

## 222. Spirocyclische 3-Oxazoline durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Benzonitrilio-2-propanid mit 1,4-Chinonen<sup>1)</sup>

von Werner Stegmann<sup>2)</sup>, Peter Uebelhart und Heinz Heimgartner\*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(17.VIII.83)

---

### Spiro 3-Oxazolines from the 1,3-Dipolar Cycloaddition of Benzonitrilio-2-propanide and 1,4-Quinones

#### Summary

On irradiation with light of wavelength 290–350 nm, 2,2-dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirine (**1b**) reacts with 1,4-naphthoquinone to give the 1*H*-benzo[*f*]isoindol-4,9-dione (**11**) (*Scheme 3*) via cycloaddition of the benzonitrilio-2-propanide (**2b**) onto the quinone C,C-double bond. With 2-methyl- and 2,3-dimethyl-1,4-naphthoquinone, the nitrile ylide **2b** undergoes cycloaddition preferentially onto the C,O-double bond of the quinone, leading to spiro-oxazolines **12** and **14** (*Scheme 4*). Steric as well as electronic effects can be discussed to explain the observed site selectivity of the cycloaddition.

With the 1,4-benzoquinones **15a**, **15b**, **15d** and **15f**, nitrile ylide **2b** undergoes the 1,3-dipolar cycloaddition exclusively onto the C,O-double bond. The corresponding spiro-oxazolines have been isolated in 17–32% yield. This contrasts with the previously reported results with benzonitrilio-phenylmethanide (**2a**), which undergoes cycloaddition to the C,C-double bond of 1,4-benzoquinones (*cf.* [1]). This difference in the site selectivity of the 1,3-dipolar cycloaddition can be explained with *Houk's* concept of LUMO-polarization, that is, the stronger nucleophilic dipole **2b** polarizes the LUMO of a  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compound more efficiently than the less nucleophilic **2a**. This leads to a preference of the cycloaddition to the C,O-double bond in the case of **2b**.

With 2,3-dimethyl- (**15c**) and 2,3,5,6-tetramethyl-1,4-benzoquinone (**15e**), nitrile ylide **2b** undergoes C,O- as well as C,C-cycloaddition (*Schemes 7 and 8*).

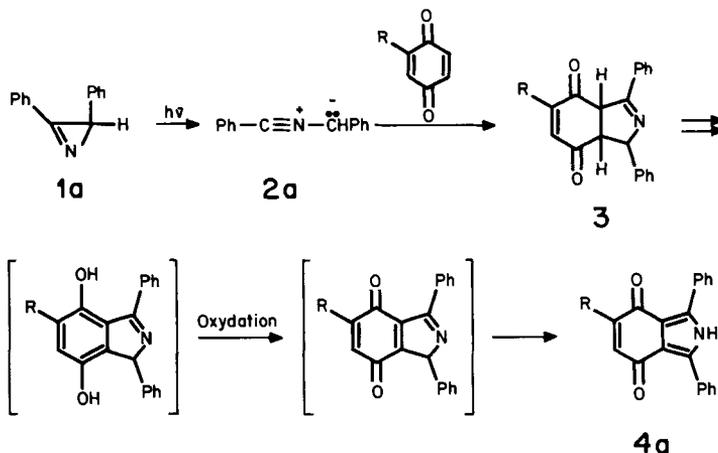
---

**1. Einleitung.** – Vor einiger Zeit haben wir über photochemisch induzierte Cycloadditionen von 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1a**) mit 1,4-Chinonen berichtet [1]. Bei dieser Reaktion werden durch 1,3-dipolare Cycloadditionen des bei der Photolyse von **1a**

<sup>1)</sup> Vorgetragen von H.H. an der Echem-Conference on Pericyclic Reactions, Ferrara 27.9.–1.10.1982.

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation von W.S., Universität Zürich 1978; gegenwärtige Adresse: Ciba-Geigy AG, 4133 Schweizerhalle.

Schema 1

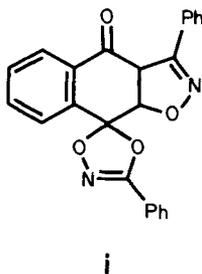


erzeugten Benzonitrilium-phenylmethanids (**2a**) an die C, C-Doppelbindung der 1,4-Chinone die Primärprodukte **3** gebildet, die in Gegenwart von Luftsauerstoff zu den stabilen Isoindoldionen vom Typ **4a** oxidiert werden (*Schema 1*).

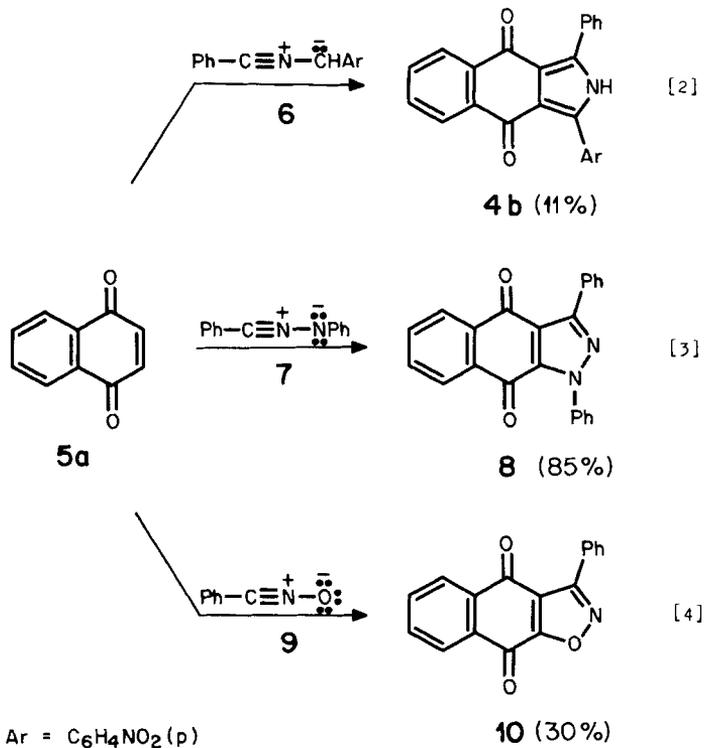
Ein einzelnes Beispiel für die Cycloaddition eines Nitrilylids (**6**, Ar = *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) an die C(2), C(3)-Doppelbindung von 1,4-Naphthochinon (**5a**) ist schon früher von *Huisgen et al.* [2] beschrieben worden. Aus Benzonitrilium-4-nitrophenylmethanid (**6**, Ar = *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), generiert durch HCl-Abspaltung aus dem entsprechenden Imidoylchlorid, und **5a** wurde in 11% Ausbeute das Benzoisoindoldion **4b** (*Schema 2*), das Dehydrierungsprodukt des primären Cycloaddukts, erhalten. Auch die ebenfalls zur Klasse der Nitriliumbetaine gehörenden Nitrilimine (z. B. **7**) und Nitriloxide (z. B. **9**) gehen 1,3-dipolare Cycloadditionen mit der C, C-Doppelbindung von 1,4-Naphthochinon (**5a**) ein, wobei kondensierte Pyrazole vom Typ **8** [3] bzw. Isoxazole vom Typ **10** [4] gebildet werden (*Schema 2*)<sup>3)</sup>.

