

148. Zum photochemischen Verhalten von Sydnonen und 1,3,4-Oxadiazolin-2-onen

56. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾

von Michael Märky²⁾, Hansruedi Meier³⁾, Alfred Wunderli⁴⁾, Heinz Heimgartner und Hans Schmid †

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

und Hans-Jürgen Hansen

Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg, Pérolles,
CH-1705 Fribourg

(21.III.78)

On the Photochemistry of Sydnones and 1,3,4-Oxadiazolin-2-ones

Summary

The photochemical behaviour of several 3,4-disubstituted sydnones (*cf. Scheme 5*) in dioxane solution was investigated. The pure sydnones give, as was already reported [2-6], 2,4,5-trisubstituted 1,2,3-triazoles **2** (*cf. Scheme 1*) in 25-30% yield. In the presence of dipolarophiles (*cf. Scheme 1*) pyrazole derivatives **3** or **4** are formed which can be taken as a proof for the formation of nitril-imines **5** as primary products in sydnone photochemistry. Since irradiation of 2-[¹⁵N]-3,4-diphenylsydnone (2-[¹⁵N]-**15**) in dioxane leads to the formation of 1,3-[¹⁵N]-2,4,5-triphenyl-1,2,3-triazole (1,3-[¹⁵N]-**22**; *cf. Scheme 10*), nitril-imine formation must be induced by the creation of a bond between N(2) and C(4) in the excited sydnones (*cf. Scheme 22*). The irradiation of sydnones in dioxane solution in the presence of carboxylic acids yields *N'*-acylhydrazides in 50-70% (*cf. Scheme 14*), the formation of which can be explained by addition of the acids to the nitril-imines and rearrangement of the primarily formed anhydride monohydrazones (*Scheme 15*). By analogy, the formation of 1-benzoyl-2-(*t*-butyl)-4-phenyl-1,2-diazetid-3-one (**14**; *Scheme 4*) during the photolysis of 3-(*t*-butyl)-4-phenylsydnone (**12**) in benzene

¹⁾ 55. Mitt. siehe [1].

²⁾ Teil der Dissertation von M.M., Universität Zürich 1971; gegenwärtige Adresse: Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel.

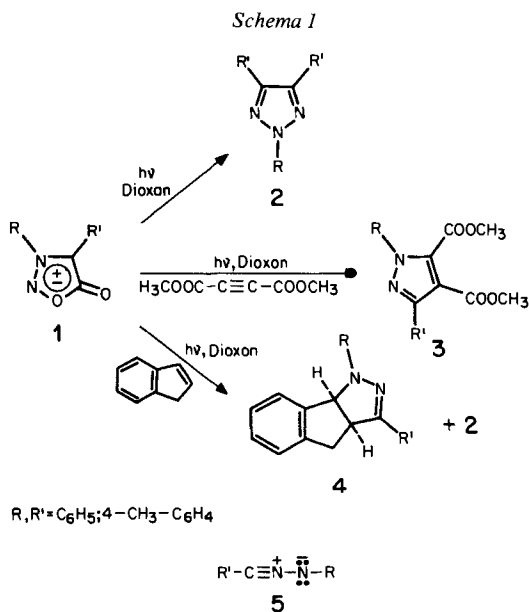
³⁾ Teil der geplanten Dissertation von H.M., Universität Zürich.

⁴⁾ Teil der Dissertation von A.W., Universität Zürich 1973; gegenwärtige Adresse: Stauffer Chemical SA, CH-1227 Carouge (GE).

solution (*cf.* [5b]) may also be explained: Sydnone **12** undergoes two different photoreactions leading by loss of carbon dioxide to the corresponding nitril-imine **5** ($R = t\text{-C}_4\text{H}_9$, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$) and by loss of isobutylene to a 1,2,3-oxadiazolin-5-one of type **48** or **49** which isomerizes to yield diazophenylacetic acid (**51**; *cf.* Scheme 17). Reaction of both products (**5** and **51**) results in the formation of the *N'*-acylhydrazide **52** (Scheme 18) which may cyclize after loss of nitrogen to yield the diazetidone **14** in a carbene type reaction. The triazoles **2** are formed photochemically from the corresponding 1,2-bisazo-ethylenes **64** (Scheme 26) which arise from a direct 'head-to-head' dimerization of the nitril-imines **5**. This type of reaction seems to be common to all nitrilium betaines (Schema 30).

The photolysis of the 2,4-disubstituted 1,3,4-oxadiazolines **76** does not lead to nitril-imines **5** (*cf.* [11]). On the contrary, loss of carbon monoxide induces the formation of azoketones **77** (*cf.* Scheme 31), which may be photo-reduced to yield hydrazides or may undergo cleavage of the *N*,acyl bond to form derivatives of 1,2-diketones (*cf.* Scheme 32).

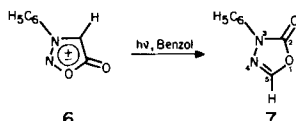
1. Einleitung. - In einer vorläufigen Mitteilung [2] (vgl. auch [3]) berichteten wir, dass 3,4-Diarylsydnone **1** bei der Bestrahlung mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrexglas 2,4,5-Triaryl-1,2,3-triazole **2** ergeben. Bei der Photolyse von **1** in Gegenwart von Dipolarophilen wie Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Inden wurden dagegen - neben geringen Mengen der 1,2,3-Triazole **2** - die Pyrazole **3** bzw. die Pyrazoline **4** (Schema 1) erhalten. Die Verbindungen **3** und **4** stellen Cycloaddukte der aus **1** photochemisch entstehenden Nitril-imine **5** und des Acetylenesters bzw. des Indens dar.



Gleichzeitig war auch von anderen Arbeitsgruppen die Bildung von 1,2,3-Triazolen des Typs **2** und von Cycloaddukten des Typs **3** bzw. **4** bei der Photolyse von 3,4-disubstituierten Sydnonen mitgeteilt worden [4-6].

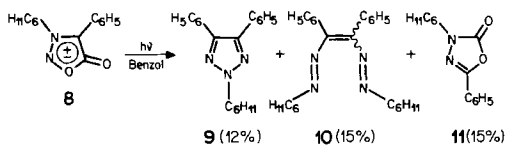
Schon früher hatten *Krauch et al.* [7] bei der Bestrahlung von 3-Phenylsydnon (**6**≡**1**, R=C₆H₅, R'=H) in Benzol 3-Phenyl-1,3,4-oxadiazolin-2-on (**7**) erhalten, dessen Ausbeute in Gegenwart von Kohlendioxid stark anstieg. Als Zwischenprodukt wurde das Nitril-imin **5** mit R=C₆H₅, R'=H postuliert, wengleich in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Inden keine Cycloaddukte **3** bzw. **4** (R=C₆H₅, R'=H) isoliert worden waren [7] (*Schema 2*).

Schema 2

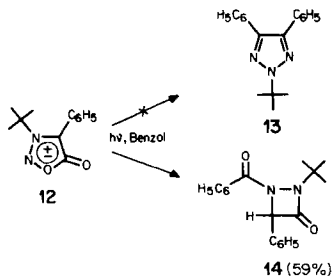


Von der japanischen Arbeitsgruppe [5b] wurde bei der Photolyse von 3-Cyclohexyl-4-phenylsydnon (**8**≡**1**, R=C₆H₁₁, R'=C₆H₅) neben dem erwarteten 1,2,3-Triazol **9** in vergleichbaren Mengen auch noch 1,2-Bis(cyclohexylazo)-1,2-diphenyläthylen (**10**)⁵⁾ und 3-Cyclohexyl-5-phenyl-1,3,4-oxadiazolin-2-on (**11**) beobachtet (*Schema 3*). Verbindung **11** entspricht dabei dem schon von *Krauch et al.* [7] bei der Photolyse von **6** beobachteten Oxadiazolinon **7**. Ein weiteres interessantes Resultat brachte die Photolyse von 3-(*t*-Butyl)-4-phenylsydnon (**12**≡**1**, R=*t*-C₄H₉, R'=C₆H₅) in Benzol, indem nicht mehr die Bildung des erwarteten Triazols **13** (≡**2**, R=*t*-C₄H₉, R'=C₆H₅) eintrat, dafür aber in 59% Ausbeute das Diazetidion **14** isoliert wurde [5b] (*Schema 4*). Versuche, das bei der Bestrahlung von **12** zu erwartende Nitril-imin **5** (R=*t*-C₄H₉, R'=C₆H₅) mit Kohlendioxid, Schwefelkohlenstoff oder Acetylendicarbonsäure-dimethylester abzufangen, schlugen fehl. Ein Weg für die Bildung des ungewöhnlichen Produktes **14** wurde nicht diskutiert.

Schema 3



Schema 4

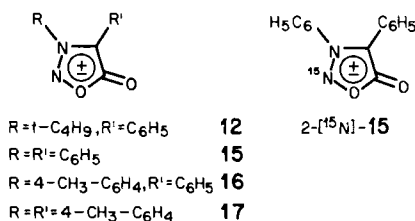


⁵⁾ Ein **10** entsprechendes, hydriertes Produkt (Benzil-osazon) wurde von *Angadiyavar & George* [4] in 3% Ausbeute aus dem Photolysegemisch von 3,4-Diphenylsydnon (**1**, R=R'=C₆H₅) isoliert.

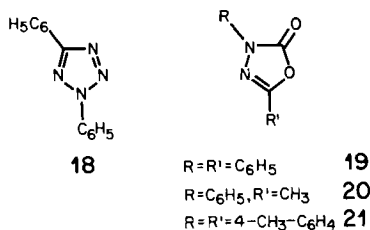
Die vorliegende Arbeit enthält die ausführliche Beschreibung unserer früheren Bestrahlungsversuche mit 3,4-Diphenyl- und 4-Phenyl-3-(4-tolyl)sydnone (**15**≡**1**, R=R'=C₆H₅ und **16**≡**1**, R=4-CH₃-C₆H₄, R'=C₆H₅) [2] [3]. Zusätzlich dazu wurde noch die Photolyse von 3,4-Bis(4-tolyl)sydnone (**17**≡**1**, R=R'=4-CH₃-C₆H₄), vom ¹⁵N-markierten Sydnone 2-[¹⁵N]-**15** und von 3-(*t*-Butyl)-4-phenylsydnone (**12**) untersucht (*Schema 5*).

Da bekannt ist, dass auch 2,5-disubstituierte Tetrazole bei der Bestrahlung 2,4,5-trisubstituierte 1,2,3-Triazole ergeben [4] [8-9], wenn keine Dipolarophile zugegen sind, welche die primär gebildeten Nitril-imine vom Typ **5** abfangen (vgl. [10]), wurde zu Vergleichszwecken auch die Photolyse von 2,5-Diphenyltetrazol (**18**) untersucht.

Schema 5



Schema 6

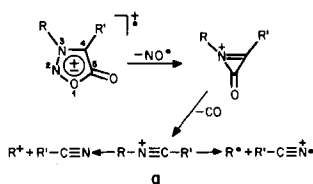


Nach *Sauer & Mayer* [11] sollen 1,3,4-Oxadiazolin-2-one vom Typ **7** bzw. **11** photochemisch wieder in Nitril-imine und Kohlendioxid zerfallen, denn bei ihrer Bestrahlung wurden in Gegenwart von Dipolarophilen Cycloaddukte des Typs **3** bzw. **4** erhalten. In die vorliegende Arbeit wurden deshalb auch Bestrahlungsexperimente mit den 1,3,4-Oxadiazolin-2-onen **19-21** (*Schema 6*) miteinbezogen.

2. Herstellung der Ausgangsmaterialien. - Die für die Untersuchungen verwendeten Sydnone **12** [5b], **15** [12], **16** [5a] und **17** wurden, der allgemeinen Vorschrift von *Baker et al.* [12] folgend, aus den entsprechenden Phenyl- bzw. 4-Tolylglycinen durch Nitrosierung und anschließende Cyclisierung mit Essigsäureanhydrid gewonnen. Bei der Synthese von 2-[¹⁵N]-**15** wurde die Nitrosierung mit 98proz. [¹⁵N]-Natriumnitrit ausgeführt.

Die 3,4-disubstituierten Sydnone zeigen in den Massenspektren das von anderen Sydnonen her bekannte Fragmentierungsverhalten [13]: Neben dem verhältnismässig schwachen Molekular-Ionen-

Schema 7



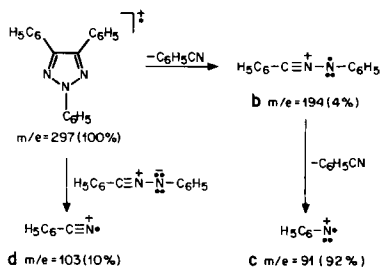
pik (ca. 10%)⁶⁾ tritt als Basispik das Ion ($M^+ - NO - CO$) auf (eine Ausnahme macht **12**), dem die Struktur **a** zugeschrieben werden kann (Schema 7; vgl. [13]). Die relative Intensität des ($M^+ - NO$)-Ions ist bei allen Verbindungen ca. 1%. Der weitere Zerfall von **a** besteht vor allem in der Abspaltung von R^+ (40-70%). Die Übernahme der Ladung durch den $R'CN$ -Teil wird nur in geringem Ausmass (ca. 10%) beobachtet.

Im Massenspektrum von 2-[¹⁵N]-**15** tritt das Fragmentation **a** ($R=R'=C_6H_5$) erwartungsgemäss wie im Spektrum der nicht markierten Verbindung **15** bei $m/e=180$ auf. Dies zeigt, dass sich das schwere Stickstoffisotop ausschliesslich in Stellung 2 befindet.

2,5-Diphenyltetrazol (**18**) und die 1,3,4-Oxadiazolin-2-one **19-21** wurden auf bekanntem Wege hergestellt (vgl. [14] bzw. [15]). Ihre spektralen Daten sind im exper. Teil angegeben.

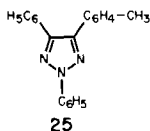
3. Bestrahlungsversuche. - 3.1. *Sydnone*. Die Bestrahlung der Sydnone **15-17** in Dioxanlösung ($c \approx 1,8 \cdot 10^{-2} M$) unter Argon mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrexglas während 3-3,5 Std. führte zu einer vollständigen Umsetzung der Verbindungen, wobei nach chromatographischer Aufarbeitung als einzige isolierbare Photoprodukte die entsprechenden 1,2,3-Triazole **22** ($\equiv 2$, $R=R'=C_6H_5$), **23** ($\equiv 2$, $R=4-CH_3-C_6H_4$, $R'=C_6H_5$) bzw. **24** ($\equiv 2$, $R=R'=4-CH_3-C_6H_4$) (vgl. Schema 1) in 25, 28 bzw. 32% Ausbeute erhalten wurden. Das Triazol **22** wurde durch spektroskopischen und gas-chromatographischen Vergleich mit einem unabhängig synthetisierten Produkt (vgl. [16]) identifiziert. Die 1,2,3-Triazolstruktur von **23** und **24** ergab sich aus den nahezu identischen UV.-Spekren von **22-24** (vgl. Tab. 1, exper. Teil) in Alkohol. Einen weiteren Strukturbeweis für die Photoprodukte lieferten vor allem ihre Massenspektren.

Schema 8



⁶⁾ In Klammern werden die relativen Intensitäten angegeben.

Die an sich wenig ausgeprägten massenspektrometrischen Fragmentierungen seien am Beispiel von **22** (*Schema 8*) kurz diskutiert. Den Basispik des Spektrums liefert das M^+ -Ion bei $m/e=279$. Dies spricht für die relativ grosse Stabilität des 1,2,3-Triazolsystems⁷⁾. Das einzige hervortretende Fragment-Ion **c** findet sich bei $m/e=91$ (92%). Es entsteht wahrscheinlich durch Abspaltung von Benzonnitril aus M^+ , wobei das Benzonnitril-imin-Ion **b** mit $m/e=194$ (4%) gebildet wird, das dann weiter in **c** und Benzonnitril zerfällt⁸⁾. Als weiteres Fragment erscheint das Benzonnitrilradikal-Ion **d** bei $m/e=103$ (10%), das sich aus M^+ durch Übernahme der Ladung bilden kann. Entsprechend diesem Fragmentierungsverhalten von **22** treten die **c** entsprechenden Ionen in den Massenspektren von **23** und **24** bei $m/e=105$ (77 bzw. 80%) auf. Die entsprechenden Ionen **b** und **d** sind in den Massenspektren von **23** und **24** nur sehr schwach vertreten (*ca.* 1 und 10%). Da das **c** entsprechende Ion im Massenspektrum von **23** bei $m/e=105$ erscheint, muss der 4-Tolylrest in **23** an N(2) gebunden sein, womit die Alternativstruktur **25** ausgeschlossen werden kann.

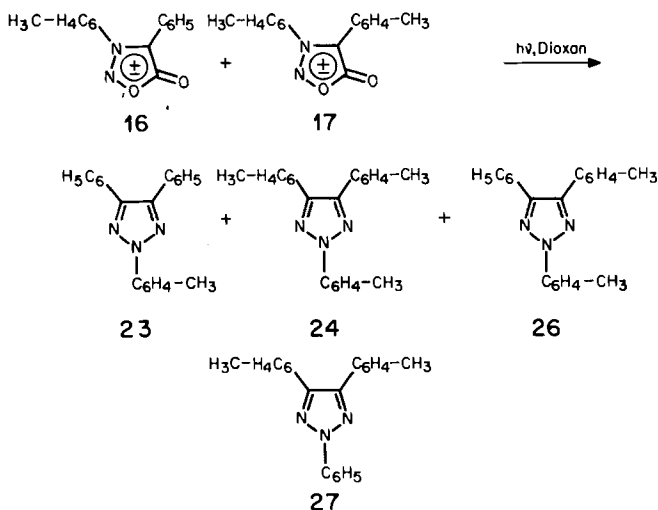


Bei einem Kreuzexperiment, d. h. bei der Bestrahlung eines äquimolaren Gemisches von **16** und **17** (c je *ca.* $8,5 \cdot 10^{-3}$ M in Dioxan), wurde laut gas-chromatographischer Analyse neben den erwarteten 1,2,3-Triazolen **23** und **24** ein weiteres Photoprodukt erhalten, bei dem es sich um 4-Phenyl-2,5-bis(4-tolyl)-1,2,3-triazol (**26**) handeln muss (*Schema 9*). Das gas-chromatographisch ermittelte Verhältnis der drei 1,2,3-Triazole **23**, **24** und **26** betrug dabei *ca.* 1:1,4:2,4. Die Struktur von **26** lässt sich aus folgenden Beobachtungen ableiten: Im Gas-Chromatogramm entspricht die Retentionszeit von **26** etwa dem arithmetischen Mittel derjenigen von **23** und **24**. Dies lässt auf die Anwesenheit zweier 4-Tolylreste in **26** schliessen. Im Massenspektrum des nicht gereinigten Gemisches von **23**, **24** und **26** treten M^+ -Pike bei $m/e=311$, 339 und 325 in einem Intensitätsverhältnis von 1:1,3:2,4 auf. Da der einzige intensive Fragment-Ionenpik bei $m/e=105$ (entsprechend **c** in *Schema 8*) gefunden wird (relative Intensität 90% in bezug auf die Summe der Intensitäten der M^+ -Pike), muss auch das im Gemisch zu etwa 50% vorhandene 1,2,3-Triazol **26** den 4-Tolylrest an N(2) tragen, d. h. die Alternativstruktur eines 2-Phenyl-4,5-bis(4-tolyl)-1,2,3-triazols (**27**) kann ausgeschlossen werden⁹⁾.

