

2H–C(4')); 3,37 (s, 3H, CH₃O); 2,10 (s, 3H, CH₃–C(3)). Die Intensitätsverhältnisse der Signale der (Z)- und (E)-Isomeren sind 2:7. – MS.: 130/42 (M); 115/27 (M – CH₃); 101/48; 97/64; 85/100 (M – CH₂OCH₃); 55/55; 45/97 (COOH). – C₆H₁₀O₃ (130,15).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. B. Chapleo, K. L. Svanholt, R. Martin & A. S. Dreiding, *Helv.* 59, 100 (1976).
 [2] M. Halmos & T. Mohacsi, *J. prakt. Chem.* 12, 50 (1960).
 [3] A. Löffler, F. Norris, W. Taub, K. L. Svanholt & A. S. Dreiding, *Helv.* 53, 403 (1970).
 [4] Spektrum 103 in L. F. Johnson & W. C. Jankowski, *Carbon-13NMR.-Spectra*, John Wiley & Sons, 1972.
 [5] K. Ziegler, A. Spaeth, E. Schaaf, W. Schumann & E. Winkelmann, *Liebigs Ann. Chem.* 551, 118 (1942); *L. Canonica & M. Martinolli, Gazz. chim. ital.* 83, 431 (1953).
 [6] M. Karpf & A. S. Dreiding, *Helv.* 58, 2409 (1975).

293. Zum Mechanismus der Photochemie des Benzfurazans

von Willy Heinzelmann und Paul Gilgen

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Rämistrasse 76, 8001 Zürich

(1. X. 76)

Mechanistic studies on the photochemical reactions of benzfurazan. – *Summary.*

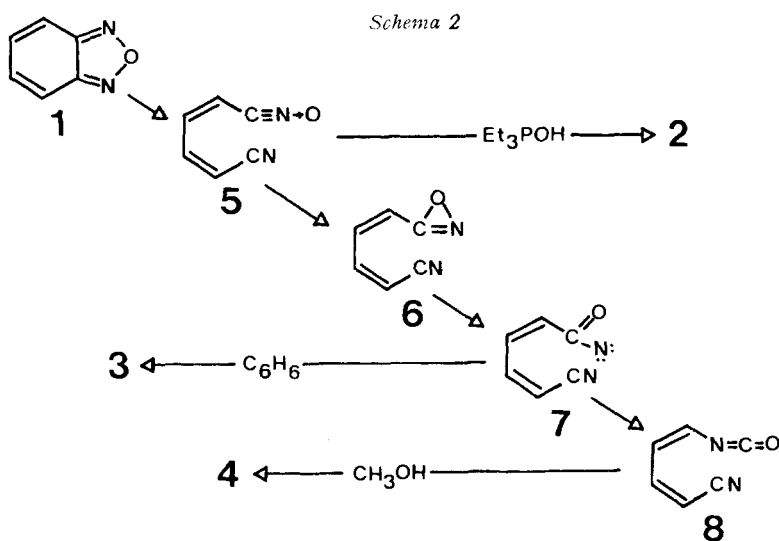
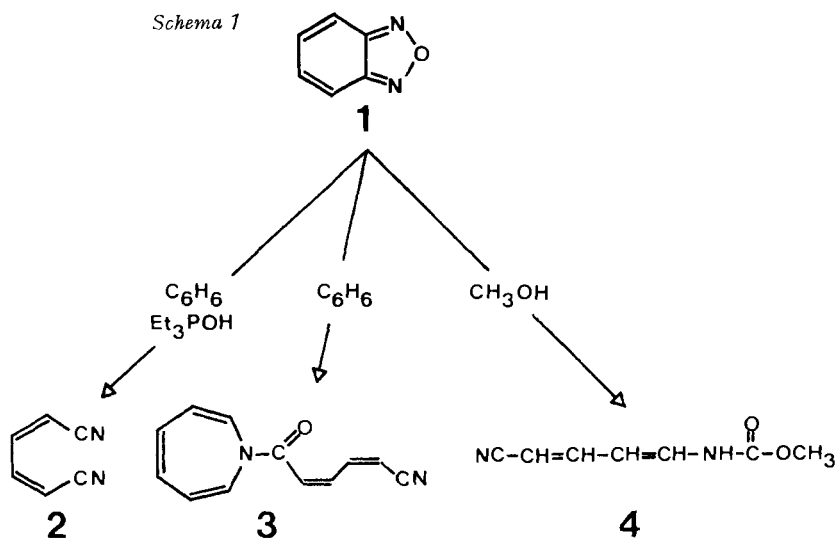
From other works it is known that irradiation of benzfurazan (**1**) in methanol gives the carbaminic-acid-ester **4**, whereas in benzene the azepinederivative **3** is obtained (*Scheme 1*). The compounds **5–8** (*Scheme 2*) have been proposed as intermediates.

In our investigations we detected and characterized by means of UV.- and IR.-spectroscopy the two species **5** and **8**. Irradiation of **1** with 350 nm light at room temperature in a strongly polar solvent (e.g. H₂O) yields exclusively **5** (Fig. 1) with a quantum yield of 0.48. In non polar solvents (e.g. hexane) **5** isomerizes in a second photochemical step to **8** (quantum yield 0.43) (Fig. 3). Thermally, **5** can be converted back to **1**. The rate constant for this reaction at room temperature is $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

The transformation **5** → **8** was also investigated at low temperature. There was no direct evidence for any intermediates of the type oxazirine (**6**) or nitrene (**7**). However, the formation of azepine **3** upon irradiation of **5** in benzene suggests as intermediate the nitrene **7** which could be converted into **8** in a fast thermal reaction (*Scheme 3*).

