

74. Zur Regioselektivität von Cycloadditionen photochemisch erzeugter Benzonitril-isopropylide

51. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾

von Ulrich Gerber²⁾, Heinz Heimgartner und Hans Schmid³⁾

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

und Willy Heinzelmann

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(29. XII. 76)

On the regioselectivity of cycloaddition reactions of photochemically generated benzonitrile-isopropylides

Summary

This paper deals with the physical and chemical differences of zwitterionic benzonitrile-isopropylides, which differ by a *p*-substituent in the phenyl ring (H, F, OCH₃; *Scheme 2*). These dipolar species (**4–6**) are produced by irradiation of the corresponding 2*H*-azirines (**1–3**; *Scheme 1*) in a 2-methylpentane glass at -185° . Their UV. spectra are reproduced in the Figure. The spectra of **4** and **5** are characterized by an 'aromatic band' at short wavelength, and a longer wavelength band at approximately 275 nm, which is considered to be characteristic of the nitrile-ylide system. The UV. spectrum of the methoxy derivative **6**, which shows a broad absorption at 260 nm, arises by an addition of the 'nitrile-ylide band' and the anisole band. The three dipolar species **4–6** do not show any significant differences in the regioselectivity of the cycloaddition with methyl α -methacrylate even though F and OCH₃ have quite different σ -constants (*Scheme 1*). The addition according to modus A is very much preferred ($B/A = 0,076$). – It seems, that the substituents F and OCH₃ do not affect the physical and chemical behaviour of the parent benzonitrile-isopropylide (**4**). All three dipolar species **4–6** react regiospecifically according to modus A with methyl trifluoroacetate (*Scheme 3*). The regioselectivity is reduced in the cycloaddition of **4** with methyl propiolate and ethyl phenylpropiolate ($B/A = 0,04$ and $0,28$, respectively). The reduced regioselectivity in the latter case may be attributed to a reduced polarity of the triple bond in the dipolarophile.

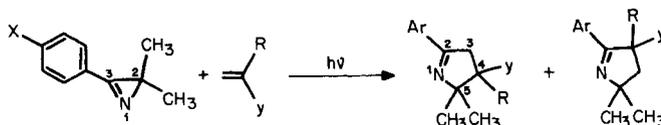
¹⁾ 50. Mitt. siehe [1]; 49. Mitt. siehe [2]; 48. Mitt. siehe [3].

²⁾ Diplomarbeit, Universität Zürich 1975.

³⁾ Verstorben am 19. XII. 1976.

Bei der Photolyse von 3-Phenyl-2-*H*-azirinen entstehen Benzonitril-methylide, die im allgemeinen mit aktivierten Olefinen, Carbonylverbindungen u.a. regio-spezifische oder zumindest regio-selektive Cycloadditionen eingehen (vgl. die zusammenfassenden Artikel [2] [4]). So gibt Benzonitril-methylid mit Acrylsäuremethylester oder Acrylonitril die 1-Pyrroline nach Modus A in regio-spezifischer Weise [5] ($B/A=0$, siehe *Schema 1*). Mit α -Methacrylsäuremethylester oder α -Methacrylonitril hingegen entsteht ein Gemisch der zwei möglichen 1-Pyrroline ($B/A=0,7$ [5]). Benzonitril-äthylid reagiert mit den angegebenen Nitrilen und Estern nur noch regio-selektiv ($B/A=0,7-0,3$) [5].

Schema 1

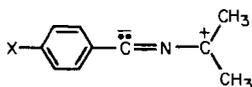


2- <i>H</i> -Azirin	X	Y	R	B/A	Lit.
1	H	CO ₂ CH ₃	H	0	[5]
	H	CO ₂ CH ₃	CH ₃	7A 0,076 ^{a)}	7B diese Arbeit
2	F	CO ₂ CH ₃	CH ₃	8A 0,076 ^{a)}	8B diese Arbeit
3	OCH ₃	CO ₂ CH ₃	CH ₃	9A 0,075 ^{a)}	9B diese Arbeit

^{a)} Mittelwert aus drei gas-chromatographischen Analysen ($\pm 0,002$).

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob die Regio-selektivität der Cycloaddition von α -Methacrylsäuremethylester an Benzonitril-isopropylide durch *p*-ständige Substituenten beeinflusst wird. Als Substituenten wurden das Fluoratom, als Elektronen-Akzeptor mit $\sigma = +0,062$, und die Methoxygruppe, als Elektronen-Donator mit $\sigma = -0,268$, gewählt⁴⁾. Falls diese Substituenten die Bindungsverhältnisse bzw. die Ladungsverteilung im Benzonitril-isopropylid beeinflussen, und falls die Regio-selektivität der Cycloaddition nicht nur von sterischen Faktoren abhängt, so sollte die zu erwartende Differenz der freien Aktivierungsenthalpien der Cycloaddition zu einer Verschiebung des B/A-Verhältnisses führen. In diesem Zusammenhang war es auch von Interesse, die UV.-Spektren des unsubstituierten und der *p*-substituierten Benzonitril-isopropylide zu vergleichen.