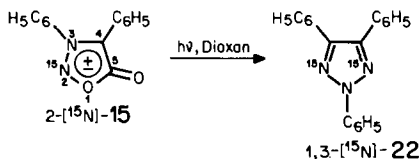
Um sicher zu sein, dass im Verlauf der Photolyse der Sydnone in Dioxan keine Wanderung des Arylrestes von N(3) nach N(2) eintritt, wurde 2-[¹⁵N]-**15** unter den gleichen Bedingungen wie **15** bestrahlt. Es wurde dabei in 24% Ausbeute 1,3-[¹⁵N]-**22** mit dem M^+ -Pik bei $m/e=299$ (100%) erhalten (*Schema 10*). Die symmetrische Anordnung der schweren Stickstoffisotope (N(1) und N(3)) ergibt sich ebenfalls

- 7) Auch photochemisch sind die 1,2,3-Triazole **22-24** stabil, d. h. es erfolgt beim Bestrahlen keine Umwandlung in die entsprechenden 1,2,4-Triazole. Ein solcher photochemisch induzierter «Bindungsüberkreuzungsprozess» ist z. B. bei vergleichbaren Pyrazolen, die in Imidazole umgewandelt werden, gut bekannt (vgl. [17] und dort zit. Lit.).
- 8) Denkbar ist auch, dass **c** aus M^+ durch einen einstufigen, konzertierten Zerfall unter Bildung von zwei Molekeln Benzonnitril entsteht.
- 9) Im Massenspektrum des Gemisches tritt ein schwacher Pik bei $m/e=91$ (26% in bezug auf den M^+ -Pik bei $m/e=325$) auf, der sehr wahrscheinlich vom 4-Tolylkation, nicht aber vom Ion **c** (*Schema 8*) herrührt. Eine Hochauflösung des Piks wurde nicht vorgenommen.

Schema 9



Schema 10



aus dem Massenspektrum (vgl. *Schema 8*). Während die Ionen **b** und **d** im Vergleich zum nicht markierten Triazol **22** um eine Masseneinheit höher bei $m/e = 195$ (3%) bzw. $m/e = 104$ (6%) erscheinen, tritt das Hauptfragment-Ion **c** in beiden Triazolen bei $m/e = 91$ (70% bei 1,3- ^{15}N -**22**) auf, d. h. das leichte Stickstoffisotop kann sich nur in Stellung 2 befinden. Bei der photochemischen Bildung der Nitril-imine aus den Sydnonen erfolgt demnach eine Verknüpfung von N(2) und C(4) und eine Spaltung der C(4), N(3)-Bindung⁷.

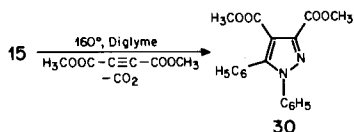
Bei der Bestrahlung der Sydnone **15**, 2- ^{15}N -**15** und **16** in Gegenwart von 35 Moläquiv. Acetylendicarbonsäure-dimethylester traten die 1,2,3-Triazole **22** bzw. **23** nicht mehr auf, sondern es wurden nach chromatographischer Aufarbeitung in etwa 78% Ausbeute die Pyrazole **28** ($\equiv 3$, $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$) [4] [6] (vgl. auch [18] [19]), ^{15}N -**28** bzw. **29** ($\equiv 3$, $\text{R}=4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$) erhalten, deren spektrale Daten im Einklang mit ihren Strukturen stehen (vgl. *exper. Teil*)¹⁰.

Beim Erhitzen von **15** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme) während 8 Std. auf 160° (*Schema 11*; vgl. [6] [20]), bildete sich ein anderes Pyrazol, nämlich

¹⁰) Die Stellung des schweren Stickstoffisotops in ^{15}N -**28** konnte massenspektrometrisch nicht festgelegt werden, da die Spektren von **28** bzw. ^{15}N -**28** ausser dem ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$)-Ion (100%) keine charakteristischen Fragment-Ionen zeigen. Aufgrund der Stellung der ^{15}N -Atome in 1,3- ^{15}N -**22** sollte sich das schwere Stickstoffisotop in ^{15}N -**28** aber in Stellung 2 befinden.

30 [18]. Nach *Huisgen et al.* [20] erfolgt in diesem Falle die Addition des acetylenischen Dipolarophils - im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt [21] - an das Azomethin-imin-System des intakten Sydmons, gefolgt von einem raschen Kohlendioxidverlust¹¹⁾.

Schema 11

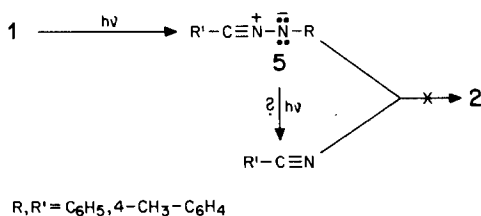


Wurden die Sydnone **15** und **16** in Dioxan in Gegenwart von Inden bestrahlt, so wurden nach chromatographischer Aufarbeitung die Cycloaddukte **31** ($\equiv 4$, $R=R'=C_6H_5$) [19] bzw. **32** ($\equiv 4$, $R=4-CH_3-C_6H_4$, $R'=C_6H_5$, *Schema 1*) in 68 bzw. 44% Ausbeute erhalten. Daneben wurden noch geringe Mengen (5%) der 1,2,3-Triazole **22** bzw. **23** isoliert. Das Cycloaddukt **31** (Smp. 169–170°, Pentan/Äther) zeigte das gleiche UV.-Spektrum (vgl. *Tab. 2*, exper. Teil) wie das von *Huisgen et al.* [19] erhaltene Cycloaddukt (Smp. 171–172°, Äthanol/Methylenchlorid) aus Inden und Diphenylnitril-imin (**5**, $R=R'=C_6H_5$), das durch basenkatalysierte (Triäthylamin) Chlorwasserstoffabspaltung aus Benzoylchlorid-phenylhydrazon erzeugt worden war (vgl. auch [10]).

Bei der Bestrahlung von 3,4-Diphenylsydnon (**15**) in reinem Acetonitril bzw. in Dioxan/4-Toluonitril 1:1 (c jeweils $ca. 1,9 \cdot 10^{-2} M$) wurden keine Cycloaddukte mit den angebotenen Nitrilen beobachtet, sondern es wurde ausschliesslich das 1,2,3-Triazol **22** in 26 bzw. 18% Ausbeute isoliert. Ebenso lieferte die Photolyse von 4-Phenyl-3-(4-tolyl)sydnon (**16**) in Dioxan/Benzonitril 1:1 das 1,2,3-Triazol **23** in 27% Ausbeute (vgl. auch [4] [6] [8]). Damit ist ausgeschlossen, dass sich die 1,2,3-Triazole **2** durch Cycloaddition der Nitril-imine **5** an Nitrile bilden (*Schema 12*), die photochemisch aus Nitril-iminen entstehen könnten (vgl. hierzu [23]). Allerdings führt die thermische Cycloaddition von Nitril-iminen **5** an Nitrile bei 160° (**5** aus Tetrazolen) bzw. bei 100° (**5** aus Benzoylchlorid-phenylhydrazonen in Gegenwart von Triäthylamin) zu 1,2,4-Triazolen [23] (vgl. auch [6]).

2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (**22**) wurde als einziges isolierbares Photoprodukt auch erhalten, wenn 3,4-Diphenylsydnon (**15**) in Dioxan/Wasser 3:1 in Gegenwart

Schema 12



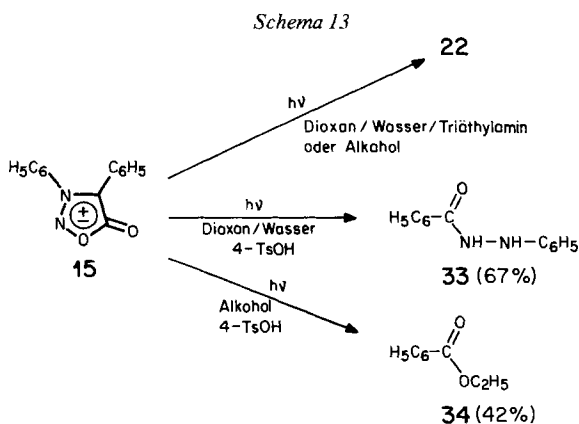
¹¹⁾ Über die Isolierung des ersten stabilen Primäradduktes eines Sydmons und einer C,C-Doppelbindung wurde vor kurzem berichtet [22].

von Triäthylamin oder in reinem Alkohol bestrahlt wurde. Wurde die Bestrahlung von **15** in Dioxan/Wasser 3:1 in Gegenwart von 4-Toluolsulfonsäure durchgeführt, so trat als neues Photoprodukt *N'*-Phenylbenzohydrazid (**33**) auf, das in 67% Ausbeute isoliert wurde. Die Bildung von **22** wurde dabei nicht mehr beobachtet. Andererseits lieferte ein Bestrahlungsansatz von **15** in Alkohol in Gegenwart von wasserfreier 4-Toluolsulfonsäure als einziges Produkt Benzoesäure-äthylester (**34**) in 42% Ausbeute (*Schema 13*).

Eine weitere Reaktion wurde bei der Bestrahlung der Sydnone **15-17** in Dioxan/2*N* Essigsäure 3:1 bzw. Dioxan/2*N* Propionsäure 3:1 beobachtet. In diesen Fällen wurden keine 1,2,3-Triazole mehr gebildet, dafür aber die *N'*-Acyl-*N'*-arylbenzohydrazide **35-40** in präparativen Ausbeuten von 50-70% isoliert (*Schema 14*). Die Hydrazide **35** und **36** wurden auf unabhängigem Wege auch durch Umsetzung von *N'*-Phenylbenzohydrazid (**33**) mit überschüssigem Acetyl- bzw. Propionylchlorid bei 110-120° erhalten. Die Struktur der Photoprodukte **37-40** ergab sich eindeutig aus ihren spektralen und analytischen Daten (vgl. exper. Teil).

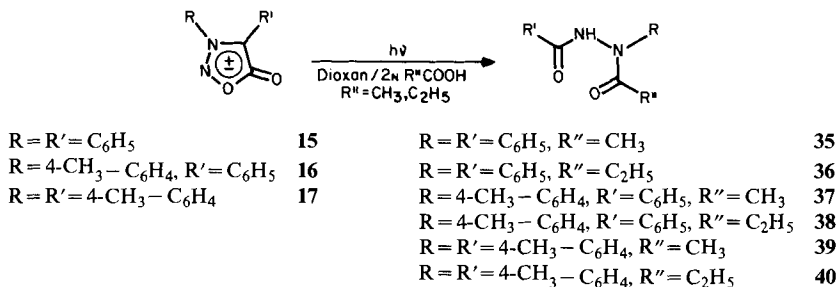
Die Bildung der *N'*-Acyl-*N'*-arylbenzohydrazide **35-40** lässt sich verstehen unter der Annahme, dass die aus den Sydnonen photochemisch bei Raumtemperatur entstehenden Nitril-imine **5** am Iminstickstoffatom protoniert werden und die so gebildeten Nitrilium-Ionen mit den Carbonsäuren zu den gemischten Anhydrid-monohydrazonen **41** reagieren (*Schema 15*). Diese lagern sich durch intramolekulare Acylierung in die beobachteten Produkte um¹²⁾.

In analoger Weise lässt sich auch das Auftreten von *N'*-Phenylbenzohydrazid (**33**) bei der Bestrahlung von **15** in Gegenwart von Wasser und 4-Toluolsulfonsäure erklären. In Gegenwart von wasserfreiem Alkohol und 4-Toluolsulfonsäure wird wahrscheinlich das **41** entsprechende Ester-hydrazon - ähnlich wie α -Imino-

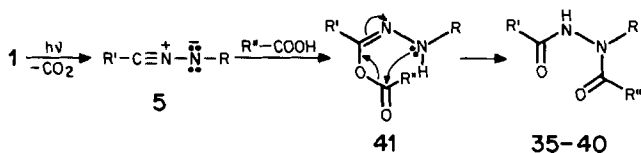


¹²⁾ Ein gleicher Mechanismus wurde schon von *Huisgen et al.* [14] für die Bildung von *N'*-Benzoyl-*N'*-phenylbenzohydrazid, das sich beim Erhitzen von 2,5-Diphenyltetrazol (**18**) und Benzoesäure auf 170-180° bildet, formuliert. Im übrigen entstehen aus den verwandten Nitril-oxiden und Carbonsäuren bei Raumtemperatur nach dem gleichen Reaktionsmuster *O*-Acyldihydroxamsäuren (vgl. [24] und dort zit. Lit.). Mittlerweile wurden die Zwischenprodukte **41** durch Photolyse von **18** in Gegenwart von Carbonsäuren bei -180° in 2,2-Dimethylbutan/Pentan direkt nachgewiesen [25]. Sie lagern sich schon bei ca. -120° bis -90° in die *N'*-Acyl-*N'*-phenylbenzohydrazide um.

Schema 14

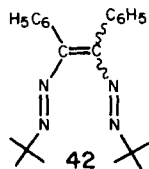


Schema 15



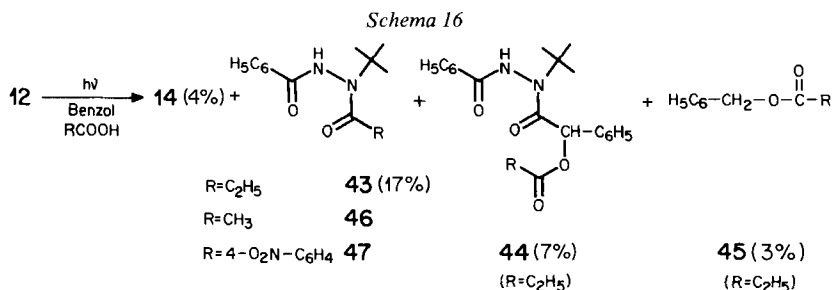
äther - zum Orthobenzoesäure-äthylester umgesetzt. Dieser wird dann unter den Aufarbeitungsbedingungen offenbar zum Benzoesäure-äthylester hydrolysiert (vgl. auch [14]).

Mit der «Säureabfangreaktion» lassen sich die photochemisch aus den Sydnonen erzeugten Nitril-imine somit leicht nachweisen. Als ein Test hierfür wurde die Photolyse von 3-(*t*-Butyl)-4-phenylsydnon (**12**) [5b] erneut untersucht. Die Bestrahlung dieser Verbindung in Benzol ergab in 25% Ausbeute das schon von der japanischen Arbeitsgruppe [5b] beschriebene Diazetidion **14** (Schema 4), dessen Struktur nochmals durch hochauflösende Massenspektrometrie und sein ¹³C-NMR-Spektrum abgesichert wurde (vgl. exper. Teil). Als weitere Produkte liessen sich bei der Photolyse von **12** in Benzol noch 2-Methyl-1-propen (8-11%) und Kohlendioxid nachweisen. Das Diazetidion **14** wurde auch bei der Bestrahlung von **12** in Tetrachlorkohlenstoff (28%), in Methanol (27%), in Äthanol (18%), in 2-Propanol (25%) und Dioxan/Wasser (12,5%) erhalten. Bei der Photolyse in Aceton trat neben **14** (15%) als weiteres Produkt 1,2-Bis(*t*-butylazo)-1,2-diphenyläthylen (**42**) auf.



Interessante Ergebnisse brachten Photolysen von **12** in Gegenwart von Carbonsäuren: So ergab die Bestrahlung von **12** in Benzol in Gegenwart von 10 Mol-Äquiv. Propionsäure nur noch 4% Diazetidion **14**. Als Hauptprodukt (17%) entstand das «Säureabfangprodukt» **43** des erwarteten Nitril-imins **5** (R = *t*-C₄H₉,

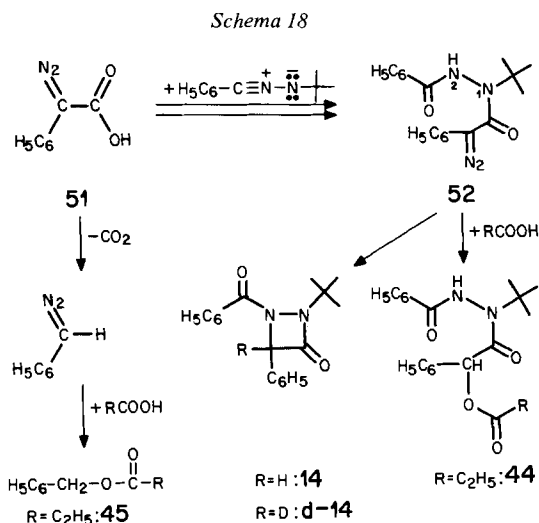
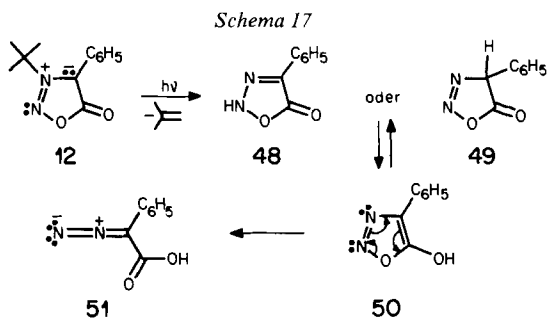
$R' = C_6H_5$; *Schema 16*). Als weitere Produkte liessen sich Propionsäure-benzylester (**45**, 3%) und der Propionsäure-ester **44** (7%) eines Mandelohydrazids nachweisen. Bei der Bestrahlung von **12** in Dioxan/Wasser/Propionsäure wurde nur noch das Hydrazid **43** in 31% Ausbeute erhalten. Vergleichbare Resultate ergaben Bestrahlungen von **12** in Benzol/Essigsäure (22% Hydrazid **46** und 5% Essigsäure-benzylester), in Dioxan/Wasser/Essigsäure (27% **46**) und in Dioxan/Wasser in Gegenwart von 4-Nitrobenzoesäure (18% Hydrazid **47**). Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, dass aus dem *t*-Butylsydnon **12** photochemisch als Primärprodukt das entsprechende Nitril-imin **5** ($R = t-C_4H_9$, $R' = C_6H_5$) entsteht, obwohl es der japanischen Arbeitsgruppe [5b] wie bereits erwähnt nicht gelungen war, dieses durch 1,3-dipolare Cycloadditionen abzufangen. Des weiteren muss das Nitril-imin Vorläufer des Diazetidinsons **14** sein, denn in Gegenwart der Carbonsäuren wird **14** nur noch in geringem Ausmass bzw. gar nicht mehr gebildet, während die Entstehung des Nitril-imins durch die «Säureabfangprodukte» gesichert ist.



Offenbar besteht aber noch eine zweite, unabhängige Photoreaktion des Sydnon **12**, nämlich die Abspaltung von 2-Methyl-1-propen (*Schema 17*)¹³, wobei 1,2,3-Oxadiazolin-5-one des Typs **48** oder **49** gebildet werden, die beide mit dem 5-Hydroxy-1,2,3-Oxadiazol **50** im Gleichgewicht stehen sollten (vgl. [28]). Von Verbindungen der letztgenannten Art ist bekannt, dass sie nur in der ringgeöffneten Diazoforn, in diesem Falle **51**, vorliegen (vgl. [29]). Die Diazophenyllessigsäure (**51**) kann nun in der voranstehend geschilderten «Säureabfangreaktion» (vgl. *Schema 15*) mit dem photochemisch aus **12** gebildeten **5** ($R = t-C_4H_9$, $R' = C_6H_5$) zum Hydrazid **52** weiterreagieren (*Schema 18*). Dieses kann dann unter photochemisch oder thermisch induzierter Stickstoffabspaltung in das entsprechende Carben übergehen, das eine intramolekulare N,H-Einschiebreaktion zum beobachteten Diazetidinson **14** zeigt¹⁴). Als Nebenreaktion tritt einerseits die Decarboxylierung von **51** zum Phenyl diazomethan ein, das in Gegenwart der Säuren die Benzylester bildet, und andererseits die Esterbildung der Carbonsäuren mit der Diazoverbindung **52**. Im Einklang mit dem vorgeschlagenen Bildungsweg für **14** steht das Ergebnis eines Bestrahlungsexperimentes von **12** in Benzol/*O*-Deuteriomethanol. Hierbei wurde

¹³) Die postulierte Photoeliminierung von 2-Methyl-1-propen aus dem Sydnon **12** lässt sich mit der thermischen α',β -Eliminierung in Ammonium-yliden vergleichen (vgl. [26]). Ähnliche Eliminierungen wurden auch bei Sulfonium-yliden beobachtet [27].