Die voranstehend beschriebenen Beispiele zeigen, dass 1,3-dipolare Cycloadditionen von Benzonitriliumbetainen und 1,4-Chinonen im allgemeinen an der C, C-Doppelbindung der Chinone erfolgen. Für die Bildung von Isoindolen vom Typ **4** sind dabei Nitrilylide erforderlich, die am Ylid-C-Atom mindestens ein H-Atom tragen (vgl. [1] [2]). Über das Verhalten von Nitrilyliden, die am Ylid-C-Atom disubstituiert sind,

<sup>3)</sup> Bei der Reaktion von **5a** mit **9** in Gegenwart von BF<sub>3</sub> wird das (1:2)-Addukt **i** gebildet, wobei die zweite 1,3-dipolare Cycloaddition an die C, O-Doppelbindung des primär gebildeten C, C-Adduktes erfolgt [4].



Schema 2



gegenüber 1,4-Chinonen, war zu Beginn der vorliegenden Arbeit nichts bekannt<sup>4</sup>). Wir untersuchten deshalb Reaktionen von Benzonitrilio-2-propanid (**2b**, Ph-C≡N<sup>+</sup>-C<sup>-</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), das durch Photolyse von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1b**) leicht erzeugt werden kann (vgl. z. B. [5–7]), mit 1,4-Chinonen.

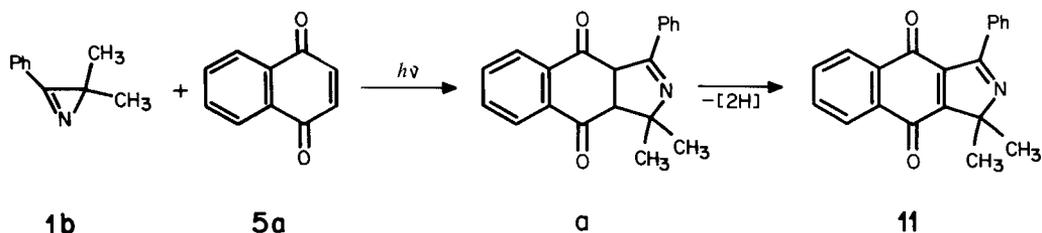
**2. Cycloaddition von Benzonitrilio-2-propanid (2b) mit 1,4-Naphthochinonen.** – Bei der Bestrahlung einer etwa  $3 \times 10^{-2}$  M benzolischen Lösung von **1b** mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex und einer Ni/CoSO<sub>4</sub>-Filterlösung, d. h. mit Licht der Wellenlänge von ca. 290–350 nm, in Gegenwart eines Überschusses von 1,4-Naphthochinon (**5a**) entstand als einziges Produkt 1,1-Dimethyl-3-phenyl-1*H*-benzo[*f*]isoindol-4,9-dion (**11**, Schema 3), das nach Chromatographie an Kieselgel und Umkristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Pentan in 26% Ausbeute als gelbe Kristalle vom Schmp. 149–151° erhalten wurde.

Das UV-Spektrum von **11** (EtOH) ist mit seiner langwelligen Absorption bei 340 nm typisch für ein 1,4-Naphthochinonsystem (vgl. z. B. [8]). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>5</sup>) absorbieren die neun aromatischen Protonen als

<sup>4</sup>) Die im folgenden beschriebenen Versuche sind im Wesentlichen im Jahre 1977 ausgeführt worden.

<sup>5</sup>) <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> bei 100 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen bezogen auf internes TMS (= 0 ppm); Kopplungskonstanten *J* in Hz; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quadruplett und *m* = Multiplett.

Schema 3



$m$  bei 8,3–7,35 ppm und die sechs  $CH_3$ -Protonen als  $s$  bei 1,63 ppm. Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum<sup>6)</sup> erscheinen C(4) und C(9) bei 181,4 bzw. 180,4 ppm, C(9a) bei 170,9 und C(3) bei 167 ppm. Die aromatischen C-Atome sowie C(3a) absorbieren im Bereich von 138,2–126,3 ppm, C(1) bei 78,2 und die beiden  $CH_3$ -C-Atome bei 23,6 ppm. Im MS erscheint der Molekel-Ionenpeak bei  $m/z$  301 als Basispeak.

Als Mechanismus für die Bildung von **11** kann in Analogie zu den früher beschriebenen Versuchen [1] (s. *Schema 1*) eine 1,3-dipolare Cycloaddition des aus **1b** erzeugten Benzonitrilio-2-propanids an die C(2),C(3)-Doppelbindung von **5a** angenommen werden. Das dabei gebildete Addukt **a** wird dann während der Aufarbeitung mit Luft-sauerstoff zu **11** oxidiert (vgl. auch [2]).

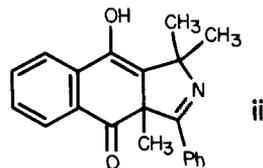
Eine analoge Bestrahlung von **1b** in Gegenwart von überschüssigem 2-Methyl-1,4-naphthochinon (**5b**) führte zu einem Gemisch mehrerer Additionsprodukte. Nach chromatographischer Trennung wurde eine Hauptfraktion als gelbliches Öl erhalten. Laut  $^1H$ -NMR-Spektrum handelte es sich dabei um ein Gemisch von 2,2,9- und 2,2,10-Trimethyl-4-phenyl-6,7-benzo-1-oxa-3-azaspiro[4.5]deca-3,6,9-trien-8-on (**12a** und **12b**, *Schema 4*), den Cycloaddukten von **2b** an die C,O-Doppelbindungen des Chinons (33% Ausbeute).