Schema 2



4: X = H

5: X = F

6: X = OCH₃

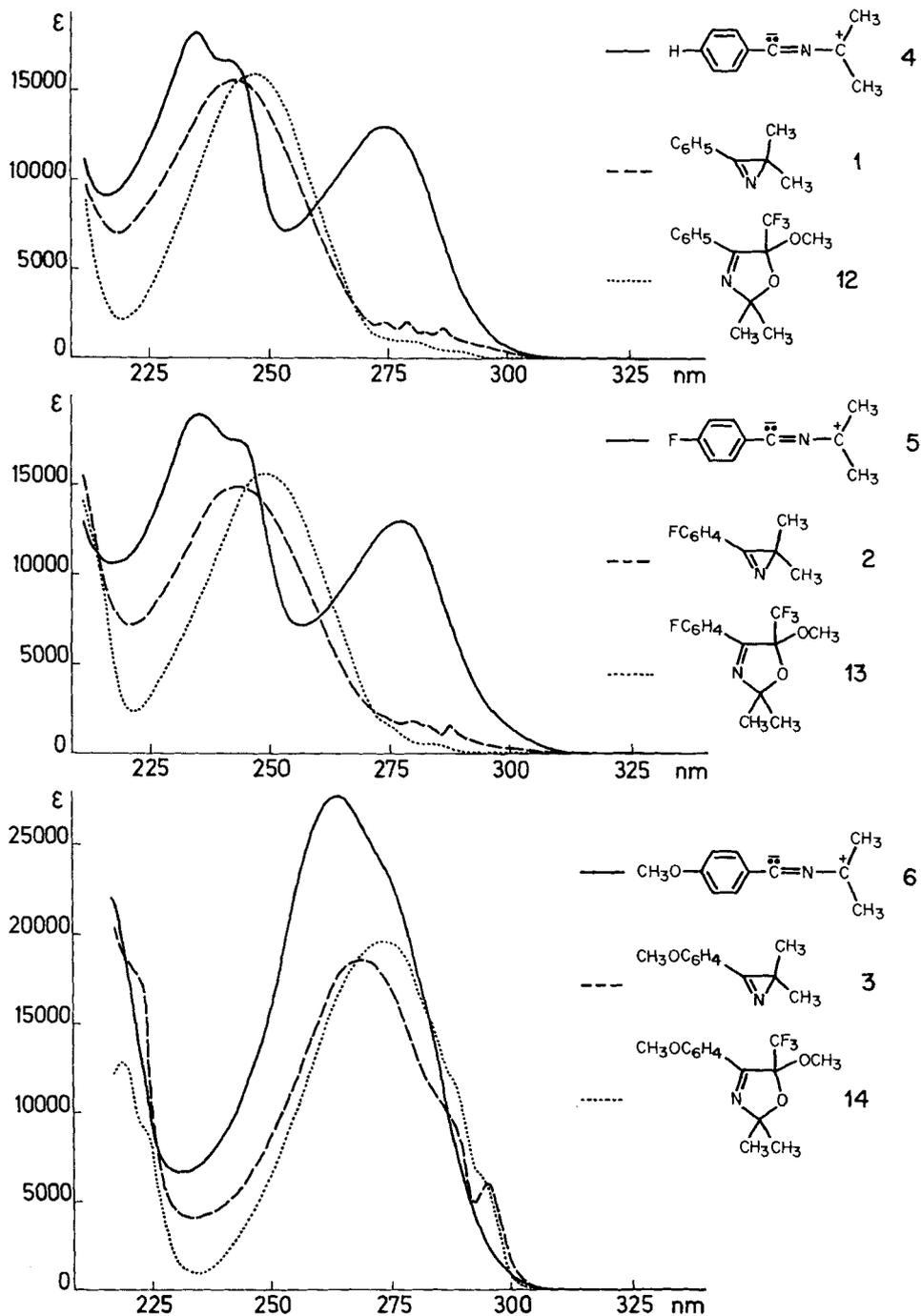
⁴⁾ Andere Substituentenkonstanten sind für F: $\sigma^o = +0,17$, $\sigma^+ = -0,073$ und $\sigma^p = +0,02$, für OCH₃: $\sigma^o = -0,12$ und $\sigma^+ = -0,778$ (alle σ -Werte stammen aus [6]).

Das unsubstituierte Benzonitril-isopropylid (**4**), sein *p*-Fluor- und sein *p*-Methoxyderivat (**5** bzw. **6**) wurden durch monochromatische Bestrahlung der entsprechenden Azirine **1** (255 nm), **2** (255 nm) und **3** (295 nm) bei -185° in 2-Methylpentan-Glas erzeugt (vgl. exper. Teil⁵). Unter diesen Bestrahlungsbedingungen wurde wegen der Reversibilität der photochemischen Ringöffnung keine quantitative Überführung der 2*H*-Azirine in die Benzonitril-isopropylide erreicht. Die UV.-Spektren der Benzonitril-isopropylide (Fig.) konnten jedoch aus den nach verschiedenen Bestrahlungsdauern aufgenommenen Spektren berechnet werden, da bei der Bestrahlung isosbestische Punkte auftreten. In der Fig. sind auch die UV.-Spektren der entsprechenden 2*H*-Azirine und der Cycloaddukte der Benzonitril-isopropylide mit Trifluoressigsäure-methylester dargestellt. Die UV.-Spektren des Benzonitril-isopropylids (**4**) und seines *p*-Fluorderivates **5** sind sehr ähnlich. Beide weisen eine unstrukturierte, symmetrische Bande bei ca. 275 nm und eine intensivere Bande mit schwacher Struktur bei ca. 235 nm auf. Das Spektrum des *p*-Methoxyderivates **6** zeigt dagegen nur eine einzige, breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 260 nm. Die Spektren der 2*H*-Azirine und der entsprechenden Δ^3 -1,3-Oxazoline (Fig.) zeigen eine starke «Aromatenbande» und eine schwache, strukturierte Absorptionsbande im Bereich von 280–300 nm. Während die kurzwellige Absorptionsbande der *p*-Methoxyverbindungen **3** und **14** erwartungsgemäss gegenüber den entsprechenden Banden der Phenyl- und *p*-Fluorphenylderivate um ca. 25 nm rotverschoben ist, ist eine solche Verschiebung bei der niedrigen, langwelligen Absorption nicht zu beobachten. Das Spektrum des *p*-Methoxybenzonitril-isopropylids (**6**) lässt sich in Analogie zu diesem Befund als eine Überlagerung einer langwelligen, in allen drei Benzonitril-isopropyliden **4–6** auftretenden Bande bei 275 nm und der um ca. 25 nm nach längeren Wellenlängen verschobenen «Aromatenbande» deuten. Tatsächlich liefert eine einfache Überlagerung der «Nitril-ylidbande» bei 276 nm und der nach 260 nm verschobenen «Aromatenbande» von **5** nicht nur die Form der Absorptionsbande von **6**, sondern auch die korrekten Extinktionskoeffizienten. Aufgrund der UV.-Spektren kann deshalb nicht auf eine spezifische Beeinflussung der Bindungsverhältnisse im Benzonitril-isopropylid durch die zwei *p*-ständigen Substituenten F und OCH₃ am Phenylkern geschlossen werden.