¹⁴) Intermolekulare Carben-Einschiebreaktionen in N,H-Bindungen von Amidinen sind bekannt [30].



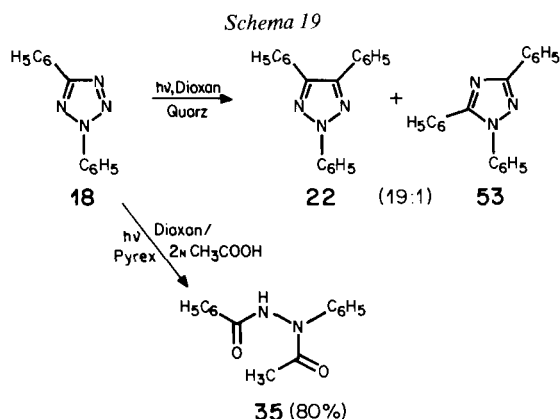
d-14 mit einem spezifischen Deuteriumeinbau an C(4) erhalten, wie es aufgrund der Austauschbarkeit der Protonen in **50-52** zu erwarten ist¹⁵⁾.

3.2. *2,5-Diphenyltetrazol (18)*. Die Photolyse von **18** wurde schon von *Scheiner & Dinda* [9] in Tetrahydrofuran und in Benzol und von *Angadiyavar & George* [4] in Benzol untersucht. Beide Arbeitsgruppen erhielten dabei 2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (**22**) als Hauptprodukt. In geringen Mengen wurden noch Anilin (ca. 10%) [9], Benzilosazon (3%) [6] sowie 1,2-Bis(phenylazo)-1,2-diphenyläthylen [9] beobachtet.

Bei 20stdg. Bestrahlung von **18** in Dioxan ($c = 3,05 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) in einer Quarzküvette erhielten wir ein Photolysegemisch, in welchem sich gas-chromatographisch neben Spuren des Tetrazols **18** 2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (**22**) und 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol (**53**) [31] im Verhältnis von 19:1 nachweisen liessen (Schema 19).

Das 1,2,3-Triazol **22** wurde chromatographisch isoliert und durch spektralen Vergleich mit unabhängig synthetisiertem **22** identifiziert⁷⁾. Die Bestrahlung

¹⁵⁾ Die Bestrahlung von **14** in Benzol/*O*-Deuteriomethanol führte nicht zu einem H/D-Austausch an C(4).

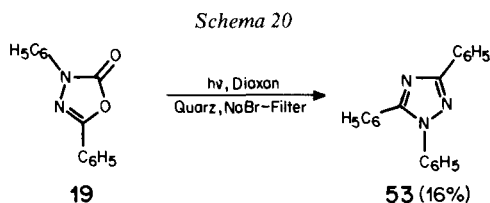


von **18** in Dioxan/2_N Essigsäure 3:1 lieferte erwartungsgemäss nicht mehr die Triazole, sondern als einziges Produkt *N'*-Acetyl-*N'*-phenylbenzohydrazid (**35**) in 80% Ausbeute, das ebenfalls bei der Photolyse von **15** in Dioxan/2_N Essigsäure erhalten worden war.

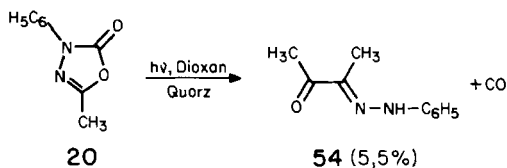
3.3. 3,5-Disubstituierte 1,3,4-Oxadiazolin-2-one. Im Vergleich zu den Sydnonen **12** und **15-17** und dem Tetrazol **18** reagierten die Oxadiazolinone **19** und **21** bei der Photolyse ausserordentlich träge und ergaben verschiedenartige Produkte.

Die Bestrahlung von 3,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazolin-2-on (**19**) in Dioxanlösung ($c = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) in Quarzküvetten während 8 Std. führte zu keinen isolierbaren Photoprodukten. **19** wurde in 60% Ausbeute zurückgewonnen. Wurde die Bestrahlung in gleicher Weise durch einen Natriumbromid-Filter (Durchlässigkeit für $\lambda < 252 \text{ nm} = 0$ [32]) ausgeführt, so wurde nach 7stdg. Bestrahlung eine 17proz. Umsetzung von **19** erzielt. Nach Abtrennung von nicht umgesetztem **19** wurde in 16% Ausbeute (bezogen auf die Umsetzung von **19**) 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol (**53**, Schema 20) isoliert. 2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (**22**) liess sich nicht nachweisen. Sowohl **22** als auch **53** waren unter den Photolysebedingungen stabil.

Andererseits wurde bei der Bestrahlung (NaBr-Filter) von **19** in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 18% Ausbeute 1,3-Diphenylpyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**28**) erhalten, der mit dem Produkt der Bestrahlung von **15** in Gegenwart des Acetylenesters identisch war (vgl. [11]). Bei der Photolyse von **19** in Dioxan/2_N Essigsäure 3:1 in Quarz- oder auch Pyrexküvetten wurde aber das erwartete *N'*-Acetyl-*N'*-phenylbenzohydrazid (**35**) nicht in isolierbaren Mengen (Nachweisbarkeitsgrenze ca. 3%) gebildet; **19** wurde unverändert zurückgewonnen.

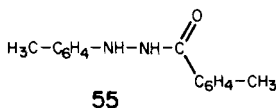


Schema 21



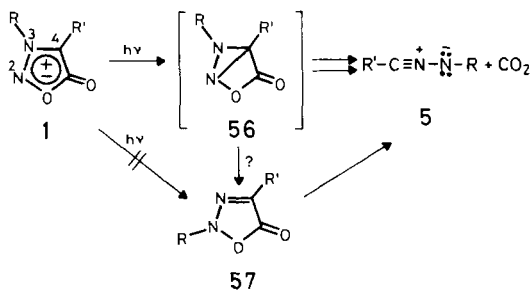
Einen anderen Verlauf nahm die Photolyse von 5-Methyl-3-phenyl-1,3,4-oxadiazolin-2-on (**20**) in Dioxanlösung ($c = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) in Quarzküvetten. Nach 2,5stdg. Bestrahlung war **20** nur noch zu 6% zugegen; aus dem Gemisch liess sich als einziges Produkt Biacetyl-monophenylhydrazon (**54**) in 5,5% Ausbeute isolieren (Schema 21). Ausserdem wurde als gasförmiges Produkt mit dem Palladium(II)-chlorid-Test [33] Kohlenmonoxid nachgewiesen.

Bei der 12stdg. Bestrahlung von 3,5-Bis(4-tolyl)-1,3,4-oxadiazolin-2-on (**21**) in Dioxan/2N Essigsäure 3:1 in Quarz- oder Pyrexküvetten wurde kein *N'*-Acetyl-*N'*-(4-tolyl)-4-toluohydrazid (**39**) gebildet (Nachweisbarkeitsgrenze *ca.* 3%), sondern das Ausgangsmaterial in 74% Ausbeute zurückgewonnen. Daneben wurde in 8% Ausbeute *N'*-(4-Tolyl)-4-toluohydrazid (**55**) isoliert. Das letztgenannte Produkt wurde in *ca.* 16% Ausbeute auch dann erhalten, wenn **21** in reinem Dioxan oder in Dioxan/Wasser 3:1 8,5 Std. bestrahlt wurde. Beim Bestrahlungsversuch in reinem Dioxan wurde als weiteres Produkt Kohlenmonoxid nachgewiesen.

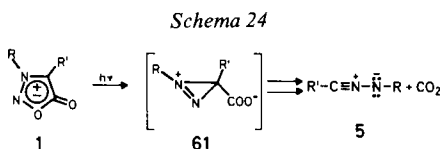
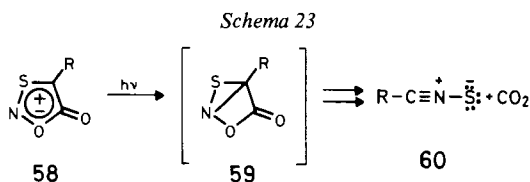


4. Diskussion. - 4.1. *Photochemischer Zerfall der Sydnone in Kohlendioxid und Nitril-imine.* Alle vorliegenden Befunde [2-7] sprechen dafür, dass der schon früher von Krauch *et al.* [7] angenommene Weg zutreffend ist, wonach die angeregten Sydnone **1** unter Ladungsausgleich eine N(2),C(4)-Verknüpfung unter Bildung von 2-Oxa-1,5-diazabicyclo[2.1.0]pentan-3-onen **56** eingehen (Schema 22), die thermisch oder photochemisch in Nitril-imine **5** und Kohlendioxid zerfallen. Ein alternativer Weg, bei dem die angeregten Sydnone **1** durch Wanderung von R von N(3) nach N(2) unter Ladungsausgleich in die wenig bekannten (vgl. [34]) 2,4-

Schema 22



disubstituierten 1,2,3-Oxadiazolin-5-one **57** übergehen, welche dann **5** und Kohlendioxid ergeben, kann aufgrund unserer ^{15}N -Experimente ausgeschlossen werden. Nicht ausgeschlossen werden kann hingegen eine Umlagerung von **56** in **57** (vgl. [35]). Ob bei der Bildung von **5** aus **56** intermediär 1,3-disubstituierte 1*H*-Diazirine auftreten oder diese nur einen Bereich auf der Reaktionskoordinate $\mathbf{56} \rightarrow \mathbf{5}$ markieren, bleibt im Augenblick ungeklärt. Auf jeden Fall scheint sich in der Photoreaktion der Sydnone **1** ein allgemeines photochemisches Verhalten meso-ionischer Verbindungen widerzuspiegeln (vgl. [36] und dort zit. Lit.). So bilden sich z. B. aus den Thia-Analoga **58** der Sydnone bei der Bestrahlung *via* die bicyclische Zwischenstufe **59** unter Verlust von Kohlendioxid - wenigstens teilweise - Nitril-sulfide **60** (Schema 23), die sich in Acetylendicarbonsäure-dimethylester abfangen lassen [37].



Prinzipiell wäre bei den Sydnonen **1** eine N(2),C(4)-Verknüpfung noch auf anderem Wege zu erreichen, indem nämlich die O(1),N(2)-Bindung gespalten und gleichzeitig die N(2),C(4)-Bindung geschaffen wird. Hierbei müssten die zwitterionischen Diazirinium-Verbindungen **61** entstehen, die sich ebenfalls in **5** und Kohlendioxid fragmentieren könnten (Schema 24; vgl. [38]). Dreiring-Zwischenprodukte der Art **61** sind bei der Photoisomerisierung zahlreicher 5gliedriger Heterocyclen beobachtet worden (vgl. [17] und dort zit. Lit.). Gegen einen solchen Weg spricht jedoch die Tatsache, dass das Dipolmoment von 3-Phenylsydnon (**6**) im ersten angeregten Singulettzustand kleiner ist als im Grundzustand [39]¹⁶), was schlecht mit der Umwandlung $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{61}$, wohl aber mit der von $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{56}$ in Einklang zu bringen ist.

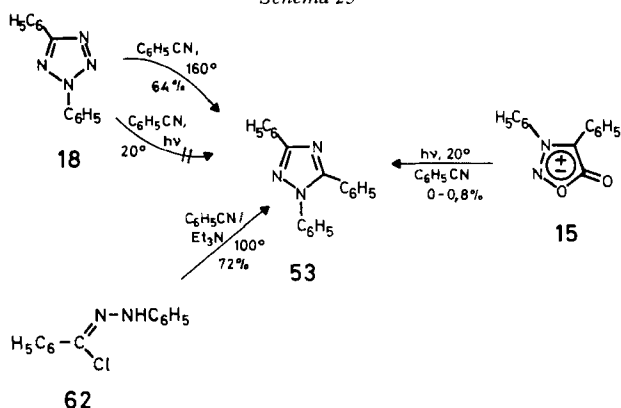
Quantenchemische Berechnungen (vgl. [40] [41] und dort zit. Lit.) sowie Einflüsse von Substituenten an C(4) auf die Photoreaktivität der Sydnone [41] sind ebenfalls nur vereinbar mit der Ausbildung einer Bindung zwischen N(2) und C(4), die zu den Bicyclen **56** führt.

4.2. Reaktionen der Nitril-imine. Alle experimentellen Ergebnisse stehen im Einklang mit der Annahme, dass bei der Photolyse der Sydnone **1** in Benzol, Methylenchlorid, Dioxan oder protischen Lösungsmitteln wie Wasser und Alkoholen bei Raumtemperatur freie Nitril-imine **5** im Grundzustand auftreten, welche in der Regel mit Dipolarophilen wie z. B. Acetylendicarbonsäure-estern, Propiolsäure- und Phenylpropiolsäure-estern, Fumar- und Maleinsäure-estern, Inden, Dicyclo-

¹⁶) Welcher elektronisch angeregte Zustand von **1** für die Bildung von **5** verantwortlich ist, wurde experimentell noch nicht eindeutig abgeklärt. Lösch-Experimente mit Piperlylen an **8** und **12** [5b] scheinen auf eine Triplettreaktion hinzudeuten. Exakte Messungen fehlen jedoch.

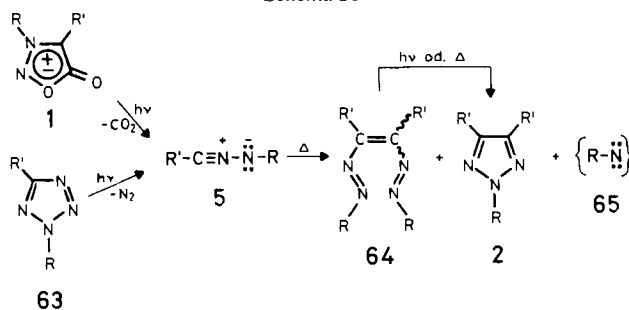
pentadien, Kohlendioxid oder auch Schwefelkohlenstoff abgefangen werden können [2-7]. Das gleiche Verhalten zeigen Nitril-imine, die bei Raumtemperatur photochemisch aus 2,5-disubstituierten Tetrazolen erzeugt werden [4] [10] [42]. In jedem Fall gelingt es, die Nitril-imine **5** mit Carbonsäuren zu N'-Acylhydraziden umzusetzen. Weitere Quellen für Nitril-imine eröffnet nach *Huisgen et al.* [19] die Thermolyse von 2,5-disubstituierten Tetrazolen bei 160° (2-arylierte Tetrazole [10] [14] [19] [23]) bis 230° (2-alkylierte Tetrazole [14] [23]) bzw. die Chlorwasserstoffabspaltung aus Benzoylchlorid-phenylhydrazonen mittels tertiärer Amine bei 20-100° [10] [19] [23]. Während bei den auf photochemischem oder rein thermischem Weg erzeugten Nitril-iminen **5** bei der Umsetzung mit Dipolarophilen wie Crotonsäure-methylester [10], Fumar- oder Maleinsäure-estern (vgl. [4] [6] [19]), Dicyclopentadien (vgl. [5a] [19]) oder Inden (vgl. [2] [10] [19]) nahezu keine Differenzen im reaktiven Verhalten von **5** festgestellt werden, treten bei der Reaktion mit aromatischen und aliphatischen Nitrilen Unterschiede auf. Nur bei der Photolyse des Diphenylsydnons **15** in Gegenwart von überschüssigem Benzonitril bzw. 4-Chlorbenzonitril in Methylenchlorid gelang es, das entsprechende 1,2,4-Triazol **53** bzw. sein 5-(4-Chlorphenyl)derivat in 0,8 bzw. 4% Ausbeute zu erhalten [6]. Bei allen anderen Photolysen von Sydnonen und Tetrazolen in Gegenwart von Nitrilen in Dioxan, Benzol oder in den reinen Nitrilen wurden keine 1,2,4-Triazole erhalten (vgl. Kap. 3.1 sowie [4] [8] [9]). Andererseits führte z.B. die Thermolyse von Tetrazol **18** in reinem Benzonitril bei 150-160° in 64% Ausbeute zu 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol (**53**), das in 72% Ausbeute auch aus Benzoylchlorid-phenylhydrazon (**62**) in reinem Benzonitril in Gegenwart von Triäthylamin bei 100° erhalten wurde [23] (*Schema 25*). Es kann daraus geschlossen werden, dass die Reaktion Nitril-imin + Nitril → 1,2,4-Triazol bei Raumtemperatur eine Aktivierungsenergie besitzt, die grösser ist als diejenige der Dimerisierungsreaktion der Nitril-imine. Aber auch diese letztgenannte Reaktion weist bei den photochemisch und thermisch erzeugten Nitril-iminen grosse Unterschiede auf. Wiederum zeigen Sydnone **1** und Tetrazole **63** bei der Photolyse bei Raumtemperatur in aprotischen und protischen Lösungsmitteln ein weitgehend analoges Verhalten, indem 1,2-Bisazo-äthylene **64** und 1,2,3-Triazole **2** gebildet werden (vgl.

Schema 25



Kap. 3.1 sowie [4-6] [8-9] und *Schema 26*). Daneben treten intermediär offenbar noch Nitrene **65** oder Nitren-Äquivalente auf, denn in der Regel werden in untergeordnetem Masse noch Produkte wie Anilin (vgl. [9]) oder *N*-Cyclohexylanilin (in Cyclohexan als Lösungsmittel; vgl. [43])¹⁷⁾ gefunden, die sich zwanglos aus **65** ($R = C_6H_5$) ableiten lassen¹⁸⁾ 19). Auf der anderen Seite führt die thermische Stickstoffabspaltung aus 2,5-Diphenyltetrazol (**18**) bzw. die Chlorwasserstoffabspaltung aus Benzoylchlorid-phenylhydrazon (**62**) mit Triäthylamin in Benzol bei 90° zu 1,3,4,6-Tetraphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (**66**) in 14 bzw. 28% Ausbeute [14] [19] [45] (*Schema 27*). Die Bildung von 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazinen des Typs **66** bei der basenkatalysierten Umsetzung von α -Phenylhydrazono-benzyl-Abkömmlingen ist schon lange bekannt (vgl. [45] und dort zit. Lit.) und scheint nach neueren Untersuchungen von *Huisgen et al.* [45] im wesentlichen über mehrere Stufen zu erfolgen, wobei die Nitril-imine **5** mit den deprotonierten α -Phenylhydrazono-benzyl-Abkömmlingen reagieren. Bleibt die Bildung von **66** bei der Thermolyse von **18** zu klären, bei der ausser Zweifel zu stehen scheint, dass dabei freies Diphenylnitril-imin (**5**, $R = R' = C_6H_5$) auftritt [10] [23]. Da bei der Thermolyse von **18** in verschiedenen Lösungsmitteln keine Induktionsperiode der Stickstoffentwicklung beobachtet wird [10], scheint auch eine Reaktion von **5** ($R = R' = C_6H_5$) mit **18** für die Bildung von **66** keine Bedeutung zu haben. Zeigen

Schema 26

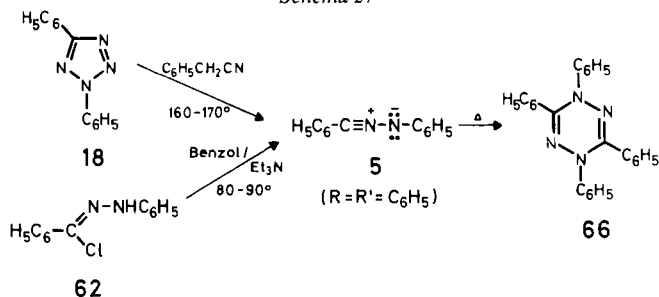


¹⁷⁾ Wird 3,4-Diphenylsydnon (**15**) in einem (1:1)-Gemisch aus Benzol und Cyclohexan bestrahlt, so lassen sich gas-chromatographisch neben deutlichen Mengen Anilin auch Spuren von *N*-Cyclohexylanilin signifikant nachweisen.