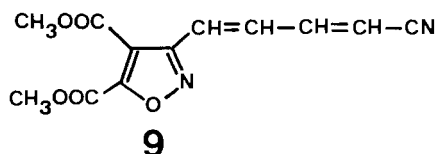
1. Einleitung. – Die präparativen Aspekte der Photochemie des Benzfurazans (**1**) sind bereits seit längerer Zeit bekannt (*Scheme 1*). So konnten Mukai & Nitta [1] nachweisen, dass die Bestrahlung einer benzolischen Lösung von **1** in Gegenwart von Triäthylphosphit (*Z,Z*)-1,4-Dicyano-buta-1,3-dien (**2**) ergibt. Schmid *et al.* [2] zeigten, dass die Art der aus **1** gebildeten Photoprodukte von der Wahl des Lösungsmittels abhängt: Bei Bestrahlung in Benzol wird in 16% präparativer Ausbeute das Azepinderivat **3** gebildet, während die Bestrahlung in Methanol in etwa gleicher Ausbeute ein Gemisch stereoisomerer N-(4-Cyano-buta-1,3-dien-1-yl)-carbaminsäuremethylester (**4**) liefert.

Aufgrund dieser Befunde wurde der in *Scheme 2* dargestellte Mechanismus für die photochemischen Umwandlungen von **1** vorgeschlagen [2]. Eine Ringöffnung soll zunächst zum 5-Cyano-penta-2,4-dien-nitriloxid (**5**) führen, welches anschliessend *via* Oxazirin **6** und Nitren **7** in 4-Cyano-buta-1,3-dien-1-yl-isocyanat (**8**) übergeht. Die Entstehung der Produkte **2**, **3** und **4** als Abfangprodukte der Zwischenstufen **5**, **7** und **8** kann mit diesem Schema zwanglos gedeutet werden.



Eine weitere Stütze dieses Mechanismus ergab sich in neuerer Zeit, indem *Yavari et al.* [3] durch Belichtung von **1** in Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADDM) als Lösungsmittel in 60% Ausbeute Isoxazole vom Typ **9** erhielten¹⁾. Diese stellen zweifellos Cycloadditionsprodukte von **5** an ADDM dar.

¹⁾ Bei von uns durchgeführten Bestrahlungen von **5** in Methylchlorid in Gegenwart äquimolarer Mengen von ADDM konnten die Isoxazole **9** nicht nachgewiesen werden. Wie unsere späteren Ergebnisse zeigen, beruht der Erfolg von *Yavari et al.* wahrscheinlich darauf, dass in reinem ADDM nur eine extrem langwellige Bestrahlung des Benzofurazans möglich ist (Eigenabsorption von ADDM). In polaren Lösungsmitteln findet aber bei langwelliger Anregung die – die Bildung von **9** konkurrierende – photochemische Weiterreaktion von **5** zu **8** nicht statt.



Abgesehen von den erwähnten Abfangreaktionen liegen jedoch bisher keine direkten Beweise für die in *Schema 2* dargestellte Sequenz von Isomerisierungen $1 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 8$ vor. Ebenso fehlen Experimente zur Frage, ob die verschiedenen Teilreaktionen photochemischer oder thermischer Natur sind. Im Rahmen unserer Arbeiten zum Mechanismus photochemischer Isomerisierungen von Benzheterocyclen [4-6] wurde daher auch das Verhalten des Benzfurazans (**1**) nochmals näher untersucht.

2. Resultate und Diskussion. - 2.1. *IR.- und UV.-spektroskopische Untersuchungen.* Die bei Raumtemperatur durchgeführte monochromatische Bestrahlung von **1** mit Licht der Wellenlänge 335 nm²⁾ ergab in stark polaren Lösungsmitteln (Acetonitril, Methanol, Wasser) ein Produkt **A** mit einem UV.-Maximum bei 287 nm³⁾ (Fig. 1). Bestrahlung in nicht oder schwach polaren Lösungsmitteln (*n*-Hexan, Isooctan, Chloroform, Trichlortrifluoräthan) dagegen lieferte ein deutlich kurzwelliger absorbierendes Produkt **B** (Maximum bei 257 nm, Fig. 2). Während **A** in reinem Methanol erzeugt wurde und in diesem Lösungsmittel bei Raumtemperatur längere Zeit stabil war, wandelte sich **B** nach Zugabe von Methanol langsam in ein neues Produkt um, dessen UV.-Spektrum mit demjenigen der Carbaminsäureester **4** übereinstimmt (breite Maxima bei 275 und 294 nm⁴⁾). Aufgrund dieser Beobachtung wurde vermutet, dass das Produkt **B** mit dem vorgeschlagenen Isocyanat **8** identisch ist, welches thermisch mit Methanol zu den Carbaminsäureestern **4** abreagieren kann.