Bestrahlung des 2*H*-Azirins **3** in 10^{-1} M Hexanlösung bei Raumtemperatur mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe gab in mässiger Ausbeute das bicyclische Derivat **10** (Schema 3), das in üblicher Weise charakterisiert wurde. Dieser Bicyclus ist Vorläufer (vgl. [8]) des bei der Photolyse in kleiner Menge aufgefundenen 2*H*-Imidazolderivates **11** (Schema 3). *p*-Methoxybenzonitril-isopropylid (**6**) verhält sich photochemisch somit ähnlich wie das unsubstituierte Benzonitril-isopropylid (**4**, vgl. [9]) bzw. analog zum Benzonitril-benzylid (vgl. [8]).

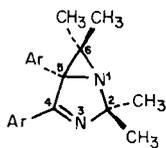
Die Cycloaddition von α -Methacrylsäuremethylester an das photochemisch erzeugte Benzonitril-isopropylid (**4**) in Benzol bei ca. 15° gab in 50% Ausbeute ein Gemisch der beiden 1-Pyrroline **7A** und **7B** (Schema 1) mit einem B/A-Verhältnis

⁵) Die Quantenausbeute für die Bildung von **4** aus **1** wurde unter den angegebenen Bedingungen zu $0,36 \pm 0,04$ bestimmt; Padwa & Wetmore [7] fanden durch Extrapolation der Quantenausbeute der Cycloaddition von **1** an Acrylsäuremethylester nach unendlich hohen Konzentrationen des Dipolarophils bei Raumtemperatur (254 nm, Pentan) ebenfalls einen Wert von 0,36.

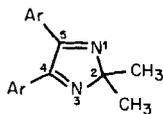


Figur. UV-Spektren der 2H-Azirine 1-3 und der entsprechenden Benzonitril-isopropylide 4-6 in 2-Methylpentan-Glas bei -185° sowie der 1,3-Oxazoline 12-14 in 2-Methylpentan bei Raumtemperatur

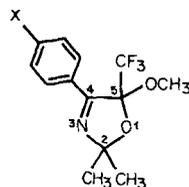
Schema 3



10 Ar = C₆H₄-OCH₃(p)



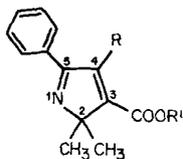
11 Ar = C₆H₄-OCH₃(p)



X = H: 12 [10]

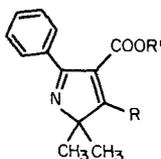
X = F: 13

X = OCH₃: 14



R = H, R' = CH₃. 15 A

R = C₆H₅, R' = C₂H₅. 16 A



15 B

16 B

von 0,076⁶⁾; die Addition ist somit nicht vollständig regiospezifisch. Analog verlief die Cycloaddition des α -Methacrylsäuremethylesters an die beiden substituierten Benzonitril-isopropylide **5** und **6**: es bildete sich in 62 bzw. 58% Ausbeute wiederum ein Gemisch der beiden möglichen 1-Pyrroline mit demselben B/A-Verhältnis (0,076 für die Fluorderivate **8** bzw. 0,075 für die Methoxyderivate **9**; *Schema 1*). Das B/A-Verhältnis von $0,076 \pm 0,002$ entspricht einer Differenz der freien Aktivierungsenthalpien der beiden Cycloadditionsmodi von 1,48 kcal/mol mit einer Fehlergrenze von höchstens $\pm 0,15$ kcal/mol.

Regiospezifisch verlaufen die Cycloadditionen der Benzonitril-isopropylide **4–6** (*Schema 3*) mit Trifluoressigsäuremethylester: es bildeten sich in Ausbeuten von 44–82% die Δ^3 -1,3-Oxazoline **12–14**⁷⁾ (*Schema 3*). Die Bestrahlung des 2*H*-Azirins **1** mit Propiolsäuremethylester verlief hingegen nur noch regioselektiv. Das in 67% Ausbeute gebildete Photoprodukt enthielt die beiden 2*H*-Pyrrole **15A** und **15B** mit einem B/A-Verhältnis von 0,04 (*Schema 3*). Noch weniger selektiv ist die Cycloaddition von Phenylpropiolsäureäthylester an Benzonitril-isopropylid (**4**). Die beiden 2*H*-Pyrrole **16A** und **16B** (*Schema 3*) entstanden in einem B/A-Verhältnis von 0,28, was einem $\Delta\Delta G^\ddagger$ von 0,72 kcal/mol entspricht.

Zusammenfassend ergibt sich, dass der Ersatz des *p*-ständigen H durch F oder OCH₃ in den Benzonitril-isopropyliden **5** und **6** auf den Grad der Regioselektivität der Cycloadditionsreaktionen, wenn überhaupt, nur einen sehr kleinen Einfluss ausübt. Da diese Substituenten die Cycloaddition sterisch nicht beeinflussen, ist zu schliessen, dass auch der polare Effekt der Substituenten ohne grossen Einfluss auf

⁶⁾ Das in kleiner Menge entstandene Cycloaddukt **7B** ist in einer früheren Arbeit offenbar übersehen worden [5].

⁷⁾ Bei der Zuordnung der ¹³C-NMR.-Signale von 5-Methoxy-5-trifluormethyl- Δ^3 -1,3-oxazolin [10] ist uns leider in Tab.3 ein Irrtum unterlaufen. Die korrigierten Werte sind in der Tabelle (s. u.) aufgeführt.

die Bindungsverhältnisse und die Konformation (vgl. [11]) der Benzonitril-isopropylide ist. Damit in Übereinstimmung steht der Befund, wonach das den Benzonitril-isopropyliden inhärente UV.-Maximum bei 275 nm weitgehend substituentenunabhängig ist.

Die wesentlich geringere Regioselektivität der Anlagerung von Phenyl-propionol-säureäthylester im Vergleich zu Propionol-säuremethylester kann z.T. wenigstens auf die verminderte Polarität der phenylsubstituierten Dreifachbindung zurückzuführen sein. Diese Annahme wird durch den Befund gestützt, wonach sowohl Acrylsäuremethylester als auch Styrol mit Benzonitril-benzylid ausschliesslich nach Modus A (vgl. *Schema 1*) zu 1-Pyrrolinen mit 4-ständiger Methoxycarbonyl- bzw. Phenylgruppe reagieren [5] [12].