¹⁸⁾ Bei der Bestrahlung von Tetrazolen **63** ($R, R' \neq H$) entstehen in untergeordnetem Masse auch noch 1,2,4-Triazole, so 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol (**53**) aus 2,5-Diphenyltetrazol ($\mathbf{18} \equiv \mathbf{63}, R = R' = C_6H_5$; *Schema 18*) und 1-Methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol aus 2-Methyl-5-phenyltetrazol (**63**, $R = CH_3, R' = C_6H_5$) [8]. Da bei der Photolyse von Sydnonen nie das Auftreten von 1,2,4-Triazolen beobachtet wurde, stellen diese bei der Tetrazol-Photolyse möglicherweise Folgeprodukte der Cycloaddition zwischen den entstehenden Nitril-iminen **5** und nicht reagiertem Tetrazol **63** dar. Die dabei gebildeten Hexaazabicyclo[3.3.0]octadiene könnten in 1,2,4-Triazol und organisches Azid zerfallen.

¹⁹⁾ Eine Ausnahme stellen 5-substituierte Tetrazole **63** ($R = H$) dar, die bei der Bestrahlung unter Stickstoffverlust in 3,6-disubstituierte 1,2-Dihydro-1,2,4,5-tetrazine übergehen. Doch auch hier treten im ersten Reaktionsschritt wahrscheinlich freie Nitril-imine **5** ($R = H$) auf, die von nicht umgesetztem Tetrazol **63** ($R = H$) analog zur «Säureabfangreaktion» protoniert werden ($pK_a = 4,54$ für **63** mit $R = H, R' = C_6H_5$; vgl. [9] [44]).

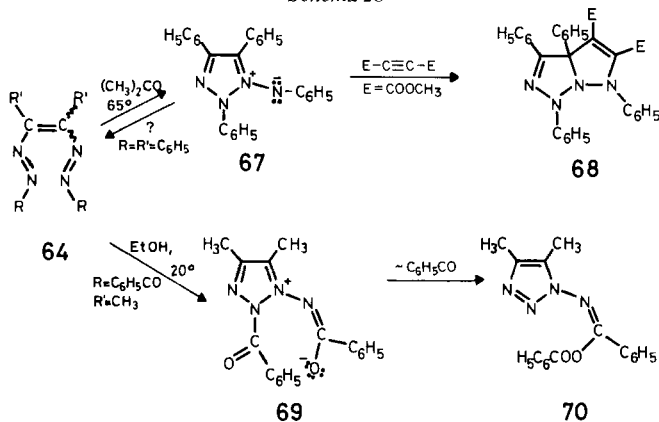
Schema 27



dennach Nitril-imine 5 bei Raumtemperatur²⁰⁾ bzw. 160° gegenüber Dipolarophilen das gleiche (vgl. [10]), gegenüber sich selbst aber ein unterschiedliches reaktives Verhalten? Nach den bisher vorliegenden Befunden muss dies angenommen werden.

Wie lässt sich nun die 1,2,3-Triazolbildung aus den Nitril-aminen 5 bei Raumtemperatur verstehen? Vorläufer der 1,2,3-Triazole 2 sind zweifellos die 1,2-Bisazo-äthylene 64, denn von diesen ist bekannt, dass sie sowohl thermisch als auch photochemisch in 1,2,3-Triazole übergeführt werden [9] [43] [48] [49]²¹⁾. Dabei treten intermediär cyclische Azomethin-imine vom Typ 67, 69 (Schema 28) auf, die

Schema 28



²⁰⁾ Nach *Huisgen et al.* [46] wird bei der Umsetzung von 5-Phenyltetrazol (63, R=H, R'=C₆H₅) mit Tosylchlorid in Pyridin bei 40° spontane Stickstoffentwicklung und die Bildung von 36% 3,6-Diphenyl-1,4-ditosyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin und 45% 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin beobachtet. Welchen Einfluss hier möglicherweise die Reaktionsbedingungen auf die 1,2,4,5-Tetrazinbildung ausüben, wurde nicht untersucht. Es sei bemerkt, dass sich Benzonnitril-oxid in Gegenwart von Pyridin nicht mehr zum 3,4-Diphenylfuroxan, sondern zum 3,6-Diphenyl-1,4,2,5-dioxadiazin, dem Analogon der 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazine, dimerisiert [47].

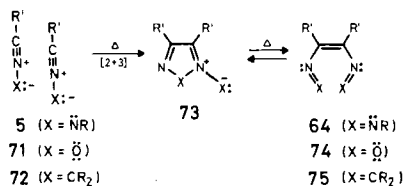
²¹⁾ Nach *Fraser et al.* [8] lässt sich 1,2-Bis(methylazo)-1,2-diphenyläthylen (64, R=CH₃, R'=C₆H₅), das bei der Photolyse von 2-Methyl-5-phenyltetrazol (63, R=CH₃, R'=C₆H₅) als Nebenprodukt entsteht, weder thermisch noch photochemisch in 2-Methyl-4,5-diphenyl-triazol (2, R=CH₃, R'=C₆H₅) überführen.

sich mit Dipolarophilen wie Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu Addukten des Typs **68** umsetzen lassen [48] oder die sich, wie im Falle von **69**, offenbar durch eine intramolekulare Umacylierung stabilisieren können (\rightarrow **70**) [49]. Reaktionen analog zu **64** \rightarrow **67** bzw. **64** \rightarrow **69** werden auch bei 1,2-Dinitroso-äthylenen beobachtet, die als Intermediärprodukte bei der Isomerisierung von Furoxanen auftreten (vgl. [50]) und bei 2,5-Diazahexa-1,3,5-trienen, die säurekatalysiert in Imidazolin-Abkömmlingen übergehen (vgl. [51]).

Bleibt die Frage zu klären, wie sich die 1,2-Bisazo-äthylene **64** aus den Nitril-iminen **5** bilden. Frühere Ansichten, wonach die bei der Sydnon-Photolyse möglicherweise intermediär auftretenden 1*H*-Diazirine von den Nitril-iminen **5** unter Bildung von Tetraazabicyclo[3.1.0]hex-3-enen abgefangen werden (analog zur Reaktion von Nitril-yliden^{21a}) mit 2*H*-Azirinen; siehe [52] und dort zit. Lit.), die dann leicht in 1,2-Bisazo-äthylene und 1,2,3-Triazole übergehen könnten [3], scheinen nicht zutreffend zu sein, wenn man bedenkt, dass auch bei der Tetrazol-Photolyse, bei der sicher keine 1*H*-Diazirine auftreten, 1,2-Bisazo-äthylene **64** und 1,2,3-Triazole **2** entstehen. Gegen eine Dimerisierung der Nitril-imine **5** zu 2,3-Dihydro-1,2,3,4-tetrazinen, die sich sowohl thermisch als auch photochemisch *via* **64** zu 1,2,3-Triazolen **2** umsetzen lassen [4], sprechen Orbitalsymmetrie-Argumente (Typ (4+4)-Cycloaddition; vgl. auch die unter [53] angegebenen Grenzorbitale für Formonitril-imin ($R=R'=H$)).

Bleibt noch die Möglichkeit zu prüfen, ob Nitril-imine **5** mit sich selbst in einer [2+3]-Cycloaddition reagieren können, wobei direkt die cyclischen Azomethin-imine **73** ($X=:NR$) entstehen würden (Schema 29). Aus diesen könnten sich bei Raumtemperatur die Bisazo-äthylene **64** bilden, aus denen dann photochemisch wiederum *via* **73** ($X=:NR$) die 1,2,3-Triazole **2** entstehen²²). Eine solche Reaktionsweise sollte allgemein für die Nitriliumbetaine **5**, **71** und **72** möglich sein, wenn nur Grenzorbitalsymmetriebedingungen (vgl. [52] [57]) in Betracht gezogen werden. Sie verstößt aber gegen das Prinzip des maximalen Gewinn an σ -Bindungsenergie [58], das bei der Ausbildung von heteroatomaren Bindungen im Verlaufe von [2+3]-Cycloadditionen in den meisten Fällen eingehalten wird (vgl. [57] [59]). Hierauf ist schon früher von *Huisgen* [59] in bezug auf die Bildung von Furoxanen **73** ($X=O$) aus Nitril-oxiden **71** aufmerksam gemacht worden. Tatsächlich liegen für die Dimerisierung der Nitril-ylide **72** und Nitril-oxide **71** Beobachtungen vor, die eindeutig gegen [2+3]-Cycloadditionen zu den zwitterionischen Fünfringen **73** ($X=CR_2$ bzw. O) sprechen: Erzeugt man Benzonitril-benzylid (**72**, $R=H$ und C_6H_5 , $R'=C_6H_5$) photochemisch aus 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (vgl. [44] [54]) in einer Matrix bei -196° , so dimerisiert sich das Nitril-ylid schon bei *ca.* -160° (Erweichen der

Schema 29



^{21a}) Korrekterweise als Nitrilium-methanide zu bezeichnen (vgl. auch [26]).

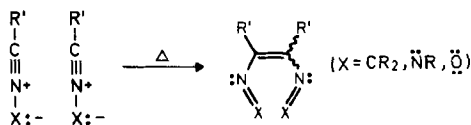
²²) Die Cyclodimerisierungsprodukte **73** ($X=NR$) müssten thermisch sehr leicht in die Bisazo-äthylene **64** übergehen. Wird nämlich das Nitril-imin **5** ($R=R'=C_6H_5$) durch Bestrahlung des Tetrazols **18** in einer Glasmatrix erzeugt [54], so lässt sich beim Aufweichen der Matrix UV.-spektroskopisch nur **64** ($R=R'=C_6H_5$) nachweisen [55]. Da sich das Tetraphenylazomethinmethylid **73** ($R'=C_6H_5$, $X=CHC_6H_5$) bei etwa -120° in das entsprechende 2,5-Diaza-1,3,5-hexatrien **75** ($R=H$ und C_6H_5 , $R'=C_6H_5$) umlagert [44] und da Furoxane **73** ($X=O$) sich erst bei Temperaturen $> 120^\circ$ mit ihren ringgeöffneten Dinitrosoformen **74** ins Gleichgewicht setzen [56], sollte die Umwandlung **73** \rightarrow **64** ($X=NR$) - vor allem, wenn *R* ein konjugationsfähiger Rest ist - erst bei Temperaturen, die deutlich über -120° liegen, eintreten. Im übrigen bestätigt das Experiment in der Glasmatrix, dass sich **64** in einer Grundzustandsreaktion von **5** bildet.

Matrix) zu 1,3,4,5-Tetraphenyl-2,5-diaza-1,3,5-hexatrien (**75**, R=H und C₆H₅, R'=C₆H₅) [44]. Das Zwitterion **73** (R'=C₆H₅, X=CHC₆H₅) kann dabei *nicht* durchlaufen werden, denn dieser auf unabhängigem Wege durch Bestrahlen von 2,4,5,6-Tetraphenyl-1,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-3-en hergestellte Azomethin-ylidkörper^{22a)} erweist sich bei -160° als stabil [44]. Erst bei -120° tritt die thermische Umwandlung **73**→**75** (R=H und C₆H₅, R'=C₆H₅) ein (vgl.²²⁾²³). Die mit einer Kinetik zweiter Ordnung verlaufende, thermische Dimerisierung von Benzonitril-oxiden **71** (R'=Aromat) unterliegt etwa der gleichen inversen Lösungsittelabhängigkeit wie die [2+3]-Cycloaddition der Benzonitril-oxide mit Styrolen (vgl. [61] [62] [63]), d.h. die Reaktionen verlaufen in unpolaren Lösungsmitteln rascher als in polaren. Ein solcher Effekt ist für [2+3]-Cycloadditionen, wie der Umsetzung der Benzonitril-oxide mit Styrolen, die gesamthaft zu einem Abbau der Polarität führen (ausgedrückt z.B. durch die Dipolmomente), verständlich (vgl. [59]). Furoxane, die präsumptiven [2+3]-Addukte der Nitril-oxide, besitzen aber in der Regel grössere Dipolmomente als die ihnen entsprechenden Nitril-oxide²⁴⁾, so dass die Lösungsmiteinflüsse auf die Nitril-oxiddimerisierung der Polaritätsänderung widersprechen. Eine geschwindigkeitsbestimmende «Kopf-Kopf»-Dimerisierung der Nitril-oxide zu 1,2-Dinitroso-äthylenen **74**, die dann rasch in die Furoxane **73** (X=O) übergehen (vgl. [50] [56]), wird den experimentellen Befunden eher gerecht.

Damit ergibt sich für die bzgl. der Elektronegativität des in der Nitrilium-grenzstruktur negativ geladenen Atoms zwischen Nitril-yliden **72** und Nitril-oxiden **71** stehenden Nitril-imine **5**, dass sie bei der Dimerisierung ebenfalls die direkte «Kopf-Kopf»-Verknüpfung zu den 1,2-Bisazo-äthylenen **64** eingehen (*Schema 30*, vgl. auch ²²⁾). *Diese Reaktionsweise bietet für alle drei Nitriliumbetaine **5**, **71** und **72** die einzige Möglichkeit, einen maximalen Ladungsausgleich und optimalen Gewinn an Konjugationsenergie schon im Übergangszustand zu erreichen*²⁵⁾. Über die Stereochemie der «Kopf-Kopf»-Dimerisierung dieser Zwitterionen – prinzipiell können (*E*)- und/oder (*Z*)-konfigurierte 1,2-substituierte Äthylene entstehen – liegen noch keine eindeutigen Befunde vor. Die Bildung von Furoxanen bei der Reaktion der Nitril-oxide erfordert (*Z*)-konfigurierte 1,2-Dinitroso-äthylene. Auch die Dimerisierung von Benzonitril-benzylid (**72**, R=H und C₆H₅, R'=C₆H₅) scheint zu (3*Z*)-konfiguriertem **75** (R=H und C₆H₅, R'=C₆H₅) zu führen, denn das gleiche Produkt wird thermisch auch aus **73** (R'=C₆H₅, X=CHC₆H₅), das nur (3*Z*)-konfiguriertes **75** ergeben kann, gebildet [44] (vgl. auch [51]).

Die Nitriliumbetaine **5**, **71** und **72** lassen sich aufgrund ihrer direkten «Kopf-Kopf»-Dimerisierung als hochselektive, resonanzstabilisierte (vgl. [67]) Singulettcar-

Schema 30



^{22a)} Korrekterweise als Azomethinium-methanide zu bezeichnen.

²³⁾ Ein weiteres Beispiel der thermischen «Kopf-Kopf»-Dimerisierung eines Nitril-ylides ist von *Burger et al.* [60] aufgefunden worden.

²⁴⁾ Benzonitril-oxid (**71**, R'=C₆H₅) besitzt ein Dipolmoment (Benzol, 15°) von 4,00 D [64], 3,4-Diphenylfuroxan ein solches von 5,19 D (Benzol, 25°) [65].

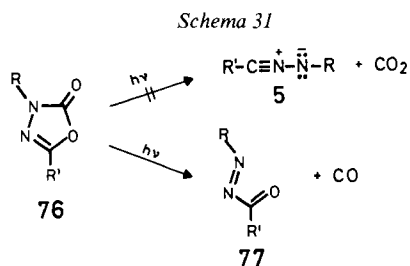
²⁵⁾ Als einzige weitere, unter Ladungsausgleich verlaufende Dimerisierungsreaktion dieser Zwitterionen käme eine thermisch erlaubte [1+3]-Cycloaddition, die auch als lineare cheletropische Reaktion aufgefasst werden kann, in Frage. Bei Benzonitril-hexafluoropropylid wurden solche reversiblen Cycloadditionen mit Isonitrilen beobachtet [66].

bene charakterisieren (vgl. auch [58][59]), die alle typischen Carbeneigenschaften wie C,H-Insertions- und [1+2]-Cycloadditionsreaktivität verloren haben²⁶⁾. Ein ähnliches reaktives Verhalten wird auch bei anderen resonanzstabilisierten Carbenen wie dem Dimethoxycarben [69] [70] oder dem Difluorcarben [71] (vgl. auch [72]) beobachtet²⁷⁾.

4.3. *Photoreaktion der 1,3,4-Oxadiazolin-2-one*. Wie die unter Kap. 3.3 geschilderten Photolyseversuche zeigen, liegen keinerlei Anhaltspunkte dafür vor, dass elektronisch angeregte 1,3,4-Oxadiazolin-2-one **76** unter Kohlendioxidabspaltung in Nitril-imine **5** übergehen (*Schema 31*)²⁸⁾. Vielmehr erwiesen sich die 3,5-diarylsubstituierten Verbindungen **19** und **21** (\equiv **76** mit $R=R'=C_6H_5$ bzw. $4-CH_3C_6H_4$) als relativ photostabil. Ein photochemischer Reaktionsweg der Oxadiazolinone **76** scheint jedoch die Spaltung in Kohlenmonoxid und das Azoketon **77** zu sein²⁹⁾. Die Weiterreaktion dieser Verbindungen hängt offensichtlich von den Substituenten R und R' ab (*Schema 32*). Bei **77** mit $R=R'=4-CH_3-C_6H_4$ besteht in Dioxan (R''-H) als Lösungsmittel und Wasserstoffdonor die vorherrschende Reaktion wahrscheinlich in einer 1,4-Photoreduktion, so dass *via* **78** das Hydrazid **55** gebildet wird.

Im Falle des Azoketons **77** ($R=C_6H_5$, $R'=CH_3$) könnte bevorzugt die photochemische Spaltung der N,Acetyl-Bindung eintreten. Die dabei gebildeten Acetylradikale hätten dann die Möglichkeit, sich zu Biacetyl zu vereinigen, aus dem sich leicht das Monophenylhydrazon **54** ableiten lässt.

Aufgrund dieser Befunde muss angenommen werden, dass das formale [1,3]-Cycloaddukt **28**, welches in schlechten Ausbeuten bei der Bestrahlung des Oxadiazolinons **19** in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester erhalten wird (weitere Beispiele siehe [11]), möglicherweise aus einer Addition des Esters

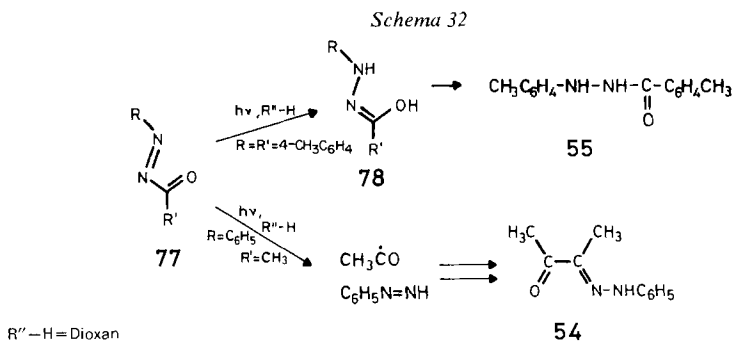


²⁶⁾ Diese Aussage gilt nicht grundsätzlich. Reichen [68] beobachtete, dass 3-phenylsubstituierte 1,3,4-Oxadiazolin-2-one vom Typ **19** bei 450–500°/0,01 Torr unter Kohlendioxidabspaltung Nitril-imine **5** ($R=C_6H_5$, $R'=C_6H_5$ oder CH_3) ergeben, die sich unter den Reaktionsbedingungen quantitativ in 3-substituierte Indazole umlagern. Die Indazolbildung lässt sich am besten durch eine intramolekulare C,H-Insertionsreaktion der Carbenform der Nitril-imine **5** erklären.