Diese Zuordnung (**B**≡**8**) wurde durch IR.-spektroskopische Untersuchungen⁵⁾ bestätigt. Das Produkt **B** zeigt bei 2254 cm⁻¹ die typische starke Isocyanat-Absorption, während die schwächere Absorptionsbande der Nitrilgruppierung bei 2215 cm⁻¹ erscheint (Tabelle; vgl. auch Fig. 4). Nach Behandlung von **B** mit Methanol konnten anstelle der Absorption bei 2254 cm⁻¹ die bekannten [2] IR.-Banden von **4** beobachtet werden.

Das in polaren Lösungsmitteln entstehende Produkt **A** konnte nach schonendem Abdampfen des Lösungsmittels (Acetonitril) in *n*-Hexan gelöst oder auch nach Erzeugung in wässriger Lösung direkt mit Chloroform extrahiert werden. Bei erneuter Bestrahlung in diesen Lösungsmitteln wurde UV.-spektroskopisch die Umwandlung von **A** in das als Isocyanat **8** identifizierte **B** beobachtet (Fig. 3). Die Stabilität von **A** bei Raumtemperatur und die Abfangexperimente von *Yavari et al.* [3] (siehe Ein-

²⁾ Die Quantenausbeute der photochemischen Umsetzung von **1** zeigt keine Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Eine Rolle spielt diese jedoch für die sekundäre Umwandlung $5 \rightarrow 8$ (siehe später). Aus diesem Grund wurde im längstwelligen Bereich des Absorptionsspektrums von **1** eingestrahlt.

³⁾ Die UV.-Spektren wurden auf einem *Beckmann*-Spektralphotometer Modell 25 aufgenommen.

⁴⁾ Bei Bestrahlung von **1** in Methanol mit Licht der Wellenlänge < 300 nm wird direkt die Bildung der Carbaminsäureester **4** mit dem angegebenen UV.-Spektrum beobachtet. (vgl. dazu die präparative Bestrahlung von **1** in Methanol [2]).

⁵⁾ IR.-Messungen wurden auf einem *Perkin-Elmer*-Gerät Modell 177 durchgeführt.