Wir danken unseren spektroskopischen Abteilungen sowie der Mikroanalytischen Abteilung (Leitung *H. Frohofer*) für Spektren und Analysen und dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Experimenteller Teil

(Unter Mitarbeit von Herrn *P. Uebelhart*)

Allgemeine Bemerkungen. Vgl. [13]. Smp. auf einem *Mettler* FP-2-Gerät. UV.-Spektren in 98proz. Äthanol, Angaben von λ_{\max} in nm (ϵ); IR.-Daten in cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei 60 MHz, Angaben der chemischen Verschiebungen in ppm relativ zu TMS als internem Standard (=0 ppm); s =Singulett, d =Dublett, t =Triplet, q =Quartett und m =Multiplet; Kopplungskonstanten J in Hz. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren siehe Fussnote *) der Tabelle. Massenspektren an einem CEC-Gerät, Typ 21-110B; Angaben der Pike in m/e (%). Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Polygram-Fertigfolien (Kieselgel, Sil N-HR/UV₂₅₄, *Macherey-Nagel*) und präparative Dünnschichtchromatogramme (präp. DC.) an PSC-Fertigplatten *Merck* (Kieselgel F₂₅₄). Analytische Gas-Chromatogramme an einem *C. Erba*-Gerät des Typs Fractovap C mit einer Silar-Glaskapillare nach *Grob* [14] (14 m \times 0,35 mm). Grössere Substanzmengen wurden in einer *Fischer*-Spaltrohrkolonne, Typ MS 300 destilliert, kleinere Mengen im Kugelrohr unter Angabe der Luftbadtemperatur. Das Abdampfen der Lösungsmittel erfolgte im Rotationsverdampfer bei 15–50°/12 Torr.

Für die präp. Bestrahlungen wurde als Lösungsmittel Benzol (krist. zur Analyse, *Merck*) verwendet. Vor Beginn der Bestrahlungsversuche wurden die Lösungen $^{1/4}$ Std. mit Argon gespült. Es wurde mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe des Typs TQ-150 (*Quarzlampen-gesellschaft m.b.H.*, Hanau) bei 15° in halbzyklindrischen Quarzgefässen hinter Pyrex bestrahlt.

1. Herstellung der 2H-Azirine 2 und 3. – 1.1. 3-(4-Fluorphenyl)-2,2-dimethyl-2H-azirin (**2**). 1.1.1. 4'-Fluor-isobutyrophenon (**17**) wurde *via* eine *Friedel-Crafts*-Acylierung aus Fluorbenzol, Aluminiumchlorid und Isobuttersäure hergestellt (vgl. [15]): farbloses Öl, destilliert bei 60°/0,01 Torr. – IR. (Film): 1690 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 6,9–8,0 (m , 4 arom. H); 3,42 (m , H-C(2)); 1,15 (d , $J=6$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – MS.: 166 (M^+ , 15), 123 (100), 95 (24).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{FO}$ (166,19) Ber. C 72,27 H 6,67 F 11,43% Gef. C 72,37 H 6,72 F 12,01%

1.1.2. 4'-Fluor-isobutyrophenon-N',N'-dimethylhydrazon-methiodid (**18**). 44,5 g (0,25 mol) **17**, 30,4 g (0,5 mol) *N,N*-Dimethylhydrazin und 0,5 g Eisessig wurden zusammen mit 10 g Molekularsieb (4 Å) im Bombenrohr 24 Std. auf 120° erhitzt. Übliche Aufarbeitung lieferte 42 g (0,22 mol) 4'-Fluor-isobutyrophenon-N',N'-dimethylhydrazon als gelbliches Öl. Dieses wurde mit 60 g (0,48 mol) Methyljodid in 40 ml abs. Äthanol 8 Std. unter Rückfluss erhitzt. Der nach dem Abdampfen (40°/15 Torr) von Äthanol und Methyljodid verbleibende rotbraune Rückstand wurde in Äthanol gelöst. Nach Zugabe von Äther fiel ein feinkristalliner Festkörper aus, welcher nach dem Abnutschen aus Äthanol/Äther umkristallisiert wurde: 68 g (89%) **18** als hellgelbe Kristalle vom Smp. 108–110°. – $^1\text{H-NMR}$. (CD_3OD): 7,75–7,15 (m , 4 arom. H); 3,45 (s , $^+\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,3–2,7 (m , H-C(2)); 1,15 (d , $J=6$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

1.1.3. *Ringschluss zu 2*. 68 g (0,19 mol) **18** wurden in 400 ml 2-Propanol gelöst und in einem Vierhalskolben unter Stickstoff auf 45° erwärmt. Innert 60 Min. wurde eine Aufschlämmung von 10,3 g (0,19 mol) Natriummethylat in 300 ml 2-Propanol zugegeben. Bei gleichbleibender Temp. wurde noch 2 Std. gerührt, anschliessend auf 0° gekühlt und während 10 Min. ein kräftiger Kohlendioxidstrom durch die Lösung geleitet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Äther extrahiert. Destillation bei 66–67°/3 Torr lieferte 19 g (61%) **2** als hellgelbes Öl. – UV. (vgl. Fig.): 245,5 (14700), 284 S (1600). – IR. (Film): 1734 (C=N). – ¹H-NMR. (CCl₄): 7,9–6,9 (*m*, 4 arom. H); 1,33 (*s*, C(CH₃)₂). – MS.: 163 (*M*⁺, 38), 162 (40), 122 (100), 95 (22), 75 (20).

C₁₀H₁₀FN (163,19) Ber. C 73,59 H 6,17% Gef. C 73,55 H 6,10%

1.2. 3-(4-Methoxyphenyl)-2,2-dimethyl-2H-azirin (**3**). 1.2.1. 4'-Methoxy-isobutyrophenon (**19**). Diese Verbindung wurde nach dem Verfahren von *Suter & Weston* [16] aus 2-Propylmagnesiumbromid und Anisylchlorid hergestellt: farbloses Öl, destilliert bei 90°/0,01 Torr. – IR. (CCl₄): 1675 (C=O). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,85 und 6,85 (AA'BB', *J*_o ≈ 9, 4 arom. H); 3,79 (*s*, OCH₃); 3,41 (*m*, H–C(2)); 1,15 (*d*, *J* = 7, C(CH₃)₂). – MS.: 178 (*M*⁺, 13), 135 (100), 108 (10), 92 (10), 77 (13).