²⁷⁾ Difluorcarben besitzt einen Singulettgrundzustand (vgl. [71]), was wahrscheinlich auch für Dimethoxycarben gilt (vgl. [67]).

²⁸⁾ Wie erwähnt (vgl. ²⁶⁾) ergeben vibrationell angeregte 1,3,4-Oxadiazolin-2-one **76** ($R=C_6H_5$, $R'=CH_3$, C_6H_5) Nitril-imine **5**, die in 3-substituierte Indazole übergehen [68].

²⁹⁾ Solche Photofragmentierungen werden ganz allgemein bei im Ring β,γ -ungesättigten Fünfring-carbonylverbindungen beobachtet (vgl. [73]). Ausschliesslicher Verlust von Kohlenmonoxid tritt auch bei der Blitzpyrolyse (600°) von 2,4,4-trisubstituierten Δ^2 -1,3-Oxazolin-5-onen ein, die dabei N-Alkylidenamide bilden [74].



an elektronisch angeregtes **19** hervorgeht³⁰). Das dabei entstehende zwitterionische Addukt sollte leicht unter Abspaltung von Kohlendioxid **28** ergeben. Die Bildung der Pyrazolabkömmlinge bei der Bestrahlung von 1,3,4-Oxadiazolin-2-onen in Gegenwart von Dipolarophilen bedarf aber noch einer näheren Untersuchung.

Wir danken den spektroskopischen und analytischen Abteilungen des Organisch-chemischen Institutes der Universität Zürich für Spektren und Analysen sowie Prof. K. Grob, EAWAG, Dübendorf/ZH, für die Hilfe bei gas-chromatographischen Problemen. Die Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. - Siehe [75]. Für die Bestrahlungen wurden Uvasol-Lösungsmittel (Merck) oder Lösungsmittel für die Spektroskopie (Fluka) verwendet. Die Lösungen wurden vor der Bestrahlung in der Küvette mindestens 1/4 Std. durch Spülen mit Argon von Luftsauerstoff befreit. Für Ansätze von 20 oder 45 ml wurden zylindrische Quarz- oder Pyrexküvetten verwendet; bei ca. 80-135 ml Lösungsmittelvolumen wurde in halbmondförmigen Quarzküvetten bestrahlt. Als Strahlungsquellen dienten Hg-Hochdrucklampen des Typs Q-600 und TQ-150 (Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau).

1. Herstellung der Ausgangsmaterialien. - 1.1. 3,4-Diphenylsydnon (**15**) [12]. Smp. 182-183° (Äthanol; [12]: 184°). - UV.: s. Tab. I. - IR. (KBr): 1768, 1748 (C=O), 1267. - ¹H-NMR. ((CD₃)₂CO): 7,70 (s, C₆H₅-N(3)); 7,30 (s, C₆H₅-C(4)). - MS.: 238 (M⁺, 10), 180 (100), 103 (9), 77 (67).

1.2. 2-[¹⁵N]-3,4-Diphenylsydnon (2-[¹⁵N]-**15**). In Anlehnung an die Vorschrift von Baker *et al.* [12] für die Herstellung von **15** wurden 2,98 g (13,1 mmol) C,N-Diphenylglycin [12] in 36 ml 98proz. Schwefelsäure gelöst und bei 0° unter Rühren mit 1,00 g (14,3 mmol) kristallisiertem [¹⁵N]-Natriumnitrit (Merck, Sharp & Dohme, ca. 98% ¹⁵N) portionsweise versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1,5 Std. bei 0° gerührt und dann auf Eis gegossen. Das ausgefallene, sehr zähe Öl wurde kurz mit Wasser gewaschen und in 11 ml Essigsäure-anhydrid gelöst, die Lösung 1 Std. unter Rückfluss erhitzt und das Essigsäure-anhydrid i.V. abgedampft. Der Rückstand wurde 2mal aus Äthanol umkristallisiert; Smp. 182-183°. - MS.: 239 (M⁺, 12), 180 (100), 103 (10), 77 (69). Laut MS. betrug der Gehalt an 2-[¹⁴N]-**15** ≤ 2%.

C₁₄H₁₀N¹⁵NO₂ (239,25) Ber. C 70,30 H 4,19 N 12,11% Gef. C 70,25 H 4,22 N 11,84%

³⁰) Prinzipiell liesse sich auf diese Weise auch die Entstehung des 1,2,4-Triazols **53** deuten, indem angeregtes **19** mit der C,N-Doppelbindung von **19** im Grundzustand reagiert. Zweimalige Abspaltung von Kohlendioxid müsste zu einem zu **67** (Schema 28) isomeren cyclischen Azomethin-imin führen, aus dem dann **53** entsteht.

1.3. 4-Phenyl-3-(4-tolyl)sydnon (**16**). In Anlehnung an die Vorschrift von Baker *et al.* [12] wurde α -Brom- α -phenylessigsäure-äthylester mit 4-Toluidin zum C-Phenyl-N-(4-tolyl)glycin-äthylester umgesetzt, der nach alkalischer Hydrolyse C-Phenyl-N-(4-tolyl)glycin vom Smp. 162-163° (Äthanol) ergab. Letzteres wurde wie unter 1.2 zum Sydnon **16** umgesetzt, das nach 6mal Umkristallisieren aus Äthanol bei 152,2° schmolz. - UV.: s. Tab. I. - IR. (KBr): 1768, 1748 (C=O), 1268. - ¹H-NMR. (CD₃OD): 7,42 (s, C₆H₄-N(3)); 7,28 (s, C₆H₅-C(4)); 2,47 (s, 1 arom. CH₃). - MS.: 252 (M⁺, 10), 194 (100), 103 (10), 91 (48), 77 (9).

C₁₅H₁₂N₂O₂ (252,26) Ber. C 71,41 H 4,80 N 11,11% Gef. C 71,58 H 4,66 N 11,39%

1.4. 3,4-Bis(4-tolyl)sydnon (**17**). (4-Tolyl)acetylchlorid wurde in Analogie zur Herstellung von α -Brom- α -phenylessigsäure-äthylester [12] in α -Brom- α -(4-tolyl)essigsäure-äthylester umgewandelt und dieser mit 4-Toluidin zum C,N-Bis(4-tolyl)glycin-äthylester umgesetzt. Verseifung des Esters lieferte C,N-Bis(4-tolyl)glycin vom Smp. 163-165° (Äthanol). Nitrosierung des letzteren und anschließende Cyclisierung mit Essigsäure-anhydrid ergab das Sydnon **17** (Smp. 154,2-155,4°; Äthanol). - UV.: s. Tab. I. - IR. (KBr): 1762, 1738 (C=O), 1257. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,37, 7,17 (2 br. s, 8 arom. H); 2,50, 2,33 (2 s, 2 arom. CH₃). - MS.: 266 (M⁺, 10), 208 (100), 117 (6), 116 (8), 91 (38).

C₁₆H₁₄N₂O₂ (266,29) Ber. C 72,16 H 5,30 N 10,52% Gef. C 71,93 H 5,07 N 10,35%

1.5. 3-(*t*-Butyl)-4-phenylsydnon (**12**) [5b]. Smp. 122-123° ([5b]: 124-125,5). - UV.: s. Tab. I. - IR. (KBr): 1750 (br., C=O), 1378 und 1372 (*t*-Butyl), 1197. - ¹H-NMR. ((CD₃)₂CO): 7,51 (s, 5 arom. H); 1,60 (s, (CH₃)₃C). - MS.: 218 (M⁺, 3), 162 (C₈H₆N₂O₂, 3), 134 (C₈H₆O₂, 13), 105 (C₆H₅CO⁺, 29), 104 (14), 103 (12), 90 (14), 89 (13), 77 (12), 57 (C₄H₉⁺, 100).

C₁₂H₁₄N₂O₂ (218,25) Ber. C 66,03 H 6,46 N 12,83% Gef. C 66,09 H 6,45 N 13,07%

1.6. 3,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazolin-2-on (**19**) [27]: Smp. 112,1-112,5° (Äthanol; [27]: 113-114°). - UV.: s. Tab. I. - IR. (CHCl₃): 1778 (C=O), 1596 und 1500 (Aromat). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 8,05-7,15 (m, 2 C₆H₅). - MS.: 238 (M⁺, 77), 194 (21), 105 (5), 103 (7), 91 (100).

C₁₄H₁₀N₂O₂ (238,24) Ber. C 70,58 H 4,23 N 11,76% Gef. C 70,88 H 4,37 N 12,05%

1.7. 5-Methyl-3-phenyl-1,3,4-oxadiazolin-2-on (**20**) [15]. Smp. 92,6-92,8° ([15]: 93-94°). - UV.: s. Tab. I. - IR. (CHCl₃): 1778 (C=O), 1652, 1600 und 1503 (Aromat). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 8,0-7,0 (m, 5 arom. H); 2,35 (s, 1 arom. CH₃). - MS.: 176 (M⁺, 23), 132 (6), 91 (100).

C₉H₈N₂O₂ (176,17) Ber. C 61,36 H 4,58 N 15,90% Gef. C 61,51 H 4,83 N 16,17%

1.8. 3,5-Bis(4-tolyl)-1,3,4-oxadiazolin-2-on (**21**). N'-(4-Tolyl)-4-toluohydrazid (**55**): **55** wurde in Anlehnung an eine von Fischer [76] für die Herstellung von **33** angegebene Vorschrift aus (4-Tolyl)-

Tabelle 1. UV.-spektroskopische Daten der Ausgangsmaterialien^{a)}

Verbindung	λ max (log ϵ)	λ min (log ϵ)
3,4-Diphenylsydnon (15)	333 (3,99), 239 (4,03)	286 (3,59)
4-Phenyl-3-(4-tolyl)sydnon (16)	332 (3,96), 237 (4,12)	286 (3,60)
3,4-Bis(4-tolyl)sydnon (17) ^{b)}	342 (4,10), 242 (4,28)	298 (3,76)
3-(<i>t</i> -Butyl)-4-phenylsydnon (12)	299 (3,95), 240 (3,35)	254,5 (3,28)
2,5-Diphenyltetrazol (18)	271 (4,24), 240 S (4,11)	
3,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazolin-2-on (19)	285 (4,22), 274 (4,20), 269 (4,21), 238 (4,01)	250 (3,94)
5-Methyl-3-phenyl-1,3,4-oxadiazolin-2-on (20)	277 S (2,61), 269 S (2,86), 239 (3,90)	
3,5-Bis(4-tolyl)-1,3,4-oxadiazolin-2-on (21)	290 (4,27), 274 (4,30), 240 (4,16)	284 (4,26), 253 (4,02)

a) Die Spektren wurden in 95proz. Äthanol aufgenommen.

b) Das Spektrum wurde in Dioxan aufgenommen.

hydrazin und 4-Toluoylchlorid in 37% Ausbeute hergestellt; Smp. 180,8–181,6° (Äthanol). - UV.: s. Tab. 2. - IR. (CHCl₃): 3435 und 3320 (NH), 1670 (CONHNH), 1612 und 1508 (Aromat). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,90 (br. s, HN); 7,7–7,6 (2 überlagerte AA'BB'-Systeme, 8 arom. H); 6,20 (br., s, HN); 2,37, 2,22 (2 s, 2 arom. CH₃). - MS.: 240 (M⁺, 30), 119 (100), 91 (38), 77 (6), 65 (15).

C₁₅H₁₆N₂O (240,29) Ber. C 74,97 H 6,71 N 11,66% Gef. C 74,73 H 6,82 N 11,81%

12,0 g (0,05 mol) **55** wurden wie unter 1.6 mit 100 ml 20proz. Phosgen in Toluol (ca. 0,2 mol) umgesetzt; 8,8 g (66%) **21** vom Smp. 174,3–174,9° (Äthanol). - UV.: s. Tab. 1. - IR. (CHCl₃): 1763 (C=O), 1620 und 1510 (Aromat). - ¹H-NMR. ((CD₃)₂CO): 7,85–7,1 (m, 8 arom. H); 2,40, 2,33 (2 s, 2 arom. CH₃). - MS.: 266 (M⁺, 28), 222 (4), 117 (10), 105 (100), 91 (12).

C₁₆H₁₄N₂O₂ (266,29) Ber. C 72,16 H 5,30 N 10,52% Gef. C 71,88 H 5,47 N 10,80%

1.9. 2,5-Diphenyltetrazol (**18**) [14]. Smp. 102–103° ([14]: 101–103°). - UV.: s. Tab. 1. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 8,45–7,85 und 7,75–7,2 (2 m, arom. H). - MS.: 222 (M⁺, <1), 194 (30), 103 (6), 91 (100).

C₁₃H₁₀N₄ (222,25) Ber. C 70,25 H 4,53 N 25,20% Gef. C 70,48 H 4,76 N 25,50%

Tabelle 2. UV.-spektroskopische Daten der wichtigsten Photoprodukte^{a)}

Verbindung	λ _{max} (log ε)	λ _{min} (log ε)
2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (22)	297 (4,23), 219 (4,26)	241 (3,45)
4,5-Diphenyl-2-(4-tolyl)-1,2,3-triazol (23)	298 (4,47), 218 (4,42)	241 (3,40)
2,4,5-Tris(4-tolyl)-1,2,3-triazol (24)	302 (4,42), 223 (4,38)	244 (3,94)
1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol (53)	284 S (3,76), 243 (4,49)	
1,3-Diphenylpyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (28)	234 (4,04)	
3-Phenyl-1-(4-tolyl)pyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (29)	353 (3,52), 238 (4,30)	320 (3,14)
1,3-Diphenyl-1,3a,4,8b-tetrahydro-indeno[2,1-d]pyrazol (31)	353 (3,96), 238 (3,87)	278 (3,46)
3-Phenyl-1-(4-tolyl)-1,3a,4,8b-tetrahydro-indeno[2,1-d]pyrazol (32)	356 (4,14), 240 (4,14)	282 (3,69)
N'-Phenylbenzohydrazid (33)	273 (3,52), 232 (4,24)	259 (3,45)
N'-(4-Tolyl)-4-toluohydrazid (55)	280–265 S (3,57), 238 (4,37)	
N'-Acetyl-N'-phenylbenzohydrazid (35)	229 (4,24)	
N'-Phenyl-N'-propionylbenzohydrazid (36)	229 (4,22)	
N'-Acetyl-N'-(4-tolyl)benzohydrazid (37)	229 (4,29)	
N'-Propionyl-N'-(4-tolyl)benzohydrazid (38)	228 (4,29)	
N'-Acetyl-N'-(4-tolyl)-4-toluohydrazid (39)	237 (4,33)	
N'-Propionyl-N'-(4-tolyl)-4-toluohydrazid (40)	236 (4,35)	

^{a)} Die Spektren wurden in 95proz. Äthanol aufgenommen.

2. Herstellung von Vergleichspräparaten. - 2.1. 2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (**22**) [16]. 1,0 g Benzilbis(phenylhydrazon) wurde in 40 ml Äthanol/Benzol 3:1 gelöst. Es wurde mit 1,0 g Jod und 20 ml 6proz. Natriumäthylatlösung versetzt und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Die schwarzbraune Lösung wurde zuerst mit Benzol durch 30 g Kieselgel filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand an 30 g Kieselgel mit Hexan/Benzol 9:1 chromatographiert: 103 mg (13%) **9** vom Smp. 119–120° (Pentan; [16]: 120–121°). - UV.: s. Tab. 2. - IR. (KBr): 1597, 1495 (Aromat). - ¹H-NMR. (CCl₄): 8,35–8,0 (d-artiges m, 2 arom. H); 7,75–7,1 (m, 13 arom. H). - MS.: 297 (M⁺, 100), 194 (4), 165 (4), 148,5 (M⁺, 2), 103 (10), 91 (92), 77 (25).

2.2. 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol (**53**) [27]. **53** wurde gemäss [27] durch Zusammenschmelzen von Dibenzamid [77] und Phenylhydrazin-hydrochlorid bei 150° in 10% Ausbeute hergestellt; Smp.

105,8–106,7° (Äthanol; [27]: 103–104°). – UV.: s. *Tab. 2*. – IR. (KBr): 1600, 1524, 1502 (Aromat). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 8,45–7,1 (*m*, arom. H). – MS.: 297 (*M*⁺, 41), 194 (38), 165 (2), 148,5 (*M*²⁺, 3), 105 (13), 91 (100), 77 (13).

C₂₀H₁₅N₃ (297,34) Ber. C 80,78 H 5,09 N 14,13% Gef. C 81,10 H 4,96 N 14,14%

2.3. *Biacetyl-monophenylhydrazon (54)* [78]. Smp. 134–135° ([78]: 134°). – IR. (CHCl₃): 3355 (NH), 1667 (C=O), 1605, 1572, 1495 (Aromat), 1250. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,70 (*br. s.*, HN); 7,5–6,65 (*m*, 5 arom. H); 2,43, 1,97 (2 *s*, 2 CH₃). – MS.: 176 (*M*⁺, 44), 133 (2), 92 (68), 77 (6), 65 (33), 43 (100).

C₁₀H₁₂N₂O (176,21) Ber. C 68,15 H 6,86 N 15,89% Gef. C 68,43 H 7,08 N 15,94%

2.4. *N'-Acetyl-N'-phenylbenzohydrazid (35)*. 0,50 g (2,21 mmol) *N'*-Phenylbenzohydrazid (**33**) wurden in 25 ml Essigsäure-anhydrid gelöst und mit 2 ml Pyridin versetzt. Das Gemisch wurde 1 Std. auf 120° erwärmt, nach Abdestillieren des Essigsäure-anhydrids in Äther aufgenommen, mit 2N Schwefelsäure und dann mit NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt. **35** wurde mittels präp. DC. (Äther) von unverändertem **33** abgetrennt und bei 180°/0,01 Torr destilliert. Das Destillat (0,09 g, 16%) erstarrte zu einem Glas. – UV.: s. *Tab. 2*. – IR. (KBr): 3480, 3270 (NH), 1698 und 1669 (C=O, Amid), 1602, 1588, 1495 (Aromat). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 9,53 (*br. s.*, HN); 7,8–6,8 (*m*, 10 arom. H); 2,03 (*s*, CH₃CO). – MS.: 254 (*M*⁺, <1), 212 (55), 105 (100), 77 (56), 43 (31).

C₁₅H₁₄N₂O₂ (254,28) Ber. C 70,85 H 5,54 N 11,01% Gef. C 70,70 H 5,29 N 11,22%

2.5. *N'-Phenyl-N'-propionylbenzohydrazid (36)*. In Analogie zu 2.4 wurde **33** mit Propionsäure-anhydrid 2 Std. auf 110° erhitzt und **36** mittels präp. DC. (Äther) von unverändertem **33** abgetrennt und aus Essigester umkristallisiert: 0,15 g (24%) vom Smp. 193,5–194°. – UV.: s. *Tab. 2*. – IR. (KBr): 3275 (NH), 1692 und 1646 (C=O, Amid), 1599, 1589, 1497 (Aromat). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 9,40 (*s*, HN); 7,8–6,9 (*m*, 10 arom. H); 2,32 (*qa*, *J*=7, CH₂); 1,08 (*t*, *J*=7, CH₃). – MS.: 268 (*M*⁺, <1), 212 (67), 105 (100), 77 (53), 57 (20).

C₁₆H₁₆N₂O₂ (268,31) Ber. C 71,62 H 6,01 N 10,44% Gef. C 71,47 H 5,93 N 10,56%

2.6. *1,5-Diphenylpyrazol-3,4-dicarbonensäure-dimethylester (30)* [18]. 100 mg (0,42 mmol) 3,4-Diphenylsydnon (**15**) wurden mit 1,0 g Acetylendicarbonensäure-dimethylester in 20 ml Diäthylenglykoldimethyläther 8 Std. auf 160° erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i.V. wurde der Rückstand an Kieselgel (Hexan/Äther 9:1) chromatographiert. Nach Destillation bei 160°/0,001 Torr wurden 113 mg (80%) **30** erhalten, das beim Stehenlassen kristallisierte; Smp. 93–95° ([18]: 97–97,5°; vgl. auch [6]). – IR. (KBr): 1720 (C=O, Ester). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,5–7,0 (*m*, 10 arom. H); 3,99 und 3,77 (2 *s*, 2 COOCH₃).