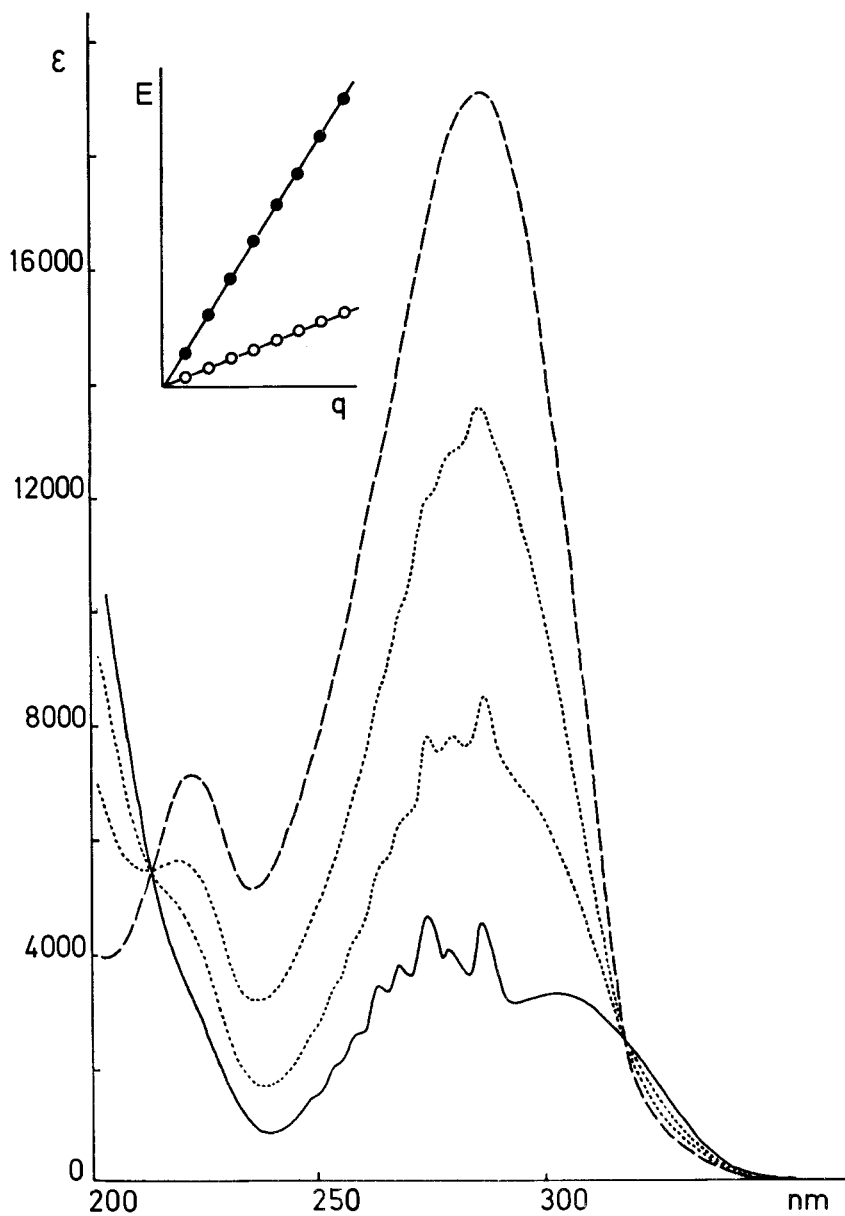


Fig. 1. Photochemische Umwandlung von Benzofurazan (**1**) in wässriger Lösung (Raumtemperatur, monochromatische Anregung bei 350 nm). — UV.-Spektrum von Benzofurazan (**1**), Nach verschiedenen Bestrahlungsdauern aufgenommene UV.-Spektren. ----- UV.-Spektrum nach vollständigem Umsatz von **1**. Dieses Spektrum entspricht > 90% Nitroxid **5**. Eingeschoben: Änderung der optischen Dichte E (bei 230 (○) bzw. 285 (●) nm) als Funktion der Zahl absorbierter Quanten q für die ersten 10% Umsatz.

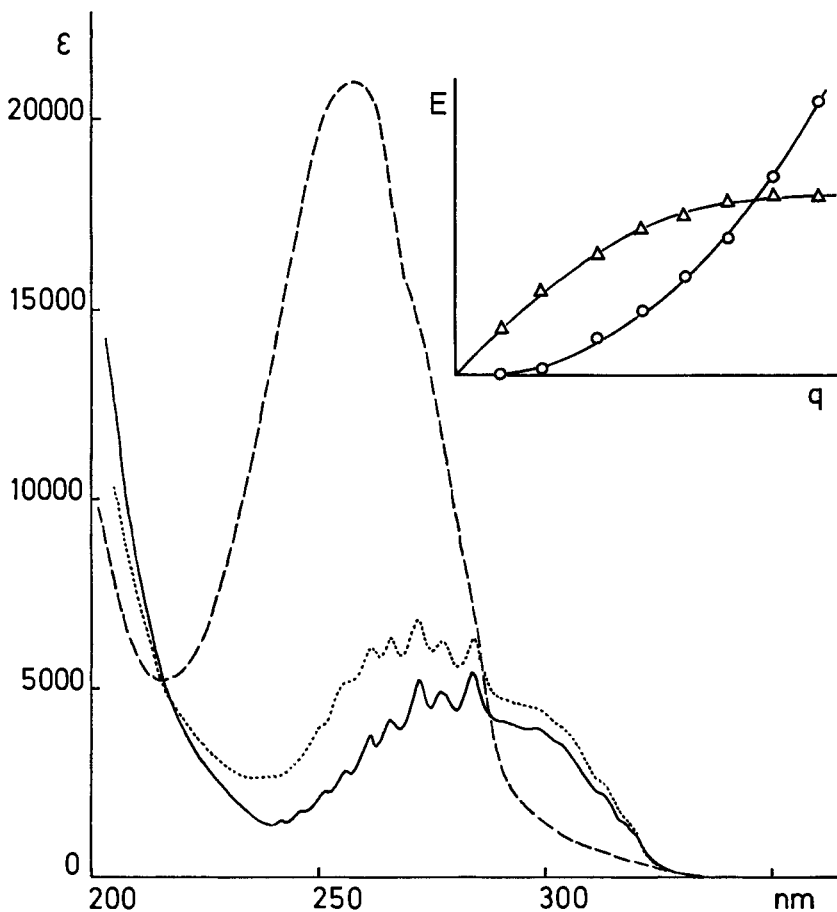
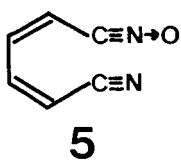
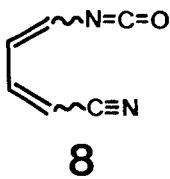


Fig. 2. Photochemische Umwandlung von Benzfuranon (**1**) in *n*-Hexan (Raumtemperatur, monochromatische Anregung bei 300 nm). — UV.-Spektrum von Benzfuranon (**1**). UV.-Spektrum nach kurzer Bestrahlungsdauer. ---- UV.-Spektrum nach vollständigem Reaktionsumsatz, entsprechend > 90% Isocyanat **8**. — · — · UV.-Spektrum nach vollständigem Reaktionsumsatz, entsprechend > 90% Isocyanat **8**. Eingeschoben: Änderung der optischen Dichte *E* als Funktion der Zahl absorbierter Quanten *q* für die ersten 5% Umsatz: Δ Messung bei 295 nm (Absorptionsmaximum des Nitriloxides **5**), \circ Messung bei 255 nm (Absorptionsmaximum des Isocyanates **8**).

leitung) liessen vermuten, dass dem Produkt **A** die Struktur des Nitriloxides **5** zukommt. Auch diese Zuordnung (**A** \equiv **5**) konnte aufgrund von IR.-Spektren bestätigt werden. Neben der Nitrilbande bei 2211 cm^{-1} zeigt **A** die für eine Nitriloxid-Partialstruktur typischen IR.-Absorptionen bei 2267 cm^{-1} und 1320 cm^{-1} [7] (Tabelle; vgl. auch Fig. 4).