1.2.2. 4'-Methoxy-isobutyrophenon-N',N'-dimethylhydrazon-methiodid (**20**). Eine Mischung von 53,4 g (0,3 mol) **19**, 45,0 g (0,75 mol) *N,N*-Dimethylhydrazin und 5 Tropfen Eisessig wurde 96 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abpipettieren der wässrigen Phase und dem Abdampfen des überschüssigen Dimethylhydrazins erhielt man 64 g (97%) 4'-Methoxy-isobutyrophenon-N',N'-dimethylhydrazon; diese wurden mit 71 g (0,5 mol) Methyljodid und 40 ml abs. Äthanol 8 Std. unter Rückfluss erhitzt: 95 g (90,5%) **20** als hellgelbe Kristalle vom Smp. 130–132°. – ¹H-NMR. (CD₃OD): 7,75–7,15 (*m*, 4 arom. H); 3,45 (*s*, +N(CH₃)₂); 3,79 (*s*, OCH₃); 3,0 (*m*, H–C(2)); 1,15 (*d*, *J* = 7, C(CH₃)₂).

C₁₄H₂₃N₂O (362,25) Ber. C 46,41 H 6,39 N 7,73% Gef. C 46,22 H 6,38 N 7,82%

1.2.3. *Ringschluss zu 3*. 59 g (0,16 mol) **20** wurden in 300 ml abs. 2-Propanol gelöst und in einem Vierhalskolben unter Stickstoff auf 40–45° erwärmt. 9 g (0,16 mol) Natriummethylat in 250 ml 2-Propanol wurden während 1½ Std. unter Rühren zugegeben. Anschliessend wurde wie unter 1.1.3 beschrieben aufgearbeitet und bei 91,5–91,7°/0,9 Torr destilliert: 14,7 g (52%) **3** als schwach gelbes Öl. – UV. (vgl. Fig.): 269,5 (17400), 292 S (7500). – IR. (CCl₄): 1733 (C=N). – ¹H-NMR. (CCl₄): 7,65 und 6,95 (AA'BB', *J*_o ≈ 10, 4 arom. H); 3,82 (*s*, OCH₃); 1,34 (*s*, C(CH₃)₂). – MS.: 175 (*M*⁺, 14), 174 (19), 160 (10), 144 (12), 134 (35), 91 (11), 58 (25), 43 (100).

C₁₁H₁₃NO (175,23) Ber. C 75,39 H 7,47 N 7,99% Gef. C 75,43 H 7,45 N 7,95%

2. Bestrahlungsexperimente. – 2.1. 4-(4-Fluorphenyl)-5-methoxy-2,2-dimethyl-5-trifluormethyl-Δ³-1,3-oxazolin (**13**). 163 mg (1 mmol) **2** und 600 mg (5 mmol) Trifluoressigsäuremethylester wurden in 80 ml Benzol 24 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurden nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther/Äthanol 215 mg (74%) **13** als farblose Kristalle vom Smp. 83–83,5° erhalten. – UV. (vgl. Fig.): 249 (13700). – IR. (CCl₄): 1638 (C=N). – ¹H-NMR. (CCl₄): 8,2–7,95 (*m*, 2 arom. H); 7,3–6,9 (*m*, 2 arom. H); 3,33 (*s*, OCH₃); 1,62 (*s*, H₃C–C(2)); 1,55 (*s*, H₃C–C(2)). – ¹³C-NMR. (CDCl₃; vgl. Tabelle): 165,2 (*d*, ¹*J*(C, F) = 254, arom. C(4')); 158,3 (C(4)); 131,3 (*d*, ³*J*(C, F) = 9, arom. C(2'), C(6')); 126,2 (*d*, ⁴*J*(C, F) = 3, arom. C(1')); 121,4 (*q*, ¹*J*(C, F) = 288, CF₃); 115,9 (*d*, ²*J*(C, F) = 22, arom. C(3'), C(5')); 109,3 (C(2)); 109,25 (*q*, ²*J*(C, F) = 35, C(5)); 51,4 (OCH₃); 27,4 (C(CH₃)₂). – MS.: 291 (*M*⁺, 5), 260 (9), 163 (100), 122 (53), 69 (11).

C₁₃H₁₃F₄NO₂ (291,24) Ber. C 53,61 H 4,49 N 4,80% Gef. C 53,51 H 4,41 N 4,85%

2.2. 2-(4-Fluorphenyl)-4,5,5-trimethyl-1-pyrrolin-4-carbonsäure-methylester (**8A**) und 2-(4-Fluorphenyl)-3,5,5-trimethyl-1-pyrrolin-3-carbonsäure-methylester (**8B**). 165 mg (1 mmol) **2** und 1 g (10 mmol) α-Methacrylsäuremethylester in 80 ml Benzol wurden bis zum vollständigen Verschwinden von **2** bestrahlt (24 Std.). Nach üblicher Aufarbeitung mittels präp. DC. (Cyclohexan/Aceton 3:1) wurden in einer Gesamtausbeute von 59% die Isomeren **8A** und **8B** erhalten. Das vor der Aufarbeitung gas-chromatographisch bestimmte **8B/8A**-Verhältnis betrug 0,076. **8A**: UV.: 245 (15400). – IR. (CCl₄): 1730 (Ester), 1624 (C=N). – ¹H-NMR. (CCl₄): 7,70 und 6,96 (2*m*, je 2 arom. H); 3,60 (*s*, OCH₃); 3,63 und 2,56 (AB, *J* = 17, 2H–C(3)); 1,30, 1,10 und 0,93 (3*s*, C(CH₃)₂ und H₃C–C(4)). – MS.: 263 (*M*⁺, 56), 204 (20), 163 (100), 122 (38).

C₁₅H₁₈FNO₂ Ber. C 68,42 H 6,89 N 5,31 F 7,21%
(263,31) Gef. „ 68,22 „ 6,80 „ 5,44 „ 7,34%

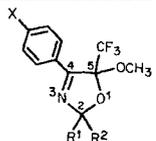
8B: UV.: 242 (14300). – IR. (CCl₄): 1730 (Ester), 1631 (C=N). – ¹H-NMR. (CCl₄): 7,70 und 6,96 (2*m*, je 2 arom. H); 3,63 (*s*, OCH₃); 2,33 und 1,76 (*AB*, *J* = 11, 2H-C(4)); 1,46 und 1,30 (2*s* im Verhältnis 1:2, C(CH₃)₂ und H₃C-C(3)). – MS.: 263 (*M*⁺, 13), 163 (47), 142 (100), 122 (34).