3. Bestrahlungsversuche. – Die Bestrahlungsversuche wurden, sofern nichts anderes vermerkt wird, in Pyrexgefäßen ausgeführt.

3.1. *Bestrahlungen von 3,4-Diphenylsydnon (15)*. 3.1.1. *In Dioxan*. 200 mg **15** wurden in 45 ml trockenem Dioxan (*c* = 1,87 · 10⁻²M) 3,5 Std. bestrahlt. Das Dioxan wurde abdestilliert und der braune Rückstand mittels präp. DC. (Pentan) gereinigt, wobei 31,7 mg (25%) *2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (22)* als schwach gelbliche Kristalle vom Smp. 121,0–121,5° (Pentan) erhalten wurden; der Misch-Smp. mit dem unter 2.1 beschriebenen **22** zeigte keine Depression. – Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung (Benzol): 285.

C₂₀H₁₅N₃ (297,34) Ber. C 80,78 H 5,09 N 14,13% Gef. C 80,43 H 5,04 N 14,50%

3.1.2. *In Dioxan in Gegenwart von Acetylendicarbonensäure-dimethylester*. 100 mg **15** und 2,07 g Acetylendicarbonensäure-dimethylester (35 Moläquiv. in bezug auf **15**) wurden in 40 ml Dioxan (*c* = 9 · 10⁻³M) 2 Std. bestrahlt. Nach 2maliger präp. DC. (Pentan/Äther 5:2) wurden 103 mg (77%) *1,3-Diphenylpyrazol-4,5-dicarbonensäure-dimethylester (28)* als farblose Kristalle erhalten; Smp. 151–153° (Äther; [18]: 153–154°). – UV.: s. *Tab. 2*. – IR. (KBr): 1730 (C=O, Ester). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,9–7,2 (*m*, 10 arom. H); 3,87 und 3,83 (2 *s*, 2 COOCH₃). – MS.: 336 (*M*⁺, 71), 305 (100), 303 (28), 218 (7), 180 (22), 77 (59).

C₁₉H₁₆N₂O₄ (336,33) Ber. C 67,85 H 4,80 N 8,33% Gef. C 67,68 H 4,91 N 8,48%

3.1.3. *In Dioxan in Gegenwart von Inden.* 150 mg **15** und 1,70 g frisch destilliertes Inden (23 Mol-äquiv. in bezug auf **15**) wurden in 40 ml Dioxan 30 Min. bestrahlt. Die Photoprodukte wurden mittels Chromatographie an 60 g Kieselgel mit Hexan/Äther 9:1 aufgetrennt: 107 mg (68%) *1,3-Diphenyl-1,3a,4,8b-tetrahydro-indeno[2,1-d]pyrazol* (**31**) und 5 mg **22**, das durch GC.-Vergleich und MS. identifiziert wurde. **31**: Smp. 169–170° (Pentan/Äther; [19]: 170–171°). - UV.: s. Tab. 2. - IR. (KBr): 1594, 1504, 1496 (Aromat), 1398, 1331, 1130. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 8,0–6,7 (*m*, 14 arom. H); 5,90 (*d*, *J* = 11, H–C(8b)); 4,41 (*d* × *d* × *d*, *J* = 11, 8 und 3, H–C(3a)); 3,7–3,1 (*AB*-System, *J*(*A, B*) = 17, *J*(*B, 3a*) = 8, *J*(*A, 3a*) = 3, 2 H–C(4)). - MS.: 310 (*M*⁺, 63), 195 (14), 115 (26), 91 (100), 77 (28).

C₂₂H₁₈N₂ (310,40) Ber. C 85,12 H 5,84 N 9,02% Gef. C 84,84 H 5,80 N 9,13%

3.1.4. *In Dioxan in Gegenwart von 4-Toluonitril.* 200 mg **15** wurden in 45 ml Dioxan/4-Toluonitril 1:1 3,5 Std. bestrahlt. Als einziges Photoprodukt wurde **22** in 18% Ausbeute isoliert. Weitere Photoprodukte traten nicht in isolierbaren Mengen auf.

3.1.5. *In Acetonitril.* 200 mg **15** wurden in 45 ml Acetonitril 3,5 Std. bestrahlt. Als einziges Photoprodukt wurde **22** in 26% Ausbeute isoliert.

3.1.6. *In Dioxan/Wasser 3:1.* 100 mg **15** wurden in Dioxan/Wasser 3,5 Std. bestrahlt. Als einziges Photoprodukt wurde **22** (ca. 20%) isoliert.

3.1.7. *In Dioxan/Wasser 3:1 in Gegenwart von Triäthylamin.* 100 mg **15** wurden in 45 ml Dioxan/Wasser gelöst, 1 ml Triäthylamin wurde zugefügt und die Lösung 3,5 Std. bestrahlt. Als einziges Photoprodukt wurde **22** isoliert. Im DC. des Photoansatzes waren in sehr geringen Mengen weitere Produkte zu erkennen.

3.1.8. *In Dioxan/Wasser 3:1 in Gegenwart von 4-Toluolsulfonsäure.* 200 mg **15** wurden in 45 ml Dioxan/Wasser gelöst, mit 4,18 g 4-Toluolsulfonsäure-hydrat versetzt und 3,5 Std. bestrahlt. Mittels präp. DC. (Äther) liessen sich 38 mg (19%) **15** und 120 mg (67%) *N*'-Phenylbenzohydrazid (**33**) gewinnen. **22** wurde nicht mehr beobachtet. **33**: Smp. 169–171° (Äthanol). Der Misch-Smp. mit unabhängig aus Phenylhydrazin und Benzoylchlorid synthetisiertem Material zeigte keine Depression. - UV.: s. Tab. 2. - IR. (KBr): 3330 und 3280 (NH), 1650 (C=O, Amid), 1610, 1587, 1501 (Aromat). - MS.: 212 (*M*⁺, 38), 105 (100), 77 (63).

C₁₃H₁₂N₂O (212,25) Ber. C 73,56 H 5,69 N 13,19% Gef. C 73,68 H 5,40 N 13,21%

3.1.9. *In Dioxan/2N Essigsäure 3:1.* 200 mg **15** wurden in 40 ml Dioxan/2N Essigsäure (*c* = 2,10 · 10⁻²M) 3,5 Std. bestrahlt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und die Lösung mit NaHCO₃-Lösung gewaschen. Mittels präp. DC. (Äther) wurden Spuren von **15** abgetrennt und das Photoprodukt bei 180°/0,01 Torr destilliert: 120 mg (56%) *N*'-Acetyl-*N*'-phenylbenzohydrazid (**35**), das zu einem Glas erstarrte. Es erwies sich in allen spektralen und chromatographischen Daten als identisch mit unabhängig synthetisiertem Material (vgl. 2.4).

C₁₅H₁₄N₂O₂ (254,28) Ber. C 70,85 H 5,54 N 11,01% Gef. C 71,04 H 5,28 N 11,37%

3.1.10. *In Dioxan/1N Essigsäure/1N Natriumacetatlösung 6:1:1.* Es wurde wie unter 3.1.9 beschrieben verfahren: 126 mg (59%) **35**.

3.1.11. *In Dioxan/2N Propionsäure 3:1.* Bestrahlung und Aufarbeitung wie unter 3.1.9 beschrieben lieferte nach präp. DC. und Umkristallisation aus Essigester 135 mg (60%) *N*'-Phenyl-*N*'-propionylbenzohydrazid (**36**); Smp. 190–192°. Der Misch-Smp. mit unabhängig synthetisiertem Material (vgl. 2.5) zeigte keine Depression.

C₁₆H₁₆N₂O₂ (268,31) Ber. C 71,62 H 6,01 N 10,44% Gef. C 71,57 H 6,25 N 10,52%

3.1.12. *In Äthanol.* 100 mg **15** wurden in 45 ml 99proz. Äthanol 3,5 Std. bestrahlt. Als einziges Photoprodukt wurde mittels DC.- und GC.-Vergleich **22** nachgewiesen. Ein qualitativer Vergleich mit dem Bestrahlungsansatz in Dioxan (vgl. 3.1.1) zeigte, dass **22** in vergleichbarer Menge entstanden war.

3.1.13. *In Dioxan/Äthanol 1:1 in Gegenwart von wasserfreier 4-Toluolsulfonsäure.* 200 mg **15** wurden in 45 ml Dioxan/Äthanol³¹⁾ 1:1 4 Std. bestrahlt. Nach Neutralisation mit NaHCO₃ und Eindampfen des

³¹⁾ Käufliches 99,5proz. Äthanol wurde nach Standardmethode durch 12stdg. Rückflusskochen über Magnesium absolut erhalten.

Lösungsmittels konnten mittels präp. DC. (Hexan/Chloroform 1:2) und Destillation bei 90–110°/15 Torr 53 mg (42%) *Benzoessäure-äthylester* isoliert werden. Die Identifikation erfolgte durch Vergleich (IR., NMR., MS.) mit authentischem Material. Orthobenzoessäure-triäthylester konnte in der Photolyse-Lösung auch bei kürzerer Bestrahlungsdauer (0,5 Std. bzw. 2 Std.) nicht nachgewiesen werden (GC.).

3.2. *Bestrahlungen von 2-[¹⁵N]-3,4-Diphenylsydnon(2-[¹⁵N]-15)*. 3.2.1. In *Dioxan*. 200 mg 2-[¹⁵N]-15 wurden wie unter 3.1.1 bestrahlt und das 1,2,3-Triazol isoliert. Umkristallisation aus Äthanol ergab 30 mg (24%) 1,3-[¹⁵N]-2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (1,3-[¹⁵N]-22), das durch seinen Smp., seine spektralen und chromatographischen Daten charakterisiert wurde. - MS.: 299 (M^+ , 100), 195 (3), 165 (6), 149,5 (M^{2+} , 4), 104 (6), 91 (68), 77 (14).

$C_{20}H_{15}^{15}N_2N$ (299,35) Ber. C 80,25 H 5,05 N 14,70% Gef. C 80,09 H 5,22 N 14,45%

3.2.2. In *Dioxan* in Gegenwart von *Acetylendicarbonsäure-dimethylester*. 100 mg 2-[¹⁵N]-15 wurden wie unter 3.1.2 bestrahlt und der entstandene 2-[¹⁵N]-1,3-Diphenylpyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester ([¹⁵N]-28) mittels präp. DC. in 81% Ausbeute isoliert. [¹⁵N]-28 wurde durch Vergleich der spektralen Daten mit denjenigen von 28 (vgl. 3.1.2) identifiziert. - MS.: 337 (M^+ , 73), 306 (100), 304 (30), 219 (9), 180 (22), 77 (65).

$C_{19}H_{16}^{15}NNO_4$ (337,33) Ber. C 67,65 H 4,78 N 8,60% Gef. C 67,38 H 5,07 N 8,48%

3.3. *Bestrahlungen von 4-Phenyl-3-(4-tolyl)sydnon (16)*. 3.3.1. In *Dioxan*. 200 mg 16 wurden in 45 ml *Dioxan* ($c = 1,77 \cdot 10^{-2} M$) 3 Std. bestrahlt. Nach präp. DC. (Pentan/Äther 2:1) wurden 35 mg (28%) gelbliche Kristalle von 4,5-Diphenyl-2-(4-tolyl)-1,2,3-triazol (23) erhalten, Smp. 108–109° (Pentan). - UV.: s. Tab. 2. - IR. (KBr): 1610, 1510, 1458, 1443, 1440, 1378, 1320, 1295, 1275, 1265, 1073, 1005, 990, 971, 965, 825, 783, 768, 740, 697, 666. - ¹H-NMR. ($CDCl_3$): 8,2–7,15 (m, 14 arom. H); 2,40 (s, arom. CH_3). - MS.: 311 (M^+ , 100), 208 (< 1), 165 (4), 155,5 (M^{2+} , 5), 105 (77), 104 (21), 103 (9), 77 (19).

$C_{21}H_{17}N_3$ (311,38) Ber. C 81,00 H 5,50 N 13,49% Gef. C 80,67 H 5,97 N 13,71%

3.3.2. In *Dioxan*/Benzonitril 1:1. Es wurde wie unter 3.3.1 verfahren und ausschliesslich 23 in 27proz. Ausbeute erhalten.

3.3.3. In *Dioxan* in Gegenwart von *Acetylendicarbonsäure-dimethylester*. 100 mg 16 wurden wie unter 3.1.2 für die Bestrahlung von 15 beschrieben umgesetzt. Mittels präp. DC. (Pentan/Äther 5:2) wurden 108 mg (78%) 3-Phenyl-1-(4-tolyl)pyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (29) vom Smp. 103–104° (Äther) isoliert. - UV.: s. Tab. 2. - IR. (KBr): 1735 (C=O, Ester). - ¹H-NMR. ($CDCl_3$): 8,0–7,05 (m, 9 arom. H); 3,85, 3,83 (2 s, 2 $COOCH_3$); 2,41 (s, arom. CH_3). - MS.: 350 (M^+ , 100), 319 (70), 232 (6), 194 (2), 91 (58), 77 (28).

$C_{20}H_{18}N_2O_4$ (350,37) Ber. C 68,56 H 5,17 N 7,99% Gef. C 68,31 H 4,92 N 8,08%

3.3.4. In *Dioxan* in Gegenwart von *Inden*. In Analogie zu 3.1.3 wurden aus 16 und Inden nach präp. DC. 69 mg (44%) 3-Phenyl-1-(4-tolyl)-1,3a,4,8b-tetrahydro-indeno[2,1-d]pyrazol (32) und 6 mg Triazol (32) isoliert. 32: Smp. 178–179° (Pentan/Äther). - UV.: s. Tab. 2. - IR. (KBr): 1616, 1517 (Aromat), 1395, 1139, 812, 760, 744, 697.

3.3.5. In *Dioxan*/2N *Essigsäure* 3:1. Die in Analogie zu 3.1.9 durchgeführte Bestrahlung von 16 lieferte nach präp. DC. und Destillation bei 190–200°/0,01 Torr 150 mg (67%) N'-Acetyl-N'-(4-tolyl)-benzohydrazid (37), das zu einem Glas erstarrte. - UV.: s. Tab. 2. - IR. (KBr): 3240 (NH), 1698 und 1664 (C=O, Amid), 1518 (Aromat). - ¹H-NMR. ($CDCl_3$): 9,20 (br. s, HN); 7,9–6,8 (m, 9 arom. H); 2,28 (s, arom. CH_3); 2,02 (s, CH_3CO). - MS.: 268 (M^+ , < 1), 226 (65), 121 (24), 105 (100), 91 (16), 77 (54), 43 (35).

$C_{16}H_{16}N_2O_2$ (268,31) Ber. C 71,62 H 6,01 N 10,44% Gef. C 71,30 H 5,83 N 10,29%

3.3.6. In *Dioxan*/2N *Propionsäure* 3:1. Bestrahlung von 16 in Analogie zu 3.1.11 lieferte nach präp. DC. und Destillation bei 190–200°/0,01 Torr 140 mg (62%) N'-Propionyl-N'-(4-tolyl)-benzohydrazid (38), das zu einem Glas erstarrte. - UV.: s. Tab. 2. - IR. (KBr): 3280 (NH), 1695 und 1667 (C=O, Amid), 1515 (Aromat). - ¹H-NMR. ($CDCl_3$): 9,58 (s, HN); 7,8–6,75 (m, 9 arom. H); 2,27 (m, arom. CH_3),

CH_3CH_2); 1,03 (t , $J = 7$; CH_3CH_2). - MS.: 282 (M^+ , < 1), 226 (90), 121 (20), 105 (100), 91 (16), 77 (47), 57 (19).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (282,34) Ber. C 72,31 H 6,42 N 9,92% Gef. C 72,53 H 6,69 N 9,64%

3.3.7. In Dioxan in Gegenwart von 3,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazolin-2-on (**19**). 100 mg (0,40 mmol) **16** und 200 mg (0,84 mmol) **19** wurden in 45 ml Dioxan 3 Std. bestrahlt. Als Hauptprodukt wurde das Triazol **23** gebildet, das durch Vergleich (DC., GC., MS.) mit dem aus Versuch 3.3.1 erhaltenen Produkt identifiziert wurde. Neben **23** wurde in geringer Menge 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol (**53**) durch GC.-Vergleich mit authentischem **53** (vgl. 2.2) nachgewiesen. Ein weiteres 1,2,4-Triazol (Nachweisbarkeitsgrenze ca. 5%) wurde nicht beobachtet.

3.4. Bestrahlungen von 3,4-Bis(4-tolyl)sydnon (**17**). 3.4.1. In Dioxan. 200 mg **17** wurden in 45 ml Dioxan ($c = 1,67 \cdot 10^{-2}\text{M}$) 3 Std. bestrahlt. Die Aufarbeitung mittels präp. DC. (Pentan) lieferte 41 mg (32%) 2,4,5-Tris(4-tolyl)-1,2,3-triazol (**24**), das nach Umkristallisation aus Pentan/Äther als gelbliche Kristalle erhalten wurde, Smp. 128–129°. - UV.: s. Tab. 2. - IR. (KBr): 1610, 1508, 1451, 1373, 1315, 1287, 1262, 1180, 1110, 988, 970, 817. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 8,2–7,05 (m , 12 arom. H); 2,40 (s , 3 arom. CH_3). - MS.: 339 (M^+ , 100), 222 (4), 193 (4), 169,5 (M^{2+} , 2), 105 (80), 91 (33), 78 (37).

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3$ (339,44) Ber. C 81,38 H 6,23 N 12,37% Gef. C 81,55 H 6,14 N 12,59%

3.4.2. In Dioxan/2N Essigsäure 3:1. Die Bestrahlung gemäss 3.1.9 lieferte nach präp. DC. und Destillation bei 190–200°/0,01 Torr 110 mg (52%) N' -Acetyl- N' -(4-tolyl)-4-toluohydrazid (**39**), das zu einem Glas erstarrte. - UV.: s. Tab. 2. - IR. (KBr): 3470, 3275 (NH), 1692 und 1667 ($\text{C}=\text{O}$, Amid), 1620, 1518 (Aromat). - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 9,27 (br. s , HN); 7,8–6,75 (m , 8 arom. H); 2,29 (s , 2 arom. CH_3); 2,03 (s , CH_3CO). - MS.: 282 (M^+ , < 1), 240 (50), 121 (8), 119 (100), 91 (47), 43 (29).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (282,34) Ber. C 72,31 H 6,42 N 9,92% Gef. C 71,93 H 6,59 N 9,96%

3.4.3. In Dioxan/2N Propionsäure 3:1. Die Bestrahlung gemäss 3.1.11 lieferte nach präp. DC. und Destillation bei 190–200°/0,01 Torr 128 mg (58%) N' -Propionyl- N' -(4-tolyl)-4-toluohydrazid (**40**), das zu einem Glas erstarrte. - UV.: s. Tab. 2. - IR. (KBr): 3480, 3280 (NH), 1695 und 1665 ($\text{C}=\text{O}$, Amid), 1620, 1515 (Aromat). - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 9,40 (s , HN); 7,8–6,75 (m , 8 arom. H); 2,29 (s , 2 arom. CH_3); CH_3CH_2); 1,05 (t , $J = 7$, CH_3CH_2). - MS.: 296 (M^+ , < 1), 240 (55), 121 (7), 119 (100), 91 (40), 57 (15).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (296,37) Ber. C 72,94 H 6,80 N 9,45% Gef. C 73,30 H 6,52 N 9,79%

3.5. Bestrahlung eines Gemisches von **16** und **17**. Ein Gemisch von 100 mg **16** ($c = 8,85 \cdot 10^{-3}\text{M}$) und 100 mg **17** ($c = 8,35 \cdot 10^{-3}\text{M}$) wurde in 45 ml Dioxan 2,5 Std. bestrahlt. Mittels präp. DC. (Pentan) wurden Begleitstoffe von der Triazolfraktion abgetrennt. Diese wies im GC. drei Pike mit den relativen Retentionszeiten 1,00, 1,48 und 2,15 im Verhältnis 1:2,4:1,4 auf. Durch Zumischen der authentischen Triazole **23** und **24** wurde gezeigt, dass die Pike mit den relativen Retentionszeiten 1,00 und 2,15 dem Triazol **23** bzw. **24** entsprechen. Deshalb wurde der Pik bei 1,48 dem 4-Phenyl-2,5-bis(4-tolyl)-1,2,3-triazol (**26**) zugeschrieben. Dies bestätigt auch das MS. des Triazolgemisches, das M^+ -Pike bei 339 (23), 325 (55) und 311 (29) zeigte. Der Basispik lag bei $m/e = 105$ (100). Das aus den M^+ -Piken berechnete Verhältnis der drei Triazole **23**, **24** und **26** beträgt 1:2,4:1,3.