Offenbar handelt es sich auch bei der in unpolaren Lösungsmitteln scheinbar direkt ablaufenden Photoreaktion von **1** zu **8** um eine Folge von zwei Photoreaktionen (**1** \rightarrow **5** \rightarrow **8**). Die Bildung von **8** zeigt eine für solche Folgereaktionen typische Induktionsperiode, und zu Beginn der Bestrahlung kann ein längerwellig absorbierendes Produkt beobachtet werden, dessen Konzentration im Verlaufe der Reaktion ein

	UV			IR
	λ_{\max}	ϵ		$\tilde{\nu}$
	(nm)	(l/Mol.cm)		(cm^{-1})
 <p>5</p>	287 222	20100 7500	H ₂ O	2267 2211 1320
 <p>8</p>	257	21000	C ₆ H ₁₂	2254 2215
<p>IR.- und UV.-spektroskopische Daten der bei der Bestrahlung von Benzfurazan (1) auftretenden Zwischenprodukte. (5 bzw. 8 wurden nicht in Substanz isoliert und charakterisiert, sondern lediglich in verdünnter Lösung genügender Reinheit dargestellt (siehe Text). Die Extinktionskoeffizienten sind daher mit einem geschätzten Fehler von 10% behaftet.)</p>				

Maximum durchläuft (Fig. 2). Auch dieses Verhalten konnte IR.-spektroskopisch verfolgt werden, wobei eine Lösung von **1** in Dimethylbutan/*n*-Pentan 8:3 direkt in einer IR.-Zelle bestrahlt wurde. In Fig. 4 ist der entscheidende Ausschnitt aus den nach verschiedenen Bestrahlungsintervallen aufgenommenen IR.-Spektren dargestellt. Man erkennt zu Beginn deutlich die Absorptionsbanden des Nitriloxides **5** (2267 und 2211 cm^{-1}) und nach kurzer Bestrahlungsdauer das Erscheinen der Absorptionsbanden des Isocyanates **8** (2254 und 2215 cm^{-1}).

Ein Vergleich der Absorptionsspektren in Fig. 1, 2 und 3 lässt eine Deutung des unterschiedlichen Reaktionsverlaufs in Lösungsmitteln verschiedener Polarität zu: In polaren Lösungsmitteln ist die Absorption von **1** gegenüber der Absorption in *n*-Hexan deutlich nach längeren Wellenlängen verschoben. Das Absorptionsspektrum von **5** dagegen ist in unpolaren Lösungsmitteln deutlich längerwellig. In polarem Medium ist daher eine Anregung von **1** mit Wellenlängen möglich, die von **5** nicht absorbiert werden, so dass unter diesen Bedingungen keine photochemische Folgereaktion **5** → **8** eintritt. In polaren Lösungsmitteln findet dagegen wegen der Über-

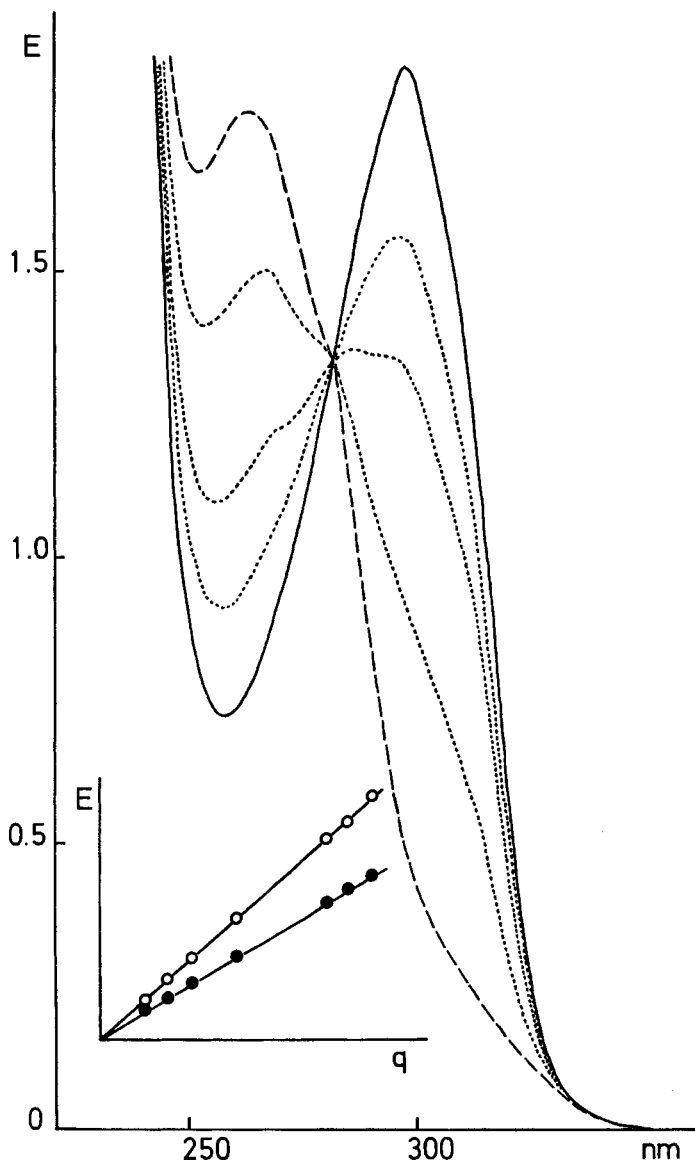


Fig. 3. Photochemische Umwandlung des Nitriloxides **5** in Chloroform (Raumtemperatur, monochromatische Anregung bei 320 nm). — UV.-Spektrum des Nitriloxides **5**. UV.-Spektren nach verschiedenen Bestrahlungsdauern. ---- UV.-Spektrum nach vollständigem Umsatz von **5** (Absorption des Isocyanates **8**). Eingeschoben: Änderung der optischen Dichte E (Abnahme bei 300 nm (○) bzw. Zunahme bei 265 nm (●)) als Funktion der Zahl absorbierter Quanten q (10% Umsatz).