C₁₅H₁₈FNO₂ Ber. C 68,42 H 6,89 N 5,31 F 7,21%
(263,31) Gef. „ 68,24 „ 6,94 „ 5,47 „ 7,11%

2.3. 5-Methoxy-4-(4-methoxyphenyl)-2,2-dimethyl-5-trifluormethyl-Δ³-I,3-oxazolin (**14**). 175 mg (1 mmol) **3** und 614 mg (4,8 mmol) Trifluoressigsäuremethylester wurden in 80 ml Benzol 24 Std. bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung wurden nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther/Äthanol 134 mg (44%) **14** als farblose, bei 114–115° schmelzende Kristalle erhalten. – UV. (vgl. Fig.): 276,5 (18800). – IR. (CCl₄): 1630 (C=N). – ¹H-NMR. (CCl₄): 7,90 und 6,83 (*AA'BB'*, *J*_o ≈ 10, 4 arom. H); 3,86 und 3,35 (2*s*, 2OCH₃); 1,63 und 1,55 (2*s*, C(CH₃)₂). – ¹³C-NMR. (CDCl₃; vgl. Tabelle): 162,7 (aromat. C(4')); 158,5 (C(4)); 130,8 (aromat. C(2'), C(6')); 122,5 (aromat. C(1')); 121,5 (*q*, ¹*J*(C,F) = 288, CF₃); 114,1 (aromat. C(3'), C(5')); 109,4 (*q*, ²*J*(C,F) = 33, C(5)); 108,9 (C(2)); 55,4 (aromat. OCH₃); 51,3 (OCH₃); 27,5 (C(CH₃)₂). – MS.: 303 (*M*⁺, 26), 272 (10), 219 (9), 175 (100), 134 (31).

C₁₄H₁₆F₃NO₃ (303,28) Ber. C 55,44 H 5,31 N 4,61% Gef. C 55,49 H 5,09 N 4,85%

Tabelle. ¹³C-NMR.-Signale^{a)} von C(5) und CF₃ von 5-Methoxy-5-trifluormethyl-Δ³-I,3-oxazolin^{b)}



q von C(5) (²*J*(C,F)) *q* von CF₃ (¹*J*(C,F))

12 X=H, R ¹ =R ² =CH ₃	109,5 (34)	121,6 (288)
13 X=F, R ¹ =R ² =CH ₃	109,3 (35)	121,4 (288)
14 X=OCH ₃ , R ¹ =R ² =CH ₃	109,4 (33)	121,5 (288)
X=R ¹ =H, R ² =CH ₃ (<i>cis</i>)	109,1 (34)	121,3 (287)
(<i>trans</i>)	109,7 (34)	121,8 (288)
X=R ¹ =H, R ² =Ph (<i>cis</i>)	109,7 (35)	122,3 (288)
(<i>trans</i>)	109,5 (35)	121,4 (287)
X=R ¹ =R ² =H	109,1 (34)	121,6 (287)

a) ¹³C-NMR.-Spektren bei 25,2 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen der protonenkoppelten Signale in ppm bezogen auf internes TMS (= 0 ppm); Kopplungskonstanten *J*(CF) in Hz; *s*=Singulett, *d*=Dublett und *q*=Quartett.

b) Vgl. Fussnote 7.

2.4. 2-(4-Methoxyphenyl)-4,5,5-trimethyl-1-pyrrolin-4-carbonsäure-methylester (**9A**) und 2-(4-Methoxyphenyl)-3,5,5-trimethyl-1-pyrrolin-3-carbonsäure-methylester (**9B**). 175 mg (1 mmol) **3** und 1 g (10 mmol) α-Methacrylsäuremethylester in 80 ml Benzol wurden bis zum vollständigen Verschwinden des Azirins (8 Std.) bestrahlt und mittels präp. DC. (Cyclohexan/Aceton 3:1) die Komponenten **9A** und **9B** aufgetrennt. Die Gesamtausbeute betrug 62%. Die gas-chromatographische Verfolgung der Bestrahlung ergab zu jedem Zeitpunkt ein **9B/9A**-Verhältnis von 0,075. **9A**: UV.: 266 (19100). – IR. (Film): 1730 (Ester), 1610 br. (C=N, Aromat). – ¹H-NMR. (CCl₄): 7,73 und 6,68 (*AA'BB'*, *J*_o ≈ 9, 4 arom. H); 3,80 und 3,70 (2*s*, 2OCH₃); 3,66 und 2,63 (*AB*, *J* = 16, 2H-C(3)); 1,40, 1,20 und 1,03 (3*s*, C(CH₃)₂ und H₃C-C(4)). – MS.: 275 (*M*⁺, 48), 216 (22), 175 (100), 134 (41).

C₁₆H₂₁NO₃ (275,34) Ber. C 69,79 H 7,68 N 5,08% Gef. C 69,71 H 7,60 N 5,18%

9B: UV.: 265 (19200). – IR. (Film): 1730 (Ester), 1620 (C=N). – ¹H-NMR. (CCl₄): 7,80 und 6,70 (*AA'BB'*, *J*_o ≈ 9, 4 arom. H); 3,83 und 3,72 (2*s*, 2OCH₃); 2,33 und 1,87 (*AB*, *J* = 13, 2H-C(4)); 1,46 und 1,33 (2*s* im Verhältnis 1:2, C(CH₃)₂ und H₃C-C(3)). – MS.: 275 (*M*⁺, 20), 216 (21), 175 (60), 134 (42).