Für die Strukturzuordnung ist besonders das  $^1H$ -NMR-Spektrum aussagekräftig: Bei 6,48 ppm tritt ein  $q$ -artiges Signal mit  $J \approx 1,5$  Hz auf, das zu etwa 0,7 H integriert wird. Dieses Signal kann H-C(7) in **12a** zugeschrieben werden; das entsprechende Signal (H-C(6)) von **12b** müsste dann unter das Aromaten-Multiplett fallen. Die  $CH_3$ -Gruppen an C(6) (in **12a**) und C(7) (in **12b**) erscheinen als  $d$  ( $J \approx 1,5$  Hz) bei 2,08 und 2,04 ppm und für die geminalen  $CH_3$ -Gruppen an C(2) der beiden Isomeren treten vier  $s$  bei 1,82, 1,80, 1,72 und 1,66 ppm auf.

Dem in geringer Menge (ca. 5,6% Ausbeute) isolierten Nebenprodukt, das nicht in reiner Form gewonnen wurde, schreiben wir die Struktur des 4-Hydroxy-1,1,9a-trimethyl-3-phenyl-9,9a-dihydro-1H-benzo[*f*]isoindol-9-ons (**13**, *Schema 4*) zu<sup>7)</sup>, dessen Bil-

6)  $^{13}C$ -NMR-Spektren in  $CDCl_3$  bei 25,2 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen der  $^1H$ -entkoppelten Spektren in ppm bezogen auf internes TMS (= 0 ppm); Angabe der Multiplizität der Signale im «off-resonance»-Spektrum;  $s$  = Singulett,  $d$  = Dublett und  $q$  = Quadruplett.

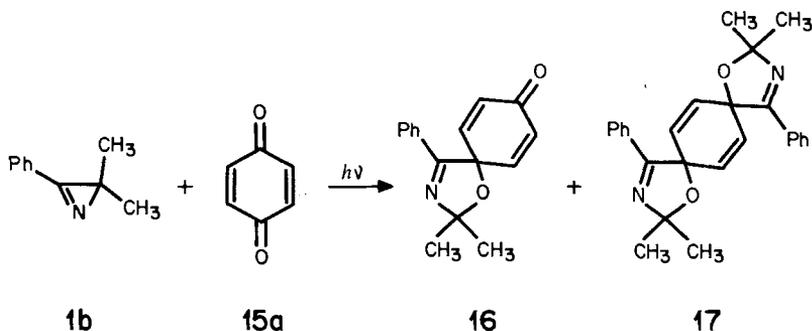
7) Die alternative Struktur **ii** kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Sowohl in Analogie zur Regioselektivität der Cycloadditionen von **2b** mit Acrylsäurederivaten (vgl. [7]) und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen (vgl. [7] [9]), als auch in Übereinstimmung mit der für *Diels-Alder*-Reaktionen von substituierten 1,4-Chinonen formulierten «ortho-Regel» [10] ist aber die Bildung von **13** gegenüber derjenigen von **ii** vorzuziehen.





ein *s* bei 6,74 ppm (4 Olefinprotonen) und bei 1,64 ppm (4 CH<sub>3</sub>) aufweist, die Struktur des 2,2,10,10-Tetramethyl-4,12-diphenyl-1,9-dioxa-3,11-diazaspiro[4.2.4.2]tetradeca-3,6,11,13-tetraens (**17**) zuschreiben<sup>8)</sup>.

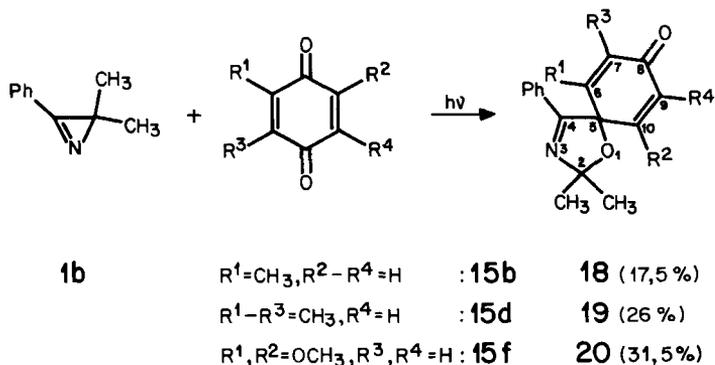
Schema 5



In analoger Weise wurde **1b** auch in Gegenwart der methylierten 1,4-Benzochinone **15b–15e** und des 2,6-Dimethoxy-1,4-benzochinons (**15f**) bestrahlt. In allen untersuchten Beispielen wurden, z. T. neben weiteren Additionsprodukten, die entsprechenden Addukte an die C,O-Doppelbindung der Chinone, nämlich 1-Oxa-3-azaspiro[4.5]decaatriene gebildet. Im Falle von 2-Methyl-, 2,3,5-Trimethyl- und 2,6-Dimethoxy-1,4-benzochinon (**15b**, **15d** und **15f**) wurden die Spiroverbindungen **18**, **19** bzw. **20** (Schema 6) jeweils als einziges Addukt isoliert.

Die Strukturzuordnungen erfolgten aufgrund der im *Exper. Teil* beschriebenen spektralen Daten, insbesondere der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Für die 3-Oxazoline sind z. B. – wie schon in Kap. 2 erwähnt – die Absorptionen von C(2) und C(5) im Bereich von 109–111 bzw. 91–93 ppm, sowie von C(4) bei 159–164 ppm

Schema 6



<sup>8)</sup> Es wurde nicht abgeklärt, ob es sich bei **17** um das *cis*- oder das *trans*-Isomere handelt.