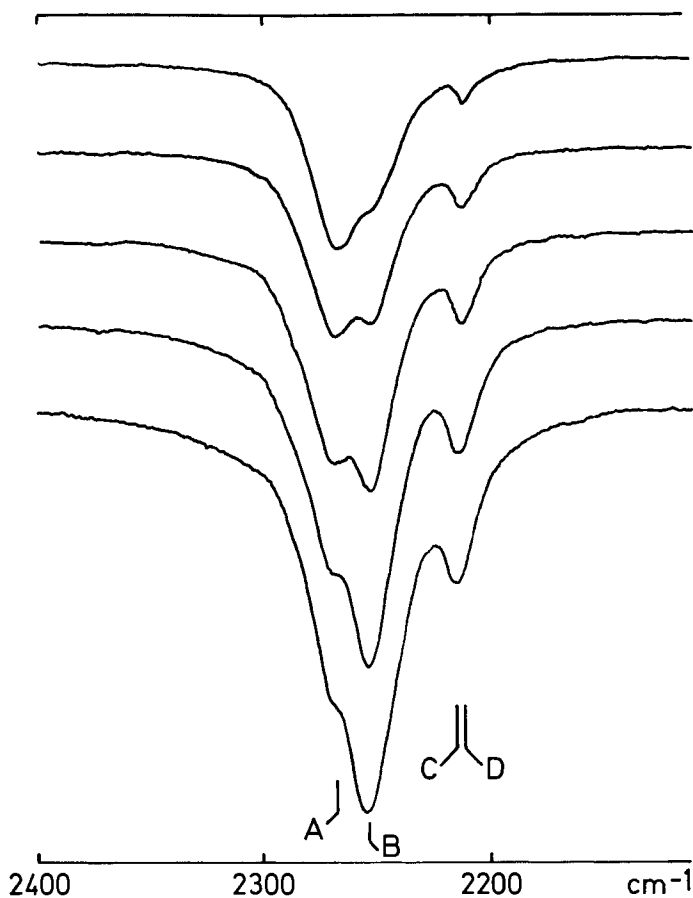


Fig. 4. Verlauf der photochemischen Umwandlung von Benzofurazan (**1**) über das Nitriloxid **5** in das Isocyanat **8** (monochromatische Bestrahlung (300 nm) bei Raumtemperatur in Dimethylbutan/*n*-Pentan): Nach verschiedenen Bestrahlungsdauern zwischen ca. 1% (ganz oben) und 5% (ganz unten) Reaktionsumsatz aufgenommene IR.-Spektren. A und D: Banden des Nitriloxides **5**; B und C: Banden des Isocyanates **8** (vgl. Tabelle).

lagerung der Absorptionsspektren von **1** und **5** schon nach geringem Umsatz die photochemische Weiterreaktion zu **8** statt.

2.2. *Quantenausbeuten.* Als geeignetstes Lösungsmittel für die Untersuchung der Umwandlung **1** → **5** erwies sich Wasser. Bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht von 350 nm wurden in diesem Lösungsmittel nach vollständigem Umsatz neben **5** lediglich etwa 5% Nebenprodukte (Folgeprodukte von **8**) gefunden. Die Quantenausbeute für die Bildung von **5** wurde unter diesen Bedingungen bei Raumtemperatur zu $0,48 \pm 0,08^6$) bestimmt.

⁶) Der relativ grosse Fehler dieser Quantenausbeuten beruht darauf, dass für die UV.-spektroskopische Bestimmung des Reaktionsumsatzes die aus den Bestrahlungsexperimenten gewonnenen Extinktionskoeffizienten verwendet werden mussten, die lediglich geschätzt werden konnten (vgl. Tabelle).

Für die Messung der Quantenausbeute mit der sich **5** in **8** umwandelt, wurde **5** in Wasser erzeugt, die Lösung mit Chloroform extrahiert und der Chloroformauszug kurzweilig weiterbestrahlt. Wie Fig. 3 zeigt, verläuft diese Umwandlung praktisch quantitativ ohne Anzeichen von Neben- oder Folgereaktionen. Die Quantenausbeute beträgt bei Raumtemperatur $0,43 \pm 0,08^6$).