C₁₆H₂₁NO₃ (275,34) Ber. C 69,79 H 7,68 N 5,08% Gef. C 69,70 H 7,73 N 5,11%

2.5. 2-Phenyl-4,5,5-trimethyl-1-pyrrolin-4-carbonsäure-methylester (7A) und 2-Phenyl-3,5,5-trimethyl-1-pyrrolin-3-carbonsäure-methylester (7B). 145 mg (1 mmol) **1** und 1 g (10 mmol) α -Methacrylsäuremethylester in 80 ml Benzol wurden wie unter 2.3 beschrieben bestrahlt (24 Std.) und aufgearbeitet. Das Verhältnis der beiden Isomeren **7B/7A** betrug 0,076 (GC.). 7A: UV.: 243 (17400). – IR. (Film): 1735 (Ester), 1638 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 7,9–7,2 (*m*, 5 arom. H); 3,66 (*s*, OCH_3); 3,70 und 2,65 (*AB*, $J=16$, 2H–C(3)); 1,40, 1,20 und 1,03 (3*s*, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$). – MS.: 245 (M^+ , 39), 186 (22), 145 (100), 104 (51).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (245,32) Ber. C 73,44 H 7,80 N 5,70% Gef. C 73,48 H 7,84 N 5,68%

7B: UV.: 242 (15400). – IR. (Film): 1735 (Ester), 1640 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 7,75–7,15 (*m*, 5 arom. H); 3,66 (*s*, OCH_3); 2,30 und 1,76 (*AB*, $J=13$, 2H–C(4)); 1,48, 1,33 und 1,30 (3*s*, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$). – MS.: 245 (M^+ , 33), 186 (22), 145 (100), 142 (69), 104 (52), 83 (13), 73 (20).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (245,32) Ber. C 73,44 H 7,80 N 5,70% Gef. C 73,39 H 7,81 N 5,67%

2.6. 2,2-Dimethyl-5-phenyl-2H-pyrrol-3-carbonsäure-methylester (**15A**) und 2,2-Dimethyl-5-phenyl-2H-pyrrol-4-carbonsäure-methylester (**15B**). 290 mg (2 mmol) **1** und 168 mg (2 mmol) Propiolsäuremethylester wurden in 80 ml Benzol 2 Std. bestrahlt. Nach Abdampfen des Benzols und Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Essigester 9:1) isolierte man 260 mg (56,7%) **15A** und 10 mg (2,2%) **15B**. **15A**: Destillation bei $80\text{--}100^\circ/10^{-2}$ Torr. – IR. (CCl_4): 1722 (Ester), 1618 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 8,05–7,7 (*m*, 2 arom. H); 7,5–7,15 (*m* mit *s* bei 7,29, 3 arom. H und H–C(4)); 3,80 (*s*, OCH_3); 1,32 (*s*, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – MS.: 229 (M^+ , 100), 214 (52), 198 (28), 182 (12), 170 (41), 145 (6), 128 (11), 104 (26), 77 (22).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (229,27) Ber. C 73,34 H 6,59 N 6,10% Gef. C 73,08 H 6,84 N 6,10%

15B: Destillation bei $70\text{--}80^\circ/10^{-2}$ Torr. – IR. (CCl_4): 1738 (Ester), 1621 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 7,90 (*s*, H–C(3)); 7,8–7,5 (*m*, 2 arom. H); 7,5–7,15 (*m*, 3 arom. H); 3,72 (*s*, OCH_3); 1,40 (*s*, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – MS.: 229 (M^+ , 100), 214 (65), 198 (85), 184 (29), 170 (88), 149 (37), 145 (34), 128 (38), 104 (63), 83 (54), 77 (49).

2.7. 2,2-Dimethyl-4,5-diphenyl-2H-pyrrol-3-carbonsäure-äthylester (**16A**) und 2,2-Dimethyl-3,5-diphenyl-2H-pyrrol-4-carbonsäure-äthylester (**16B**). 174 mg (1,2 mmol) **1** und 174 mg (1 mmol) Phenylpropionsäureäthylester in 40 ml Benzol wurden 8 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Benzols und präp. DC. (Pentan/Äther 4:1) wurden 110, 7 mg Phenylpropionsäureäthylester zurückisoliert. Die beiden Produkte mit $R_f=0,18$ (**16A**) und 0,11 (**16B**) wurden aus Pentan umkristallisiert. Das gas-chromatographisch bestimmte Verhältnis **16B/16A** betrug 0,28. **16A**: Ausbeute 41 mg (35,4% bez. auf umgesetzten Ester), Smp. $102,3\text{--}103,3^\circ$. – UV.: 295 S (3600), 255 S (9250), 223 (16000). – IR. (CCl_4): 1710 (Ester), 1629 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 7,4–6,95 (*m*, 10 arom. H); 3,99 (*q*, $J=7$, OCH_2CH_3); 1,54 (*s*, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 0,97 (*t*, $J=7$, OCH_2CH_3). – MS.: 319 (M^+ , 100), 290 (12), 274 (17), 146 (68), 187 (14), 143 (36), 129 (24), 128 (26), 104 (21).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$ (319,39) Ber. C 78,97 H 6,63 N 4,39% Gef. C 78,71 H 6,72 N 4,34%

16B: Ausbeute 14,5 mg (12,5% bez. auf umgesetzten Ester), Smp. $101\text{--}103^\circ$. – UV.: 287 S (4750), 245 S (12700), 222 (15300). – IR. (CCl_4): 1727 (Ester), 1631 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 7,8–7,6 (*m*, 2 arom. H); 7,45–7,1 (*m*, 8 arom. H); 3,97 (*q*, $J=7$, OCH_2CH_3); 1,40 (*s*, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 0,91 (*t*, $J=7$, OCH_2CH_3). – MS.: 319 (M^+ , 45), 290 (8), 274 (11), 246 (100), 189 (12), 145 (9), 128 (11), 104 (38).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$ (319,39) Ber. C 78,97 H 6,63 N 4,39% Gef. C 78,74 H 6,73 N 4,21%

2.8. Bestrahlung von 3-(4-Methoxyphenyl)-2,2-dimethyl-2H-azirin (**3**) in Hexan. 261,3 mg (1,49 mmol) **3** in 14 ml Hexan ($c=1,06 \cdot 10^{-1}\text{M}$) wurden mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (Quarz) unter Stickstoffatmosphäre 8 Std. bestrahlt. Nach dieser Zeit konnte immer noch Ausgangsmaterial nachgewiesen werden (GC.). Chromatographie an Kieselgel mit Äther/Pentan 4:1 lieferte zwei Produkte **10** und **11**, die bei $190^\circ/10^{-2}$ Torr bzw. $180^\circ/10^{-3}$ Torr destilliert wurden⁸⁾. 4,5-Bis(4-