3.6. Bestrahlungen von 3-(t -Butyl)-4-phenylsydnon (**12**). 3.6.1. In Benzol. 126 mg (0,580 mmol) **12** in 40 ml Benzol ($c = 1,45 \cdot 10^{-2}\text{M}$) wurden in Analogie zu [5b] mit einer 125W-Hg-Hochdrucklampe (Philips) 45 Min. bestrahlt. Abdampfen des Lösungsmittels, präp. DC. des Rückstandes (Benzol/Essigester 4:1) und Umkristallisation aus Äthanol lieferte 22 mg (25%) 1-Benzoyl-2-(t -butyl)-4-phenyl-1,2-diazetid-3-on (**14**) vom Smp. 110–112° ([5b]: 114–115°). - UV.: 296 S (3,05), 269 S (3,56), 220 (4,05). - IR. (KBr): 1786 ($\text{C}=\text{O}$, β -Lactam; [5b]: 1780), 1688 (Amid I; [5b]: 1680), 1458 und 1452 sowie 1370 und 1365 (Dublette, t -Butyl), weitere Banden bei 1290, 1278, 1217. - IR. (CHCl_3): 1775 ($\text{C}=\text{O}$, β -Lactam), 1697 (Amid I). - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 7,7–7,1 (m , 10 arom. H); 5,33 (s , H–C(4)); 1,59 (s , (CH_3)₃C). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 176,9 (s , C(3)); 167,0 (s , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}$); 132,7, 129,1–127,6 (6d, arom. C); 131,8, 131,4 (2 s , 2 arom. C); 80,0 (d, C(4)); 60,7 (s , (CH_3)₃C); 28,1 (qa , (CH_3)₃C). - MS.: 308 (M^+ , 5), 210 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NH}-\text{COOC}_6\text{H}_5^+$, 6), 209 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNCOOC}_6\text{H}_5^+$, 5), 118 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCO}^+$, 10), 106 (14), 105

($C_6H_5CO^+$, 100), 103 (11), 91 (5), 90 (7), 89 (7), 84 ($(CH_3)_2CNCO^+$, 7), 77 ($C_6H_5^+$, 44), 57 ($(CH_3)_3C^+$, 16). - Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung (2-Propanol): Gef. 347.

$C_{19}H_{20}N_2O_2$ (308,37) Ber. C 74,00 H 6,54 N 9,05% Gef. C 73,87 H 6,44 N 8,77%

In einem zweiten Versuch wurden 226 mg (1,04 mmol) **12** in 40 ml Benzol ($c = 2,59 \cdot 10^{-2} M$) 1 Std. bestrahlt. Der dabei durch die Lösung geleitete Stickstoff wurde in eine Waschflasche mit frischer Bariumhydroxidlösung eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit wurde die Lösung trüb. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 40 mg (25%) **14** erhalten. Bei einem entsprechenden Blindversuch (2 Std.) blieb die Lösung klar.

In einem weiteren Experiment wurden 220 mg (1,01 mmol) **12** in 40 ml Benzol ($c = 2,52 \cdot 10^{-2} M$) in der üblichen Weise 1 Std. bestrahlt. Das dabei durch die Lösung geleitete Argon wurde in einem NMR.-Röhrchen durch eine Schmelze von 0,55 g Phenol und 0,2 ml konz. Schwefelsäure (90°) geleitet [79]. Danach wurde weitere 50 Min. Argon durchgeleitet und die Schmelze 1 Std. auf 120° erhitzt. Im 1H -NMR.-Spektrum (TMS extern) trat das Signal der *t*-Butylgruppe von 4-(*t*-Butyl)phenol bei ca. 1,1 ppm auf. Nach Ausschütteln der Phenole mit Petroläther (30-60°) wurden 28,2 mg Eicosan als Standard zugegeben und an zwei Kapillar-GC.-Kolonnen (Silar, XE-60) 4-(*t*-Butyl)phenol nachgewiesen (Ausbeute 8 bzw. 11%).

3.6.2. In *Tetrachlorkohlenstoff*. 32 mg (0,147 mmol) **12** in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff ($c = 1,47 \cdot 10^{-2} M$) wurden wie unter 3.6.1 60 Min. bestrahlt und aufgearbeitet: 5,8 mg (28%) **14** vom Smp. 110-112°. Der Misch-Smp. mit unter 3.6.1 beschriebenem **14** zeigte keine Depression, die IR.-Spektren waren identisch.

3.6.3. In *Alkoholen*. a) 21,2 mg (0,097 mmol) **12** in 8 ml Methanol ($c = 1,21 \cdot 10^{-2} M$) wurden wie unter 3.6.1 30 Min. bestrahlt: 4,0 mg (27%) **14** (Misch-Smp., IR.).

b) 809 mg (3,71 mmol) **12** in 300 ml Äthanol ($c = 1,24 \cdot 10^{-2} M$) wurden 1 Std. bestrahlt. Ein Sechstel des Gemisches wurde für GC.-Analysen verwendet; dabei wurde kein Phenyllessigsäure-äthylester nachgewiesen (Nachweisbarkeitsgrenze < 0,2%). Der Rest wurde nach Abdampfen des Lösungsmittels an 35 g Kieselgel (Benzol) chromatographiert. Es wurden nach üblicher Aufarbeitung 87 mg (18%) **14** erhalten (Misch-Smp., IR.).

c) 133,3 mg (0,611 mmol) **12** in 40 ml 2-Propanol ($c = 1,53 \cdot 10^{-2} M$) wurden wie unter 3.6.1 80 Min. bestrahlt: 23,6 mg (25%) **14** (Misch-Smp., IR.).

d) 263,7 mg (1,208 mmol) **12** in 40 ml Benzol/*O*-Deuteriomethanol 1:3 ($c = 3,02 \cdot 10^{-2} M$) wurden 45 Min. bestrahlt. Aufarbeitung wie unter 3.6.1 lieferte 51,8 mg (28%) 4-Deuterio-**14** vom Smp. 110-112°. - 1H -NMR. ($CDCl_3$): 7,7-7,0 (*m*, 10 arom. H); 5,32 (*s*, 0,47 H, H-C(4)); 1,60 (*s*, $(CH_3)_3C$). - MS.: 309 (M^+ , $C_{19}H_{19}DN_2O_2$, 1,8), 308 ($C_{19}H_{20}N_2O_2$, 1,5), 211 ($C_6H_5CD=NHCOC_6H_5^+$, 3,1), 210 ($C_6H_5CD=NCOC_6H_5^+$ und $C_6H_5CH=NHCOC_6H_5^+$, 4,3), 209 ($C_6H_5CH=NCOC_6H_5^+$, 1,7), 119 ($C_6H_5CDCO^+$, 3,2), 118 ($C_6H_5CHCO^+$, 2,8), 105 (100), 77 (22), 57 (8). - Deuteriumgehalt: $0,53 \pm 0,05$ D/Molekel.

Nach 45 Min. Bestrahlung von 66,86 mg (0,217 mmol) **14** in 40 ml Benzol/*O*-Deuteriomethanol 1:3 wurden 43,48 mg (65%) **14** zurückgewonnen (Smp. 110-112°). Laut 1H -NMR. und MS. enthielt das zurückisolierte Material weniger als 0,05 D/Molekel.

3.6.4. In *Dioxan/Wasser*. 204,1 mg (0,935 mmol) **12** in 80 ml Dioxan/Wasser 3:1 wurden wie unter 3.6.1 beschrieben 60 Min. bestrahlt. Abdampfen des Lösungsmittels und 2malige präp. DC. (Benzol/Essigester 4:1 bzw. Benzol) lieferte 18 mg (12,5%) **14** (Misch-Smp., IR.).

3.6.5. In *Aceton*. 216,5 mg (0,993 mmol) **12** in 40 ml Aceton ($c = 2,48 \cdot 10^{-2} M$) wurden 2 Std. bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand chromatographiert (Benzol/Essigester 4:1), wobei drei Zonen auftraten. Die erste ergab nach Chromatographie (Chloroform) 9,5 mg (6%)³²⁾ rote Kristalle von *1,2-Bis(t-butylazo)-1,2-diphenyläthyl*en (**42**) vom Smp. 120-122° (Äthanol). - UV.: 303 (3,99), 249 (4,12); min. 281 (3,94). - IR. (KBr): 1603, 1584 und 1497 (Aromat), intensive Banden bei 1447, 1361, 1211, 1077, 755, 700. - 1H -NMR. (CCl_4): 7,4-6,9 (*m*, 10 arom. H); 1,09 (*s*, ca. 18 H, 2 $(CH_3)_3C$). - MS.: 291 ($M^+ - (CH_3)_3C$, < 1), 263 ($M^+ - (CH_3)_3C - N_2$, < 1), 178 ($C_6H_5C=CC_6H_5^+$, 10), 57 ($(CH_3)_3C^+$, 100). - Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung (Benzol): Gef. 334.

$C_{22}H_{28}N_4$ (348,48) Ber. C 75,82 H 8,10 N 16,08% Gef. C 75,89 H 8,17 N 16,02%

³²⁾ Ausbeuten bezogen auf umgesetztes **12**.

Aus der zweiten Zone wurden nach Chromatographie (Benzol) 21,9 mg (15%)³²⁾ **14** (Misch-Smp., IR.) erhalten, aus der dritten Zone 18,65 mg **12** (9%) zurückisoliert (Smp., IR.).

3.6.6. In Benzol/Propionsäure. 400 mg (1,835 mmol) **12** in 70 ml Benzol ($c = 1,5 \cdot 10^{-2} M$) wurden in Gegenwart von 10 Moläquiv. Propionsäure 1 Std. bestrahlt. Nach dem Einengen der Lösung durch teilweises Abdestillieren des Lösungsmittels bei Normaldruck über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen wurden im GC. 3% Propionsäure-benzylester³³⁾ nachgewiesen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels (RV.) wurde der Rückstand in 150 ml Methylenchlorid aufgenommen, mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen und die organische Phase wie üblich weiterbehandelt. Präp. DC. des Rückstandes (Benzol/Essigester 4:1) und nochmalige Chromatographie der drei Hauptzonen ergab nach Umkristallisation die folgenden Produkte (in der Reihenfolge ihrer Elution): 11,0 mg (4%) Diazetidion **14** (Misch-Smp., IR.), 25,7 mg (7%) *N'*-Benzoyl-*N*-(*t*-butyl)-*α*-propionyloxy-*α*-phenylacetohydrazid (**44**) vom Smp. 176-178° (CCl₄) und 79 mg (17%) *N'*-(*t*-Butyl)-*N'*-propionylbenzohydrazid (**43**) vom Smp. 152,5-153,5° (CCl₄). **44**: UV.: 278 S (3,27), 266 S (3,40), 258,5 S (3,47), 252 S (3,56), 220 (4,13). - IR.: 3335 (NH), 1748 (C=O, Ester), 1689 und 1655 (Amid I), 1600, 1583 und 1486 (Aromat), 1515 (Amid II), 1275 br., 1195 br., 725, 695. - ¹H-NMR.: 8,83 (s, HN, mit D₂O austauschbar); 7,9-7,1 (m, 10 arom. H); 6,16 und 6,14 (2 s im Verhältnis von ca. 2:1, C₆H₅-CH, Hydrazid-Rotamere); 2,7-2,25 (m, CH₃CH₂COO); 1,50 (s, (CH₃)₃C); 1,35-1,0 (2 t bei 1,20 und 1,14, $J \approx 7,5$, 3 H, CH₃CH₂COO). - MS.: 382 (M^+ , 1), 326 (M^+ - C₄H₈, C₁₈H₁₈N₂O₄, 4), 309 (M^+ - C₂H₅COO, < 1), 252 (M^+ - C₂H₅COOH - C₄H₈, C₁₅H₁₂N₂O₂, 3), 219 (C₆H₅CONH-N(C(CH₃)₃)CO⁺, 10), 192 (C₆H₅CONHNHC(CH₃)₃⁺, 85), 177 (C₆H₅CONHNH=C(CH₃)₂⁺, 12), 163 (Dublett: C₆H₅CONHNHCO⁺, 36; C₂H₅COOHC₆H₅⁺, 14), 136 (C₆H₅CONHNH₂⁺, 16), 118 (C₆H₅CHCO⁺, 12), 106 (11), 105 (C₆H₅CO⁺, 100), 77 (24), 57 (68). - Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung (Benzol): Gef. 398.

C₂₂H₂₆N₂O₄ (382,44) Ber. C 69,09 H 6,85 N 7,33% Gef. C 69,03 H 6,87 N 7,56%

43: UV.: 270 S (3,56), 228 (4,10). - IR.: 3300 (NH), 1688 und 1655 (Amid I), 1602, 1583 und 1490 (Aromat), 1523 (Amid II), 1280. 695. - ¹H-NMR.: 9,30 (s, HN, mit D₂O austauschbar); 8,0-7,65 (m, 2 arom. H); 7,65-7,2 (m, 3 arom. H); 2,65-1,9 (m, CH₃CH₂CO); 1,44 (s, (CH₃)₃C); 0,93 (t, $J = 7,5$, CH₃CH₂CO). Entkopplungsexperiment: Einstrahlung bei 0,92 → br. s bei 2,27. - MS.: 192 (M^+ - CH₃CHCO, 47), 177 (38), 136 (M^+ - CH₃CHCO - C₄H₈, 40), 105 (C₆H₅CO⁺, 100), 77 (28), 57 (23). - Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung (Chloroform): Gef. 292.

C₁₄H₂₀N₂O₂ (248,32) Ber. C 67,71 H 8,11 N 11,28% Gef. C 67,51 H 7,88 N 10,98%

3.6.7. In Dioxan/2N Propionsäure 3:1. 204 mg (0,936 mmol) **12** in 80 ml Dioxan/2N Propionsäure ($c = 1,2 \cdot 10^{-2} M$) wurden 1 Std. bestrahlt. Aufarbeitung wie unter 3.6.6 beschrieben lieferte nach 2maliger präp. DC. und Waschen des Festkörpers mit Äther 70 mg (31%) **43** vom Smp. 152,5-153,5° (der Misch-Smp. mit dem unter 3.6.6 beschriebenen **43** zeigte keine Depression, identische IR.-Spektren).

3.6.8. In Benzol/Essigsäure. 210,6 mg (0,991 mmol) **12** in 40 ml Benzol ($c = 2,5 \cdot 10^{-2} M$) wurden in Gegenwart von 50 Moläquiv. Essigsäure 1 Std. bestrahlt. Aufarbeitung wie unter 3.6.6 beschrieben (präp. DC. mit Benzol/Essigester 1:1) ergab nach Waschen des erhaltenen Festkörpers mit Äther 51,1 mg (22%) *N'*-Acetyl-*N'*-(*t*-butyl)benzohydrazid (**46**) vom Smp. 137,5-139° ([80]: 135-137°). - UV.: 266 S (3,36), 256 S (3,52), 229 (4,21). - IR. (KBr: vgl. [80]): 3280 (NH), 1680, 1645 S und 1635 (Amid I) ([80]: 1680 und 1640), 1585 und 1484 (Aromat), 1520 (Amid II), weitere intensive Banden bei 1410, 1290. - ¹H-NMR.: 9,84 (s, HN, mit D₂O austauschbar); 8,0-7,8 (m, 2 arom. H); 7,7-7,3 (m, 3 arom. H); 2,02 (s, CH₃CO); 1,51 (s, (CH₃)₃C). - MS.: 234 (M^+ , < 1), 192 (M^+ - CH₂CO, 55), 177 (29), 136 (C₆H₅NHNH₂⁺, 29), 105 (C₆H₅CO⁺, 100), 77 (43), 57 (23). - Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung (Chloroform): Gef. 264.

C₁₃H₁₈N₂O₂ (234,29) Ber. C 66,64 H 7,74 N 11,96% Gef. C 66,40 H 7,52 N 12,02%

Im GC. wurden ausserdem 5% Essigsäure-benzylester nachgewiesen (vgl. 3.6.6, Standard: Penta-decan).

³³⁾ Bezogen auf nach dem Einengen zugesetzten Essigsäure-benzylester als interner Standard.

3.6.9. In *Dioxan/Essigsäure 3:1*. 206,35 mg (0,95 mmol) **12** in 80 ml *Dioxan/2N Essigsäure* ($c = 1,2 \cdot 10^{-2} M$) wurden 1 Std. bestrahlt. Nach Aufarbeitung wie unter 3.6.8 wurden 57 mg (27%) **46** vom Smp. 137,9–139,2° erhalten (Misch-Smp., IR.).

3.6.10. In *Gegenwart von 4-Nitrobenzoesäure*. 203,9 mg (0,935 mmol) **12** in 40 ml *Dioxan/Wasser 3:1* ($c = 2,34 \cdot 10^{-2} M$) wurden in Gegenwart von 543,9 mg (3,5-molarer Überschuss) 4-Nitrobenzoesäure 2 Std. bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung und präp. DC. (Benzol/Äther 1:1) wurde neben 95 mg **12** (Misch-Smp.) 30,5 mg (18%, bezogen auf umgesetztes **12**) *N'*-(*t*-Butyl)-*N'*-(4-nitrobenzoyl)-benzohydrazid (**47**) vom Smp. 243,5–244,5° erhalten. – UV.: 267 (4,11). – IR. (KBr): 3240 (NH), 1690, 1650 und 1638 (Amid I), 1606 (Aromat), 1528 (NO₂ und Amid II), 1351 (NO₂). – ¹H-NMR. ((CD₃)₂CO): 10,0 (br. s, HN, mit D₂O austauschbar); 8,2–7,9 (AA'-Teil eines AA'BB'-Systems, 2 arom. H); 7,9–7,2 (m, 7 arom. H); 1,58 (s, (CH₃)₃C). – MS.: 341 (M⁺, <1), 285 (M⁺ – C₆H₈, 13), 150 (NO₂C₆H₄CO⁺, 10), 105 (C₆H₅CO⁺, 100), 104 (11), 77 (25), 57 (17). – Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung (2-Propanol): Gef. 355.