2.3. *Thermische Reaktionen.* Neben den in Kapitel 2.1 erwähnten photochemischen Reaktionsschritten konnte durch einstündiges Erhitzen der wässrigen Lösung von **5** auf 85° eine praktisch quantitative⁷⁾ Rückumwandlung des Nitriloxides **5** in Benzfurazan (**1**) erzielt werden⁸⁾. Die Geschwindigkeit dieser Rückreaktion wurde UV-spektroskopisch in einer thermostatisierbaren Küvette untersucht. Eine Auswertung der im Temperaturbereich von 50 bis 90° gemessenen Werte nach *Arrhenius* lieferte eine Aktivierungsenergie von $85,3$ kJ/mol und einen Frequenzfaktor von $2,84 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

Die thermische Rückreaktion kann also bei Raumtemperatur kaum mit der photochemischen Bildung von **5** konkurrieren (die Halbwertszeit für die thermische Rückreaktion beträgt etwa 12 Std., die Bestrahlungsdauer für 50% Umsatz nur 30 Min.). Bei höherer Temperatur sollte aber diese Rückreaktion zu einer Verminderung der Quantenausbeute führen. Ein solcher Temperatureffekt wurde für die Umwandlung von **1** in **8** bei Bestrahlung in Isooctan tatsächlich festgestellt. Unter sonst identischen Bestrahlungsbedingungen wurde dabei bei 85° (Halbwertszeit für die thermische Rückreaktion etwa 85 s) nur etwa 20% des bei 25° erzielten Umsatzes erreicht. Da **8** selber unter diesen Bedingungen thermisch stabil ist, ist dieses Experiment zugleich ein weiterer Beweis für die auch in unpolaren Lösungsmitteln stattfindende Reaktionsfolge $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{5} \rightarrow \mathbf{8}$. Die photochemische Folgereaktion wird bei hohen Temperaturen durch die thermische Rückreaktion konkurriert.

Für die Zwischenstufen **6** und **7** konnten auch bei -186° keine spektroskopischen Anzeichen festgestellt werden. Raumtemperaturbestrahlung von **5** in reinem Benzol lieferte aber in Übereinstimmung mit den früher erwähnten präparativen Ergebnissen das Azepinderivat **3**, welches als Abfangprodukt eines intermediären Nitrens **7** gedeutet werden kann. Dieses müsste auch bei tiefen Temperaturen eine sehr kurze Lebensdauer aufweisen, da es in den während der Bestrahlung aufgenommenen UV.-Spektren bisher nicht nachgewiesen werden konnte. Sofern **7** tatsächlich ein Zwischenprodukt darstellt – die für die Bildung des Azepins **3** notwendige sehr hohe Benzolkonzentration (> 80 Vol.%) lässt allerdings auch eine Reaktion mit einer Molekel in angeregtem Zustand nicht ausschliessen –, muss es aus **5** in einem photochemischen Schritt gebildet werden und thermisch rasch zum Isocyanat **8** weiterreagieren. Dies geht aus dem Fehlen einer Induktionsperiode bei der photochemischen Umwandlung von **5** zu **8** (Fig. 3) hervor.

2.4. *E,Z-Isomerisierungen.* Noch nicht eindeutig geklärt ist der Zeitpunkt der in den präparativen Arbeiten beobachteten *E,Z*-Isomerisierung. Sowohl bei den

7) Eine geringe Abweichung ist auf die bereits erwähnte Tatsache zurückzuführen, dass schon bei der photochemischen Erzeugung von **5** in Wasser etwa 5% Folgeprodukte entstehen. In gesonderten Experimenten wurde gezeigt, dass **1** bei Temperaturen über 90° längere Zeit stabil ist.

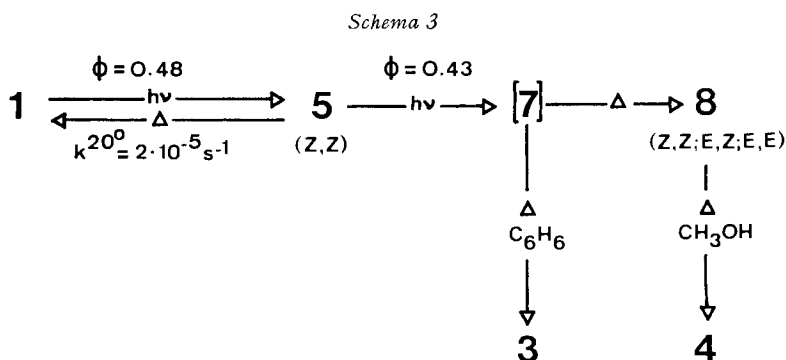
8) Wie z.B. aus Fig. 4 hervorgeht, findet keine photochemische Umwandlung von **5** in **1** statt.

Carbaminsäureestern **4** als auch bei den Abfangprodukten von **5** mit ADDM wurden Gemische von *Z,Z*- und *E,Z*-Isomeren erhalten.

Die quantitative thermische Rückreaktion von **5** in **1** setzt jedoch eine *Z,Z*-Konfiguration von **5** voraus. Diese Annahme wird auch gestützt durch das von *Mukai & Nitta* [1] beschriebene Experiment, in welchem bei Bestrahlung von **1** in Gegenwart von Triäthylphosphit vorwiegend das *Z,Z*-Dinitril **2** (94% der gesamten Ausbeute an **2**) gebildet wurde.

Auf der Isocyanat-Stufe scheint andererseits die Isomerisierung zu einem *Z,Z*/*E,Z*-Gemisch bereits abgeschlossen zu sein oder sehr schnell zu verlaufen. Von uns durchgeführte Abfangexperimente von **8** mit Methanol⁹⁾ nach verschiedener Bestrahlungsdauer ergaben gas-chromatographisch¹⁰⁾ ein innerhalb der Messfehler konstant bleibendes Isomerenverhältnis.