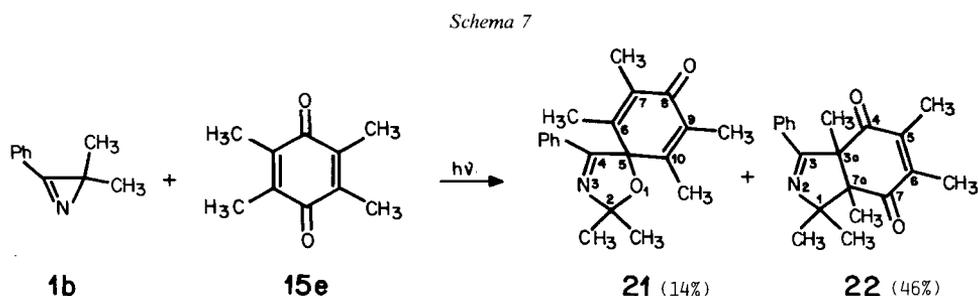
typisch [11] [12] (vgl. auch [13]). Das Carbonyl-C(8) erscheint um 186 ppm, was für kreuzkonjugierte Cyclohexadionone den Erwartungen entspricht (vgl. [14]). Im übrigen erscheinen beispielsweise bei **15d** die  $\beta$ -ständigen C-Atome des Cyclohexadiononsystems als *s* bei 154,4 und 148,8 ppm, die  $\alpha$ -ständigen C-Atome als *s* bei 129,9 und als *d* bei 128,3 ppm [14] und die beiden CH<sub>3</sub>-Gruppen an C(2) bei 28,9 und 28,4 ppm (*q*).

Auch das Substitutionsmuster von **20** ist aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ersichtlich, absorbieren doch C(6) und C(10) bei 168,3 ppm und die H-tragenden C(7) und C(9) bei 101,5 ppm. Diese Werte stimmen gut mit den Erwartungen für **20** überein und sind mit der isomeren 7,9-Dimethoxyverbindung nicht in Einklang zu bringen.

Die Stellung der CH<sub>3</sub>- und CH<sub>3</sub>O-Gruppen am Cyclohexadiononring – und damit die Ortsselektivität (Positionsselektivität, 'site selectivity' [15]) der 1,3-dipolaren Cycloaddition – lässt sich auch aus den chemischen Verschiebungen der vinylicischen Protonen ermitteln. So bilden die Protonen an C(9) und C(10) von **18** ein *AB*-System, wobei H-C(10) bei 6,84 ppm als *d* ( $J_{AB} = 10$ ) erscheint, während H-C(9) und H-C(7) bei deutlich höherem Feld absorbieren, nämlich bei 6,29 ppm als *dd* ( $J_{AB} = 10$ ,  $^4J \approx 2$ ) bzw. als *m* im Bereich von 6,4–6,2 ppm. Diese Werte stimmen recht gut mit berechneten chemischen Verschiebungen überein (vgl. [16]). Gegen die isomere Struktur des 2,2,7-Trimethyl-4-phenyl-1-oxa-3-azaspiro[4.5]deca-3,6,9-trien-8-ons spricht, dass nur ein vinylicches Proton bei tieferem, aber deren zwei bei höherem Feld absorbieren. Im Spektrum der isolierten Verbindung weist das bei 6,29 ppm absorbierende H-C(9) zudem eine  $^4J$ -Kopplung mit H-C(7) auf, während in der isomeren Verbindung die entsprechende Kopplung in dem bei tieferem Feld liegenden Signal auftreten müsste [17].

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Adduktes **19** absorbiert H-C(9) bei 6,11 ppm als *q* mit einer  $^4J$ -Kopplung zu CH<sub>3</sub>-C(10) von etwa 1 Hz; ein Proton an C(10) müsste dagegen bei etwa 6,7 ppm erscheinen (vgl. Verbindungen **16** und **18**). Die chemische Verschiebung der zwei Vinylprotonen von **20** beträgt 5,55 ppm, was für die  $\alpha$ -Stellung den Erwartungen entspricht<sup>9)</sup>.

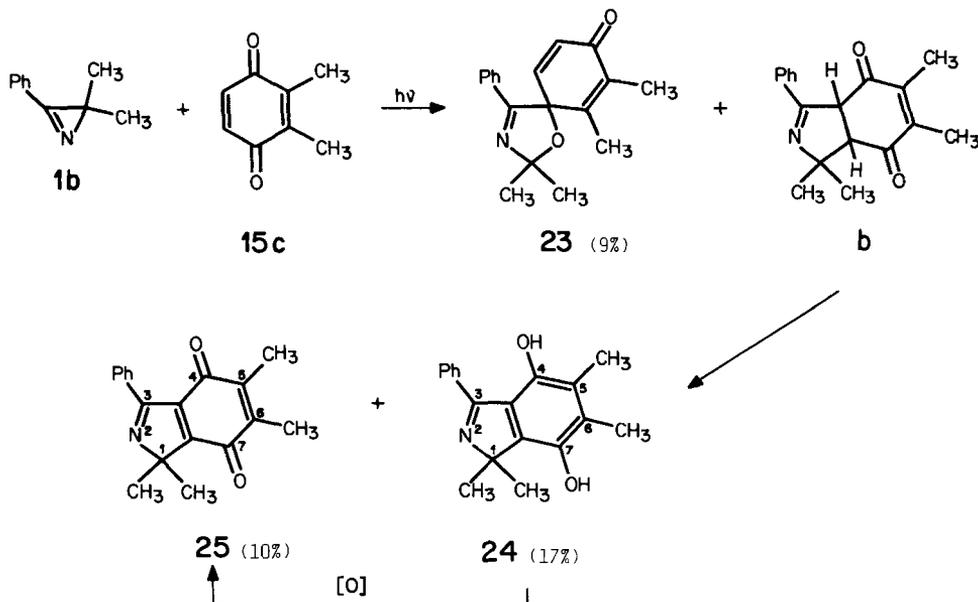
Die Photolyse einer  $2,27 \times 10^{-2}$  M benzolischen Lösung von **1b** in Gegenwart von 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-benzoquinon (**15e**) während drei Stunden ergab 14% 2,2,6,7,9,10-Hexamethyl-4-phenyl-1-oxa-3-azaspiro[4.5]deca-3,6,9-trien-8-on (**21**), d.h. das Produkt der Addition an die C,O-Doppelbindung von **15e**, und 46% 1,1,3a,5,6,7a-Hexamethyl-3-phenyl-3a,7a-dihydro-1*H*-isoindol-4,7-dion (**22**, Schema 7), das Addukt an die C,C-Doppelbindung. Die Struktur der Verbindungen **21** und **22** steht im Einklang mit den spektralen Daten (vgl. *Exper. Teil*). Die Spiro-3-oxazolinstruktur von **21** folgt aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, wo C(2) bei 109,4 und C(5) bei 91,6 ppm absorbiert. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheinen neben den Signalen für aroma-