C₁₈H₁₉N₃O₄ (341,36) Ber. C 63,33 H 5,61 N 12,31% Gef. C 63,42 H 5,87 N 12,03%

3.6.11. *Kontrollversuche*. a) 4,1 mg (0,013 mmol) Diazetidion **14** in 2 ml Benzol ($c = 0,67 \cdot 10^{-2} M$) wurden in Gegenwart von 10 Moläquiv. Propionsäure 12 Std. bei RT. stehengelassen. Gemäss DC. trat dabei keine Veränderung ein; insbesondere wurde kein Hydrazid **43** gebildet.

b) 19 mg (0,062 mmol) **14** in 20 ml Benzol ($c = 0,31 \cdot 10^{-2} M$) wurden in Gegenwart von 45 Moläquiv. Propionsäure 1 Std. bestrahlt. Gemäss DC. wurde weder **43** noch **44** gebildet. Eine weitere Bestrahlung ($c(\mathbf{14}) = 0,14 \cdot 10^{-2} M$; 3 Std.) führte zum gleichen Resultat.

c) Die Photolyse der unter b) erwähnten Lösung ($c(\mathbf{14}) = 0,31 \cdot 10^{-2} M$) nach Zusatz von 13 mol-% Acetophenon lieferte weder **43** noch **44**.

d) 7,45 mg (0,242 mmol) **14** in Aceton ($c = 0,12 \cdot 10^{-2} M$) wurden in Gegenwart von 50 Moläquiv. Propionsäure 3 Std. bestrahlt. Dabei wurde keines der beiden Hydrazide **43** und **44** gebildet.

3.7. *Bestrahlungen von 2,5-Diphenyltetrazol (18)*. 3.7.1. In *Dioxan* (vgl. [4] [9]). 270 mg **18** wurden in 40 ml *Dioxan* ($c = 3,05 \cdot 10^{-2} M$) 20 Std. in einer Quarzküvette bestrahlt. Das Photolysat zeigte im GC. neben Spuren von unverändertem **18** zwei Pike mit den relativen Retentionszeiten 1,0 und 1,7 im Verhältnis 19:1 auf. Das Hauptprodukt wurde durch Chromatographie an Aluminiumoxid mit Hexan/Benzol 2:1 isoliert und durch Vergleich mit authentischem Material (vgl. 2.1) als 2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (**22**) identifiziert. Der zweite Pik entsprach dem 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol (**53**), wie durch Zumischen von authentischem **53** (vgl. 2.2) gezeigt wurde.

3.7.2. In *Dioxan* in Gegenwart von 3,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazolin-2-on (**19**). 270 mg (1,22 mmol) **18** und 290 mg (1,22 mmol) **19** wurden in 45 ml *Dioxan* 20 Std. in einer Quarzküvette bestrahlt. Die GC.-Analyse des Photolysats (vgl. 3.7.1) zeigte, dass sich **22** und **53** im Verhältnis 91:1 gebildet hatten.

3.7.3. In *Dioxan/2N Essigsäure 3:1*. 200 mg **18** wurden, wie unter 3.1.9 für **15** beschrieben, 15 Std. bestrahlt. Nach der Aufarbeitung wurden 190 mg (83%) *N'*-Acetyl-*N'*-phenyl-benzohydrazid (**35**) erhalten. Die Identifikation erfolgte durch Vergleich (DC., IR., ¹H-NMR.) mit unabhängig synthetisiertem Material (vgl. 2.4).

3.8. *Bestrahlungen von 3,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazolin-2-on (19)*. 3.8.1. In *Dioxan*. 1,0 g **19** wurde in 100 ml *Dioxan* ($c = 4,2 \cdot 10^{-2} M$) in einer Quarzküvette unter Verwendung einer Filterlösung³⁴⁾ (Schichtdicke 2 cm) 7 Std. bestrahlt. Danach waren laut GC. 17% **19** umgesetzt³⁵⁾. Das Rohprodukt wurde nach dem Eindampfen des Lösungsmittels in wenig Chloroform aufgenommen und an 30 g Kieselgel mit Hexan/Chloroform 1:1 chromatographiert. Die erste Fraktion ergab 610 mg (61%) unverändertes **19**; die zweite Fraktion (90 mg) bestand laut DC. (Hexan/Chloroform 1:2) aus einem Gemisch, das noch geringe Mengen **19** enthielt und durch präp. DC. (Hexan/Chloroform 1:2) abgetrennt wurde. Nochmalige präp. DC. (Äther) lieferte als einziges Produkt 34 mg (16%)³⁶⁾ kristallines 1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol (**53**). Smp. 104–105° (Äthanol; [31]: 103–104°; der Misch-Smp. mit authentischem Material (vgl. 2.2) zeigte keine Depression).

C₂₀H₁₅N₃ (297,34) Ber. C 80,78 H 5,09 N 14,13% Gef. C 80,62 H 5,24 N 14,04%

³⁴⁾ 400 g NaBr · 2 H₂O und 0,16 g Ag₂SO₄ pro 1 Lösung; Durchlässigkeit für $\lambda < 252 \text{ nm} = 0$ [32]. Ohne Verwendung einer Filterlösung wurde keine Photoreaktion der beschriebenen Art beobachtet.

³⁵⁾ Grössere Umsätze wurden auch nach Variation der Bestrahlungsbedingungen nicht erreicht.

³⁶⁾ Angaben in bezug auf umgesetztes **19**.

3.8.2. In Dioxan in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (vgl. [11]): 200 mg (0,84 mmol) **19** wurden in Gegenwart von 1,4 g (9,86 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 45 ml Dioxan wie unter 3.8.1 8 Std. bestrahlt. Danach waren laut GC. noch 83% **19** vorhanden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i.V. und 2maliger präp. DC. (Pentan/Äther 2:1) wurden 18 mg (13%)³⁶⁾ 1,3-Diphenylpyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**28**) vom Smp. 153–154° ([18]: 153–154°) erhalten. Das Photoprodukt zeigte dieselben spektralen und chromatographischen Daten wie das in Versuch 3.1.2 erhaltene Produkt.

3.9. Bestrahlung von 5-Methyl-3-phenyl-1,3,4-oxadiazolin-2-on (**20**) in Dioxan. 100 mg **20** wurden in 45 ml Dioxan ($c = 1,27 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) in einer Quarzküvette 2,5 Std. bestrahlt³⁷⁾. Nach dieser Zeit liessen sich im GC. noch 6% unverändertes **20** nachweisen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i.V. und 2maliger präp. DC. (1.: Hexan/Chloroform 1:2; 2.: Chloroform) wurde als einziges Photoprodukt Biacetyl-monophenylhydrazon (**54**) in 5,5% Ausbeute erhalten. Weitere definierte Produkte in isolierbaren Mengen wurden nicht festgestellt. Die Identifikation von **54** erfolgte durch Vergleich (DC., GC., MS.) mit unabhängig synthetisiertem **54** (vgl. 2.3).

3.10. Bestrahlungen von 3,5-Bis(4-tolyl)-1,3,4-oxadiazolin-2-on (**21**). 3.10.1. In Dioxan. 200 mg **21** wurden in 45 ml Dioxan ($c = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) in einer Quarzküvette 8,5 Std. bestrahlt. Während der Photolyse wurde Kohlenmonoxid gebildet³⁷⁾. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels wurden aus dem Rückstand durch präp. DC. (Hexan/Chloroform 1:2) 104 mg (52%) unverändertes **21** isoliert; daneben wurden als einziges Photoprodukt 14 mg (16%) N'-(4-Tolyl)-4-toluohydrazid (**55**) gefunden, Smp. 105–107° (der Misch-Smp. mit unabhängig synthetisiertem Material zeigte keine Depression; vgl. 1.8).

3.10.2. In Dioxan/Wasser 7:2. Bestrahlung und Aufarbeitung wie unter 3.10.1 ergaben 16,2 mg (18%) **55**, das durch Vergleich (Misch-Smp., GC., MS.) mit authentischem **55** (vgl. 1.8) identifiziert wurde.

3.10.3. In Dioxan/2N Essigsäure 3:1. 200 mg **21** wurden, wie unter 3.1.9 für **15** beschrieben, 12 Std. bestrahlt. Nach der Aufarbeitung wurden neben Spuren von **55** 148 mg (74%) unverändertes **21** erhalten; N'-Acetyl-N'-(4-tolyl)-4-toluohydrazid (**39**) wurde nicht gefunden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H.-R. Waespe, H. Heimgartner, H. Schmid, H.-J. Hansen, H. Paul & H. Fischer, *Helv.* **64**, 401 (1978).
- [2] M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **54**, 1275 (1971).
- [3] P. Claus, Th. Doppler, N. Gakis, M. Georgarakis, H. Giezendanner, P. Gilgen, H. Heimgartner, B. Jackson, M. Märky, N.S. Narasimhan, H.J. Rosenkranz, A. Wunderli, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Pure appl. Chemistry* **33**, 339 (1973).
- [4] C.S. Angadiyavar & M.V. George, *J. org. Chemistry* **36**, 1589 (1971).
- [5] a) Y. Huseya, A. Chinone & M. Ohta, *Bull. chem. Soc. Japan* **44**, 1667 (1971); b) *idem*, *ibid.* **45**, 3202 (1972).
- [6] H. Gotthardt & F. Reiter, *Tetrahedron Letters* **1971**, 2749.
- [7] C.H. Krauch, J. Kuhls & H.-J. Piek, *Tetrahedron Letters* **1966**, 4033.
- [8] R.R. Fraser, Gurudata & K.E. Haque, *J. org. Chemistry* **34**, 4118 (1969).
- [9] P. Scheiner & J.F. Dinda, jr., *Tetrahedron* **26**, 2619 (1970).
- [10] J.S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen & R. Sustmann, *Chem. Ber.* **100**, 60 (1967).
- [11] J. Sauer & K.K. Mayer, *Tetrahedron Letters* **1968**, 325.
- [12] W. Baker, W.D. Ollis & V.D. Poole, *J. chem. Soc.* **1949**, 307.
- [13] J.H. Bowie, R.A. Eade & J.C. Earl, *Austral. J. Chemistry* **21**, 1665 (1968); R.S. Coudie, P.N. Preston & M.H. Palmer, *Org. Mass Spectr.* **2**, 953 (1969).

³⁷⁾ Das während der Photolyse zur Spülung der Lösung verwendete Argon wurde durch eine nachgeschaltete Waschflasche mit einer Palladium(II)chloridlösung geleitet. Bereits nach 10 Min. zeigte die Bildung eines schwarzen Niederschlags von metallischem Palladium das Auftreten von Kohlenmonoxid an.

- [14] R. Huisgen, J. Sauer & M. Seidel, Chem. Ber. 94, 2503 (1961).
- [15] M. Freund & B. B. Goldsmith, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 2456 (1888).
- [16] A. V. Spasov, D. Elenkov & S. Robev, Bulgarska Akad. Nauk., Otdel. Geol.-Geograf. Chim. Nauk., Izvest. Chim. Inst. 1, 229 (1951); Chem. Abstr. 47, 2153 (1953); K. v. Auwers & M. Siegfried, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 793 (1893).
- [17] H. Tiefenthaler, W. Dörscheln, H. Göth & H. Schmid, Helv. 50, 2244 (1967); P. Beak & W. R. Messer, in O. L. Chapman's 'Organic Photochemistry', Vol. 2, M. Dekker Inc., New York 1969, S. 117; A. Lablache-Combier, in O. Buchardt's 'Photochemistry of Heterocyclic Compounds', Wiley-Interscience, New York 1976, S. 123.
- [18] K. v. Auwers & H. Mauss, Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 611 (1926).
- [19] R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich & H. Knupfer, Tetrahedron 17, 3 (1962).
- [20] R. Huisgen, H. Gotthardt & R. Grashey, Chem. Ber. 101, 536 (1968).
- [21] R. Huisgen & H. Gotthardt, Chem. Ber. 101, 1059 (1968).
- [22] H. Meier, H. Heimgartner & H. Schmid, Helv. 60, 1087 (1977); J. H. Bieri, H. Meier & H. Heimgartner, Helv. 61, 1091 (1978).
- [23] R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer & R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 653, 105 (1962).
- [24] Ch. Grundmann & P. Grünanger, 'The Nitrile Oxides', Springer-Verlag, Berlin 1971, S. 156ff.
- [25] H. Meier, Diplomarbeit Universität Zürich 1974.
- [26] A. W. Johnson, 'Ylid Chemistry', Academic Press, New York 1966, S. 277ff.
- [27] J. P. Marino, 'Topics in Sulfur Chemistry', G. Thieme Publ., Stuttgart 1976, S. 41ff.
- [28] J. Elguero, C. Marzin, A. R. Katritzky & P. Linda, 'The Tautomerism of Heterocycles', Adv. heterocycl. Chemistry, Suppl. 1, Academic Press, New York 1976, S. 434ff und S. 498ff.
- [29] M. Ohta & H. Kato, in 'Nonbenzenoid Aromatics', Ed. J. P. Snyder, Academic Press, New York 1969, S. 117; M. H. Palmer, A. J. Gaskell & M. S. Barber, J. mol. Structure 12, 197 (1972); H. Meier & K.-P. Zeller, Angew. Chem. 89, 876 (1977).
- [30] W. Kirmse, L. Horner & H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 (1958).
- [31] H. Wolchowe, Mh. Chem. 37, 479 (1916).
- [32] A. Schönberg, 'Preparative Organic Photochemistry', Springer Verlag, New York 1968, S. 491.
- [33] L. W. Winkler, Z. analyt. Chem. 97, 18 (1934).
- [34] L. C. Behr, in A. Weissberger's 'The Chemistry of Heterocyclic Compounds', Interscience Publ., New York 1962, Vol. 17, S. 283; J. H. Boyer, in R. C. Elderfield's 'Heterocyclic Compounds', J. Wiley & Sons, New York 1961, Vol. 7, S. 462.
- [35] H. Kato, T. Shiba, E. Kitajima, T. Kiyosawa, F. Yamada & T. Nishiyama, J. chem. Soc. Perkin I 1976, 863.
- [36] W. D. Ollis & C. A. Ramsden, Adv. heterocycl. Chemistry 19, 1 (1976); A. Holm, N. H. Toubro & N. Harrit, Tetrahedron Letters 1976, 1909.
- [37] H. Gotthardt, Tetrahedron Letters 1971, 1277; *idem*, Chem. Ber. 105, 188 (1972); A. Holm, N. Harrit, K. Bechgaard, O. Buchardt & S. E. Harnung, Chem. Commun. 1972, 1125; A. Holm, N. Harrit & N. H. Toubro, J. Amer. chem. Soc. 97, 6197 (1975).
- [38] A. Wunderli, Dissertation Universität Zürich 1973.
- [39] E. V. Borisov, L. E. Kholodov & V. G. Yashunskii, Optics & Spectroscopy 33, 239 (1972); Ausgabe UdSSR: 23, 444 (1972).
- [40] J. Sauer & Ch. Jung, Z. physik. Chem. 255, 412 (1974).
- [41] J. Sauer, E. Bauschke & G. Tomaschewski, J. prakt. Chem. 319, 83 (1977).
- [42] P. Scheiner, J. org. Chemistry 34, 199 (1969).
- [43] C. Wintner, Tetrahedron Letters 1970, 2275.
- [44] A. Orahovats, H. Heimgartner, H. Schmid & W. Heinzemann, Helv. 58, 2662 (1975).
- [45] R. Huisgen, E. Aufderhaar & G. Wallbillich, Chem. Ber. 98, 1476 (1965).
- [46] R. Huisgen, H.-J. Sturm & M. Seidel, Chem. Ber. 94, 1555 (1961).
- [47] G. Speroni & M. Bartoli, 'Sopra gli ossidi di benzonitrile', Nota VIII, Stabilimento Tipografico Marzocco, Florenz 1952.
- [48] C. S. Angadiyavar, K. B. Sukumaran & M. V. George, Tetrahedron Letters 1971, 633.
- [49] D. Y. Curtin & N. E. Alexandrou, Tetrahedron 19, 1697 (1963).
- [50] Siehe [24], S. 75ff.
- [51] A. Padwa & S. I. Wetmore, jr., Chem. Commun. 1972, 1116.
- [52] P. Gilgen, H. Heimgartner, H. Schmid & H.-J. Hansen, Heterocycles 6, 143 (1977).

- [53] *K.N. Houk, J. Sims, R.E. Duke, jr., R.W. Strozier & J.K. George*, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 7287 (1973).
- [54] *W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* **56**, 1679 (1973).
- [55] *H. Heimgartner & W. Heinzelmann*, unveröffentlichte Versuche.
- [56] *F.B. Mallory & A. Cammarata*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 61 (1966); vgl. auch *A.R. Gagneux & R. Meier*, *Helv.* **53**, 1883 (1970).
- [57] *G. Bianchi, C. de Micheli & R. Gandolfi*, in *S. Patai's 'The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups'*, J. Wiley & Sons, London 1977, Part I, S. 369.
- [58] *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963).
- [59] *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **75**, 742 (1963).
- [60] *K. Burger, K. Einhellig, G. Süß & A. Gieren*, *Angew. Chem.* **85**, 169 (1973).
- [61] *G. Barbaro, A. Battaglia & A. Dondoni*, *J. chem. Soc. (B)* **1970**, 588.
- [62] *A. Battaglia & A. Dondoni*, *Ric. Sci.* **38**, 201 (1968).
- [63] *P. Beltrame, C. Veglio & M. Simonetta*, *J. chem. Soc. (B)* **1967**, 867.
- [64] Siehe [24], S. 21.
- [65] *G. Tappi & U. Di Vago*, *Gazz. chim. ital.* **69**, 615 (1939).
- [66] *K. Burger & J. Fehn*, *Chem. Ber.* **105**, 3814 (1972); *K. Burger, J. Fehn & E. Müller*, *ibid.* **106**, 1 (1973); *K. Burger & K. Einhellig*, *ibid.* **106**, 3421 (1973).
- [67] *R. Hoffmann, G.D. Zeiss & G.W. Van Dine*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1485 (1968); *R. Gleiter & R. Hoffmann*, *ibid.* **90**, 5457 (1968).
- [68] *W. Reichen*, *Helv.* **59**, 1636 (1976).
- [69] *R.W. Hoffmann & H. Häuser*, *Tetrahedron* **21**, 891 (1965).
- [70] *D.M. Lemal, E.P. Gosselink & S.D. McGregor*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 582 (1966).
- [71] *J.L. Margrave, K.G. Sharp & P.W. Wilson*, *Fortschr. chem. Forsch.* **26**, 1 (1972).
- [72] *W. Kirmse*, 'Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge', Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1969; *idem*, 'Carbene Chemistry', Academic Press, 2nd Ed., New York 1971.
- [73] *N.T. Anh*, «Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung», Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1972, S. 176.
- [74] *C. Wentrup & W. Reichen*, *Helv.* **59**, 2615 (1976), Fussnote ²).
- [75] *U. Koch-Pomeranz, H. Schmid & H.-J. Hansen*, *Helv.* **60**, 768 (1977).
- [76] *E. Fischer*, *Liebigs Ann. Chem.* **190**, 67 (1878).
- [77] *A.W. Titherley*, *J. chem. Soc.* **85**, 1673 (1904).
- [78] *E. Benary*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **59**, 2198 (1926).
- [79] *E.D. Parker & L.A. Goldblatt*, *Ind. analyt. Chemistry* **1949**, 807.
- [80] *W.H. Graham*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 4677 (1966).

Errata

Helv. 61, 571, Abhandlung Nr. 47 von *H.-G. Kuball, J. Altschuh, R. Kulbach* and *A. Schönhofer*, S. 588: In the table characterizing the two progressions the column giving the sign of the CD has to be interchanged: CD. (I) has a negative sign and (II) a positive one.

Helv. 61, 1158, Abhandlung Nr. 110 von *J.A. Vallet, J. Boix, J.-J. Bonet, M. C. Briansó, C. Miravittles* and *J.L. Briansó*, S. 1160, foot-note⁵): instead of 'epimeric at C(5)' read 'isomeric at C(10)'.

Helv. 61, 1165, Abhandlung Nr. 111 von *J.A. Vallet, A. Cánovas, J. Boix* and *J.-J. Bonet*, S. 1165, Scheme 2: instead of the arrow between **6** and **7** has to be a plus sign (+); S. 1168, ref. [1]: instead of *61*, 320, read *61*, 1158.