⁸⁾ Bestrahlung von **3** in sehr verdünnter, nicht entgaster Hexan-Lösung ($c=5,7 \cdot 10^{-5}\text{M}$) lieferte als Hauptprodukt (ca. 35% Ausbeute) 4-(4-Methoxyphenyl)-2,2-dimethyl- Δ^3 -1,3-oxazolin-5-on. – UV.: 302 nm (13900). – IR. (CHCl_3): 1768 (C=O, Δ^3 -1,3-Oxazolin-5-on [17]), 1610 (C=N, Aromat). – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 8,55–8,2 und 7,15–6,9 ($AA'BB'$, 4 arom. H); 3,93 (*s*, OCH_3); 1,67 (*s*, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$). – MS.: 219 (M^+ , 82), 175 (88), 134 (94), 133 (57), 99 (100), 69 (88).

methoxyphenyl)-2,2,6,6-tetramethyl-1,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-3-en (**10**): 62,2 mg (23,8%). – IR. (CCl₄): 1614 (C=N, Aromat). – ¹H-NMR. (CCl₄): 7,6–7,35 (*d*-artiges *m*, *J* ≈ 8,5, 2 aromat.H); 7,35–7,1 (*d*-artiges *m*, *J* ≈ 8,5, 2 aromat.H); 6,8–6,5 (*d*-artiges *m*, *J* ≈ 8,5, 4 aromat.H); 3,66 und 3,64 (2*s*, 2OCH₃); 1,56, 1,48, 1,35 und 1,18 (4*s*, 2C(CH₃)₂). – MS.: 350 (*M*⁺, 71), 335 (100), 294 (10), 217 (12), 202 (11), 175 (25), 134 (31), 133 (12).

C₂₂H₂₆N₂O₂ (350,44) Ber. C 75,40 H 7,48 N 7,99% Gef. C 75,40 H 7,50 N 8,25%

4,5-Bis(4-methoxyphenyl)-2,2-dimethyl-2H-imidazol (**11**): 21,8 mg (9,5%). – UV.: 307 S (7050), 294 S (9350), 285 S (11260), 275 (12340). – IR. (CCl₄): 1612 (C=N, Aromat). – ¹H-NMR. (CCl₄): 7,6–7,3 (*m*, 4 aromat.H); 6,9–6,5 (*m*, 4 aromat.H); 3,75 und 3,67 (2*s*, 2OCH₃); 1,50 (*s*, C(CH₃)₂). – MS.: 308 (*M*⁺, 10), 175 (100), 134 (23), 133 (14).

C₁₉H₂₀N₂O₂ (308,40) Ber. C 74,00 H 6,53 N 9,07% Gef. C 73,86 H 6,67 N 8,75%

3. Tieftemperaturexperimente. – Zur Erzeugung der Benzonitril-isopropylide **4–6** wurden ca. $5 \cdot 10^{-5}$ M Lösungen der entsprechenden 2H-Azirine **1–3** in 2-Methylpentan-Glas bei –185° monochromatisch (Bandbreite 10 nm) bestrahlt. Als Lichtquelle diente eine Xenon-Hochdrucklampe (*Osram XBO* 1600 W) in Verbindung mit einem lichtstarken Monochromator (Quantenfluss bei 255 nm $5 \cdot 10^{15}$ Quanten/s.nm). Die Bestrahlungen erfolgten in einem mit vier *Suprasil*fenstern versehenen Quarz-*Dewar*gefäss, das in verschiedenen Spektralphotometern eingesetzt werden kann. Es war mit einer Regelheizung ausgestattet und mit kaltem Stickstoffgas oder direkt mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Als Probengefäss diente eine Fluoreszenzküvette mit speziell langem, aus dem *Dewar*gefäss herausragenden Einfüllstutzen, welcher ein Auswechseln der Proben auch bei tiefer Temp. erlaubte.

Bei –185° sind die Benzonitril-isopropylide praktisch stabil, so dass die Bestrahlung in regelmässigen Intervallen unterbrochen und die UV.-Spektren der Lösungen bei dieser Temp. aufgenommen werden konnten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Hayakawa, H. Schmid & Gy. Frater, *Helv.* 60, 561 (1977).
- [2] P. Gilgen, H. Heimgartner, H. Schmid & H.-J. Hansen, *Heterocycles* 6, 143 (1977).
- [3] U. Widmer, N. Gakis, B. Arnet, H. Heimgartner & H. Schmid, *Chimia* 30, 453 (1976).
- [4] A. Padwa, *Accounts chem. Res.* 9, 371 (1976).
- [5] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, jr., *J. Amer. chem. Soc.* 95, 1945 (1973).
- [6] L. P. Hammett, «Physikalische Organische Chemie», Verlag Chemie, Weinheim 1973; vgl. auch C. D. Johnson, 'The Hammett Equation', University Press, Cambridge 1973.
- [7] A. Padwa & S. I. Wetmore, jr., *J. Amer. chem. Soc.* 96, 2414 (1974).
- [8] N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 55, 748 (1972); A. Orahovats, H. Heimgartner, H. Schmid & W. Heinzelmann, *Helv.* 58, 2662 (1975); vgl. A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, jr., *J. Amer. chem. Soc.* 95, 1954 (1973).
- [9] B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. von Philipsborn & H. Schmid, *Helv.* 55, 916 (1972); A. Padwa, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, jr., *J. org. Chemistry* 38, 1333 (1973).
- [10] P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber, P. Uebelhart, H. Schmid, P. Schönholzer & W. E. Oberhäsli, *Helv.* 58, 1739 (1975).
- [11] L. Salem, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 3486 (1974); P. Caramella & K. N. Houk, *ibid.* 98, 6397 (1976); M. J. S. Dewar & I. J. Turchi, Privatmitteilung.
- [12] A. Padwa, A. Dean & J. Smolanoff, *Tetrahedron Letters* 1972, 4087
- [13] P. Claus, P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, B. Jackson & H. Schmid, *Helv.* 57, 2173 (1974).
- [14] K. Grob, *Helv.* 48, 1362 (1965); *idem*, *ibid.* 51, 718 (1968).
- [15] *Organikum*, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970, S. 354.
- [16] C. M. Suter & A. W. Weston, *J. Amer. chem. Soc.* 61, 234 (1939).
- [17] N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid & W. E. Oberhäsli, *Helv.* 59, 2149 (1976).