<sup>9)</sup> Vergleichsweise absorbiert das  $\alpha$ -ständige H-C(2) von 4-Allyl-3-fluor-4-methylcyclohexa-1,4-dien-1-on bei 5,8 ppm, während das  $\beta$ -ständige H-C(3) im isomeren 4-Allyl-2-fluor-4-methylcyclohexa-1,4-dien-1-on bei 6,5 ppm erscheint [17]. Die  $\beta$ -Protonen von 4-Alkyliden-2,6-dimethoxycyclohexa-1,4-dien-1-onen absorbieren im Bereich von 6,7–6,3 ppm [18].

tische Protonen nur drei  $s$  bei 1,93, 1,82 und 1,69 ppm für die sechs  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **22** weist dagegen für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen fünf  $s$  im Verhältnis von 1:2:1:1:1 auf. Ein noch komplexeres Reaktionsgemisch lieferte die Bestrahlung von **1b** in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-1,4-benzochinon (**15c**). Nach chromatographischer Aufarbeitung wurden drei Additionsprodukte isoliert, nämlich 2,2,6,7-Tetramethyl-4-phenyl-1-oxa-3-azaspiro[4.5]deca-3,6,9-trien-8-on (**23**), 4,7-Dihydroxy-1,1,5,6-tetramethyl-3-phenyl-1*H*-isindol (**24**) und 1,1,5,6-Tetramethyl-3-phenyl-1*H*-isindol-4,7-dion (**25**, *Schema 8*).

Schema 8



Für das C, O-Addukt **23** ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum charakteristisch, das für die Vinylprotonen ein *AB*-System mit chemischen Verschiebungen von 6,67 und 6,21 ppm ( $J_{AB} = 10$  Hz) aufweist. Die vier  $\text{CH}_3$ -Gruppen absorbieren je als  $s$  bei 1,92, 1,79, 1,68 und 1,63 ppm. Das Hauptprodukt **24** weist im MS einen intensiven Molekel-Ionenpek bei  $m/z = 281$  auf, während dieser Pik im Spektrum von **23** sehr schwach ist. Neben dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in ( $\text{D}_6$ )Aceton, das ausser den Signalen der aromatischen Protonen nur  $s$  bei 2,17 und 2,13 ppm für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen an C(5) und C(6) und ein  $s$  bei 1,54 ppm für die beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen an C(1) aufweist, ist das IR-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ) typisch, das zwei Banden bei 3612 und 3558  $\text{cm}^{-1}$  für die OH-Gruppen zeigt, während Carbonylabsorptionen fehlen. Das UV-Spektrum in EtOH, mit Absorptionsmaxima bei 332, 267 und 241 nm, zeigt bei Zugabe von KOH eine bathochrome Verschiebung der Absorptionen von 241 nach 244 nm und von 332 nach 360 nm, was auf die Bildung des Phenolat-Ions zurückzuführen ist. Das kurzwellige Maximum wird dabei hyperchrom, das langwellige hypochrom verschoben (vgl. [8]).

Das MS der dritten Verbindung, der die Struktur **25** zugeschrieben wird, zeigt als Pik höchster Masse  $m/z = 279$ , was dem Molekel-Ion entspricht. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **25** absorbieren die zwei  $\text{CH}_3$ -Gruppen an C(5) und C(6) als  $s$  bei 2,05 ppm und die beiden  $\text{CH}_3$ -C(1) als  $s$  bei 1,56 ppm; das IR-Spektrum ( $\text{CHCl}_3$ ) ist demjenigen von **11** sehr ähnlich.

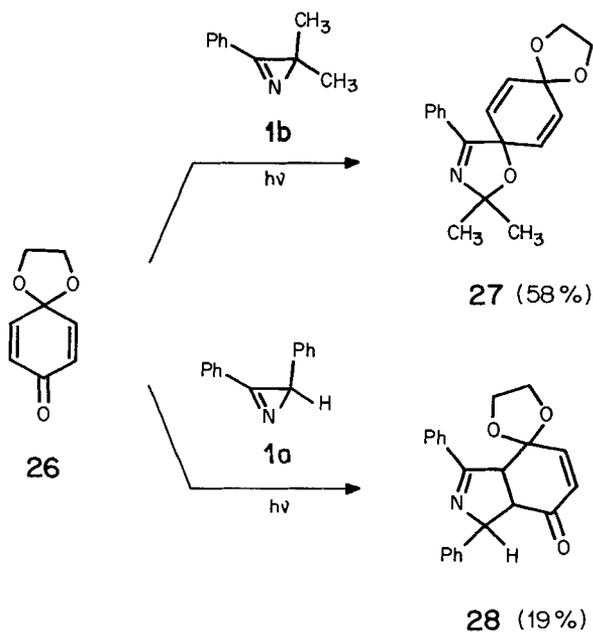
Die Bildung der Produkte **24** und **25** ist über das primäre C,C-Addukt **b** (*Schema 8*), das dem isolierbaren C,C-Addukt **22** (*Schema 7*) entspricht, zu erklären. Zweima- lige Keto-Enol-Tautomerie führt dann zum Hydrochinon **24**, welches zum Chinon **25** oxidiert wird (vgl. dazu z. B. [1] [19]).

**4. Cycloadditionen von Benzonitrilyliden mit 1,4-Benzochinon-monoäthylenacetal.** – Im Zusammenhang mit der Ortsselektivität bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Benzonitrilyliden mit 1,4-Chinonen und mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen [9] [20] interessierte uns auch das Verhalten gegenüber 1,4-Benzochinon-monoäthylenacetal (**26**). Die Bestrahlung von **1b** in Gegenwart von **26** lieferte ein Produktgemisch, das laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum überwiegend das Addukt an die C,O-Doppelbindung von **26**, d. h. das 1,9,12-Trioxa-3-azaspiro[4.2.4.2]tetradeca-3,6,13-trien (**27**) (*Schema 9*) enthielt. Nach Chromatographie und Umkristallisation aus Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  wurde **27** als farblose Kristalle vom Schmp.  $95\text{--}95,5^\circ$  erhalten.