3. Zusammenfassung. – Das im Zusammenhang mit präparativen Arbeiten von anderen Autoren vorgeschlagene Reaktionsschema für die photochemischen Umwandlungen von Benzfurazan (**1**) (*Schema 1*) konnte durch unsere Experimente zum Teil bestätigt und in einigen Punkten ergänzt werden. Unter Berücksichtigung der präparativen und spektroskopischen Befunde kann der in *Schema 3* dargestellte Reaktionsmechanismus als gesichert gelten.



Durch sorgfältige Wahl der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Anregungswellenlänge, Temperatur) ist eine gezielte Optimierung einzelner Produktausbeuten möglich (vgl. z.B. Fussnote 1). Wegen der thermischen Rückreaktion von **5** zu **1** nimmt die Quantenausbeute der Gesamtreaktion mit steigender Temperatur stark ab. Diese Rückreaktion stellt eine intramolekulare Cycloaddition eines Nitriloxides an ein Nitril dar. Für diese Reaktion gibt es in der Literatur nur sehr wenige Beispiele, und zudem nur unter sehr speziellen Bedingungen (Katalyse, Substituenteneffekte) [9]. Normalerweise wandeln sich Nitriloxide bei Temperaturen über 110° in die ent-

⁹⁾ Wegen der thermischen Instabilität von **8** konnten die GC.-Analysen nicht direkt mit dem Isocyanat vorgenommen werden.

¹⁰⁾ Analytische Gas-Chromatogramme wurden auf einem *C. Erba*-Gaschromatograph Typ GI mit einer Glaskapillarkolonne nach *Grob* (XE-60) [8] durchgeführt.

sprechenden Isocyanate um¹¹). Im Falle des Nitriloxides **5** kann eine solche thermische Isomerisierung wahrscheinlich wegen der wesentlich rascher verlaufenden intramolekularen Cycloaddition zu **1** nicht beobachtet werden.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die grosszügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1. *Substanzen.* Benzfurazan (**1**) wurde nach [11] synthetisiert und seine Eigenschaften stimmten mit denen einer auf anderem Weg hergestellten Probe¹²) völlig überein. Als Lösungsmittel wurden *Uvasole* der Firma *Merck* verwendet.

2. *Bestimmung von Quantenausbeuten.* Die Apparatur zur monochromatischen Bestrahlung (Bandbreite 10 nm) und die zur Bestimmung von Quantenausbeuten verwendete Methode wurden an anderer Stelle ausführlich beschrieben [5]. Die Umsätze wurden UV.-spektroskopisch bestimmt.

3. *Kinetische Untersuchungen.* Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der thermischen Rückreaktion des Nitriloxides **5** in **1** wurde **5** durch monochromatische Bestrahlung von **1** in wässriger Lösung in praktisch reiner gelöster Form erzeugt. Die Kinetik der Rückreaktion wurde danach in einer thermostatisierbaren Küvette in einem Spektralphotometer (*Perkin-Elmer* Modell 356) gemessen. Dabei wurde gleichzeitig bei zwei verschiedenen Wellenlängen der zeitliche Verlauf der optischen Dichte kontinuierlich aufgezeichnet. Nach beendeter Reaktion wurde durch Vergleich der vollständigen UV.-Spektren eine mindestens 90prozentige Rückbildung von **1** nachgewiesen.

4. *Tiefstemperaturexperimente.* Für die Einrichtung zur Messung von UV.-Spektren und Durchführung photochemischer Reaktionen bei tiefen Temperaturen siehe [5].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *T. Mukai & M. Nitta*, *Chem. Commun.* 1970, 1192.
- [2] *M. Georganakis, H. J. Rosenkranz & H. Schmid*, *Helv.* 54, 819 (1971).
- [3] *J. Yavari, Sh. Esfandiari, A. J. Mostashari & P. W. W. Hunter*, *J. org. Chemistry* 40, 2880 (1975).
- [4] *W. Heinzelmann & M. Märky*, *Helv.* 56, 1852 (1973).
- [5] *W. Heinzelmann, M. Märky & P. Gilgen*, *Helv.* 59, 1512 und 1528 (1976).
- [6] *W. Heinzelmann, M. Märky & P. Gilgen*, *Helv.* 59, Man. 708 (1976).
- [7] *L. J. Bellamy*, 'Advances in Infrared Group Frequencies', *Methuen & Co.*, London 1968; *C.N.R. Rao*, 'Chemical Applications of Infrared Spectroscopy', *Academic Press*, New York 1963.
- [8] *K. Grob*, *Helv.* 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).
- [9] *Ch. Grundmann* in: *S. Patai*, 'The Chemistry of the Cyano Group', S. 791, *Interscience Publishers*, London 1970.
- [10] *J. A. Chapman, J. Crosby, C. A. Cunnings & R. A. C. Rennie*, *Chem. Commun.* 1976, 240.
- [11] *J. H. Boyer & S. E. Ellzey*, *J. org. Chemistry* 26, 4684 (1961).

¹¹) Allerdings wurden auch schon bei wesentlich höheren Temperaturen (245°) noch Abfangprodukte von Nitriloxiden nachgewiesen [10].

¹²) Wir danken Herrn *M. Georganakis*, Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, für die Überlassung einer Vergleichprobe (vgl. [2]).