Charakteristisch für die Struktur des (1:1)-Adduktes (MS, Elementaranalysen) sind das Fehlen von Carbo- nylbanden im IR-Spektrum und die laut  $^1\text{H-NMR}$  vorliegende Identität der zwei  $\text{CH}_3$ -Gruppen an C(2). Ein unerwarteter Befund des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **27** ist dagegen, dass alle vier Protonen des Äthylenacetal- fragmentes als  $s$  bei 4,08 ppm und die vier Vinylprotonen des Cyclohexadienringes ebenfalls als  $s$  bei 5,96 ppm absorbieren.

Aus der Photolyse von **1a** in Gegenwart von **26** konnte als einziges (1:1)-Addukt in 19% Ausbeute eine Verbindung vom Zers.-Schmp.  $181\text{--}182^\circ$  ( $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) isoliert

Schema 9



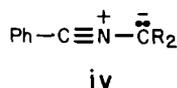
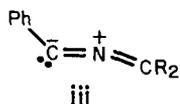
werden, welcher die Struktur des 1,3-Diphenyl-3a,7a-dihydro-1*H*-isoindol-4,7-dion-4-äthylenacetals<sup>10)</sup> (**28**, *Schema 9*) zukommt.

Im Gegensatz zu **27** tritt im IR-Spektrum von **28** bei 1675 cm<sup>-1</sup> eine intensive Carbonylbande auf. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt bei 6,18 und 5,65 ppm ein *AB*-System für zwei Vinylprotonen ( $J_{AB} = 10$  Hz) und bei 4,0–3,6 ppm ein *m* für die Protonen der Äthylenacetalgruppe. Die drei übrigen aliphatischen Protonen treten als zwei *d* bei 5,93 und 4,44 ppm sowie als *t*-artiges *m* bei 3,25–2,9 ppm auf. Aufgrund dieser Daten kann es sich bei **28** nur um ein Addukt des Nitrilylids **2a** an die C, C-Doppelbindung von **26** handeln.

**5. Diskussion.** – Bei den zur Klasse der Nitriliumbetaine gehörenden Nitrilyliden handelt es sich nach *Sustmann* [21] um 1,3-Dipole vom Allylanion-Typ, die HOMO<sub>Dipol</sub>/LUMO<sub>Dipolarophi</sub>-kontrollierte Cycloadditionen eingehen. Letztere werden als Cycloadditionen vom Typ I bezeichnet [21]. Entsprechend dieser Klassifizierung sollen Benzonitrilylide besonders leicht 1,3-dipolare Cycloadditionen mit elektronenarmen Doppel- und Dreifachbindungen eingehen, d. h. mit  $\pi$ -Systemen, die ein tief liegendes LUMO besitzen. Dies ist durch eine Vielzahl von Beispielen (vgl. [7]) und insbesondere durch die relativen Geschwindigkeitskonstanten der 1,3-dipolaren Cycloadditionen von Benzonitrilio-phenylmethanid (**2a**) an Olefine mit  $\pi$ -Akzeptorsubstituenten [22] sowie von Benzonitrilio-2-propanid (**2b**) mit der Carbonylgruppe von  $\alpha$ -halogenierten Essigsäuremethylestern [11] belegt worden. Andererseits müssten Substituenten, welche die HOMO-Energie des Nitrilylids erhöhen, d. h. Donorsubstituenten des Dipols, die 1,3-dipolare Cycloaddition beschleunigen (vgl. dazu [23] [24])<sup>11)</sup>. Hierfür spricht, dass **2b** mit elektronenarmen  $\pi$ -Systemen in der Regel rascher Cycloadditionen eingeht als **2a**. So bildet sich z. B. bei der Erzeugung von **2b** in Gegenwart eines 30fachen Überschusses von Aceton das [2 + 3]-Cycloaddukt an die Carbonylgruppe in nahezu quantitativer Ausbeute [12a], während **2a** in Gegenwart eines 480fachen Überschusses an Aceton das entsprechende [2 + 3]-Cycloaddukt in nur 40% Ausbeute liefert [25]. Analoge Reaktivitätsunterschiede zwischen **2a** und **2b** zeigen sich auch bei der Umsetzung mit 1,4-Chinonen: Während mit **2a** nur [2 + 3]-Cycloadditionen an unsubstituierte C, C-Doppelbindungen von Chinonen erfolgen [1], addiert sich **2b** auch an die CH<sub>3</sub>-substituierte C, C-Doppelbindung von **15e** (*Schema 7*) und von **5b** (*Schema 4*). Im Falle von **15e** wird dabei – im Gegensatz zu allen übrigen Additionen von Nitrilyliden an Chinon-C, C-Doppelbindungen – das primär gebildete [2 + 3]-Cycloaddukt isoliert. Bei den Primäraddukten von **2b** an nicht substituierte C, C-Doppelbindungen von Chinonen (**5a**, *Schema 3* und **15c**, *Schema 8*) erfolgt dagegen eine rasche Tautomerie zu den entsprechenden Hydrochinonen und Oxidationen zu den Chinonen (vgl. dazu die Reaktionen mit **2a** [1]).

<sup>10)</sup> Die isomere Struktur des 1,3-Diphenyl-3a,7a-dihydro-1*H*-isoindol-4,7-dion-7-äthylenacetals kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

<sup>11)</sup> Detailliertere Betrachtungen von *Houk* [24] zeigen, dass die Einflüsse von Substituenten auf die Orbitalenergien von Nitrilyliden komplex sind. So bestimmen z. B. vor allem die Substituenten an C(3), ob die 2-Azonio-1-allenid-Struktur **iii** oder die 2-Azonio-propinid-Struktur **iv** energetisch günstiger ist (vgl. [7]). Alkylsubstituenten an C(3) begünstigen beispielsweise die Struktur **iii**, eine Phenylgruppe und Elektronenakzeptoren dagegen die Struktur **iv** [24].

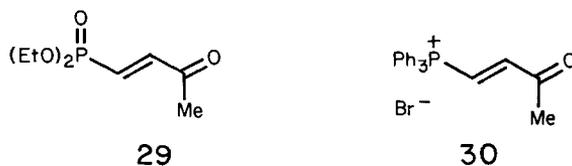


Bei der Umsetzung von Nitrilyliden mit ambivalenten Dipolarophilen kann das Phänomen der Ortsselektivität beobachtet werden. So reagiert z. B. **2b** mit Acrolein unter Bildung vergleichbarer Mengen des C,C- und C,O-Adduktes, während mit Methylvinylketon fast ausschliesslich C,C-Addition eintritt [9] (vgl. [5] [7]). Dabei erfolgen die Additionsreaktionen regioselektiv und zwar in dem Sinne, dass das Nitril-C-Atom von **2b** als nucleophiles Zentrum am  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylsystem angreift. Die Orbitalkoeffizienten des LUMO's von Acrolein [26] zeigen, dass unter Berücksichtigung von sterischen Wechselwirkungen im Übergangszustand die C,C-Addition gegenüber der C,O-Addition etwas bevorzugt sein sollte.  $\text{CH}_3$ -Substituenten an der C,C-Doppelbindung erhöhen als Donatoren die LUMO-Energie und verlangsamen damit die 1,3-dipolare Cycloaddition an die C,C-Doppelbindung d. h. die Konkurrenzreaktion an die C,O-Doppelbindung gewinnt an Bedeutung. So wird beispielsweise bei der Reaktion von **2b** mit Crotonaldehyd nur noch das C,O-Addukt gebildet [9] (vgl. [5] [7]).

Der Einfluss von  $\text{CH}_3$ -Gruppen auf die Reaktivität der C,C-Doppelbindung wird auch bei Reaktionen von Nitrilyliden mit 1,4-Chinonen deutlich: Während bei der Umsetzung von **2b** mit **5a** nur C,C-Addition beobachtet wird (*Schema 3*), beträgt das Verhältnis von C,C- zu C,O-Addition mit **5b** etwa 5:1 und mit **5c** wird nur noch C,O-Addition beobachtet (*Schema 4*). Neben den elektronischen Effekten spielen aber mit Sicherheit auch sterische Effekte eine Rolle bei der Ortsselektivität dieser [2 + 3]-Cycloaddition.

Interessant ist auch die Ortsselektivität verschiedener Nitrilylide gegenüber dem gleichen ambivalenten Dipolarophil. Beispielsweise wird bei der Addition von **2a** an das Acylvinylphosphonat **29** (*Schema 10*) nur das Addukt an die C,C-Bindung isoliert, während **2b** die Addukte an die C,C- und C,O-Doppelbindung im Verhältnis von 4:3 liefert [27]. Ein analoger Befund wurde bei der Photolyse der Azirine **1a** und **1b** in Gegenwart des Acylvinylphosphoniumsalzes **30** (*Schema 10*) erhalten [27].

Schema 10



	C,C-/C,O-Addukt			C,C-/C,O-Addukt		
 <b>1a</b>	57% <sup>a)</sup>	–	[27]	17% <sup>b)</sup>	–	[27]
 <b>1b</b>	41%	31%	[27]	–	59%	[27]

<sup>a)</sup> Gemisch von Stereoisomeren.

<sup>b)</sup> Als 3-Acetyl-2,5-diphenylpyrrol isoliert.

Die hier beobachtete Tendenz, wonach Benzonitrilio-2-propanid (**2b**) bei  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen bevorzugt [2 + 3]-Cycloadditionen mit der C,O-Doppelbindung eingehen, und Benzonitrilio-phenylmethanid (**2a**) eher mit der C,C-Doppelbindung reagiert, scheint allgemeiner Natur zu sein. Sehr deutlich folgen [2 + 3]-Cycloadditionen mit 1,4-Chinonen dieser Regel. So führt die Bestrahlung von **1a** in Gegenwart von 1,4-Benzochinonen oder 1,4-Naphthochinonen in benzolischer Lösung wie erwähnt über eine C,C-Addition zu Isoindol-4,7-dionen [1] (vgl. *Schema 1*). Demgegenüber zeigt die vorliegende Arbeit, dass bei der Photolyse von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1b**) in Gegenwart von 1,4-Chinonen eine deutliche Bevorzugung der C,O-Addition beobachtet.

Dieses Phänomen lässt sich mit den von *Houk et al.* [28] diskutierten LUMO-Polarisationseffekten von Dipolarophilen vom Typ des Acrylonitrils erklären. Danach wird die LUMO-Polarisation von Acrylonitril oder von Acrolein bei der Annäherung eines Hydridions als Modell für ein Nucleophil akzentuiert, d. h. im Dipolarophil wächst der Orbitalkoeffizient an C(1')<sup>12</sup> relativ zu demjenigen an C(3') an. Dadurch wird schliesslich eine bessere bindende Wechselwirkung zwischen dem Nucleophil und C(1') erreicht, als dies mit C(3') der Fall ist, so dass bevorzugt das C,O-Additionsprodukt gebildet wird. Da C(1) des Benzonitrilylids **2b** im Vergleich zu C(1) von **2a** stärker nucleophil ist, sollte bei der Annäherung z. B. an eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung, **2b** eine ausgeprägtere LUMO-Polarisierung bewirken. Dies führt wiederum dazu, dass zwischen C(1) von **2b** und C(1') des Dipolarophils die stärkere bindende Wechselwirkung auftritt als dies zwischen C(1) von **2a** und C(1') der Fall ist. Als Folge davon ist die Cycloaddition von **2b** an die C,O-Doppelbindung gegenüber derjenigen an die C,C-Doppelbindung stärker bevorzugt als dies beim Nitrilylid **2a** der Fall ist.

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Institutes für die Aufnahme von IR-, NMR- und Massenspektren sowie für Verbrennungsanalysen. Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und der *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Basel, danken wir für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* S. [29]. UV-Spektren in 95proz. EtOH. IR-Spektren, wenn nicht anders vermerkt, in CHCl<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, wenn nicht anders angegeben, in CDCl<sub>3</sub>; s. *Fussnoten 5* und *6*. Für die Bestrahlungsversuche wurden Uvasol-Lösungsmittel (*Merck*) verwendet. Die Lösungen wurden vor der Bestrahlung im Bestrahlungsgefäss mindestens 20 Min. durch Spülen mit Ar von Luftsauerstoff befreit. Während der Bestrahlung wurde mit Ar (ca. 2 Blasen pro Sek.) oder magnetisch gerührt. Analytische Vorversuche erfolgten in zylindrischen Quarz- oder Pyrexküvetten von 20 oder 45 ml Inhalt. Präparative Bestrahlungen wurden in halbmondförmigen Quarzküvetten [30] durchgeführt. Als Strahlungsquelle dienten Hg-Hochdruckbrenner der Typen *TQ-150* (*Quarzlampengesellschaft m.b.H.*, Hanau) und *HPK-125* (*Philips*) hinter *Pyrex* und einer Ni/CoSO<sub>4</sub>-Filterlösung (Schichtdicke 1 cm; durchlässig im Bereich von 250–350 nm [31]). Die verwendeten 1,4-Chinone wurden entweder von der *Fluka AG*, Buchs, bezogen und vor Gebrauch umkristallisiert bzw. i. HV. sublimiert oder nach den in der Literatur angegebenen Verfahren synthetisiert (2,3-Dimethyl-1,4-benzochinon (**15c**) [32], 2,6-Dimethoxy-1,4-benzochinon (**15f**) [33], 2,3,5-Trimethyl-1,4-benzochinon (**15d**) [34], 2,3-Dimethyl-1,4-naphthochinon (**5e**) [35]).

<sup>12</sup>) Zur besseren Unterscheidung werden hier die Atome des Dipolarophils mit gestrichelten Ziffern bezeichnet.

**1. Reaktionen von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (1b) mit 1,4-Naphthochinonen.** – 1.1. *Mit 1,4-Naphthochinon (5b).* Eine Lösung von 313,9 mg (2,2 mmol) **1b** und 400 mg (2,5 mmol) **5b** in 90 ml Benzol ( $c_{\text{Azirin}} = 2,39 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) wurde 8 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Et<sub>2</sub>O/Pentan 3:2 chromatographiert und die gelbe Hauptzone eluiert. Nach erneutem Einengen wurde mit Aceton/Pentan aufgenommen und bei 0° stehengelassen, wobei 1,4-Naphthochinon ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, in Et<sub>2</sub>O/Pentan aufgenommen und das Produkt kristallisiert. Nach Umkristallisation aus Pentan/Aceton wurden 167,9 mg (26%) *1,1-Dimethyl-3-phenyl-1H-benzo [f]isoindol-4,9-dion (11)* erhalten; intensiv gelb gefärbte Prismen vom Schmp. 149–151°. UV: 340 (3,49), 273 sh (4,15), 267 (4,19), 255 sh (4,28), 249 (4,30), 231 (4,31); min 300 (3,21), 262 (4,17), 241 (4,28). IR: 1671, 1660, 1655 und 1595 (C=O, C=C und C=N), 1576 und 1488 (Aromat), 1445 ( $\delta$ as CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 8,3–7,6 (*m*, 6 arom. H); 7,6–7,35 (*m*, 3 arom. H); 1,57 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(1)). <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)Benzol): 8,3–8,1 (*m*, 2 arom. H); 8,1–7,8 (*m*, 2 arom. H); 7,4–6,9 (*m*, 5 arom. H); 1,58 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(1)). <sup>13</sup>C-NMR: 181,4 und 180,3 (2 *s*, C(4) und C(9)); 170,9 (*s*, C(9a)); 167,0 (*s*, C(3)); 138,2–126,3 (arom. C, C(3a) und C(8a)); 77,9 (*s*, C(1)); 23,6 (*q*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(1)). MS: 301 (100, *M*<sup>+</sup>), 300 (92), 288 (34), 287 (18), 286 (84), 285 (10), 284 (10), 272 (6), 256 (8), 202 (10), 198 (14), 197 (16), 189 (6), 183 (7), 141 (9), 128,5 (10), 127 (12), 77 (15).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (301,36) Ber. C 79,72 H 5,01 N 4,65% Gef. C 79,80 H 5,01 N 4,67%

1.2. *Mit 2-Methyl-1,4-naphthochinon (5b).* Eine Lösung von 314,2 mg (2,2 mmol) **1b** und 440 mg (2,6 mmol) **5b** in 80 ml Benzol ( $c_{\text{Azirin}} = 2,75 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) wurde 8 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie des Rückstandes (Et<sub>2</sub>O/Pentan 7:3) wurden zwei rohe Fraktionen erhalten. *Fraktion 1* (*R*<sub>f</sub> = 0,45) wurde erneut chromatographiert (Et<sub>2</sub>O/Pentan 3:2) und die Hauptzone bei 150–160°/10<sup>-2</sup> Torr destilliert; 224,7 mg (33%) eines Gemisches von *2,2,9-* und *2,2,10-Trimethyl-4-phenyl-6,7-benzo-1-oxa-3-azaspiro [4.5]deca-3,6,9-trien-8-on (12a* und **12b**). UV: 246 (4,34). IR: 1680, 1667, 1636, 1627 und 1599 (C=O, C=C und C=N), 1589 und 1492 (Aromat), 1455, 1448 ( $\delta$ as CH<sub>3</sub>), 1379 und 1365 ( $\delta$ sym CH<sub>3</sub> und C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 8,3–7,0 (*m*, ca. 9 H), 6,48 (*q*, *J*  $\approx$  1,5, ca. 0,7 H), 2,08 und 2,04 (2 *d*-artige Signale, *J*  $\approx$  1,5, ca. 3 H), 1,82, 1,80, 1,72 und 1,66 (4 *s*, ca. 6 H). MS: 317 (16, *M*<sup>+</sup>), 302 (7), 260 (11), 214 (100), 199 (18), 186 (20), 145 (70), 128 (46), 105 (12), 104 (41), 103 (14), 77 (12), 76 (9).

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (317,39) Ber. C 79,47 H 6,03 N 4,41% Gef. C 79,60 H 5,89 N 4,67%

*Fraktion 2* (*R*<sub>f</sub> = 0,21) wurde mit Aceton/Pentan 1:4 erneut chromatographiert und die Hauptkomponente aus Et<sub>2</sub>O/Pentan kristallisiert; 38,3 mg (5,6%) *4-Hydroxy-1,1,9a-trimethyl-3-phenyl-9,9a-dihydro-1H-benzo [f]isoindol-9-on (13)*<sup>13</sup>, gelbe Nadeln vom Zers.-Schmp. 160°. – IR: 3422 und 3390 (OH), 1690, 1685 und 1620 (C=O, C=C und C=N), 1590 und 1490 (Aromat), 1451 ( $\delta$ as CH<sub>3</sub>), 1384 und 1368 ( $\delta$ sym CH<sub>3</sub> und C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 8,4–7,1 (*m*, ca. 9 H); 5,3 (br., HO); 1,60, 1,44 und 1,36 (3 *s*, 3 CH<sub>3</sub>). MS: 317 (82, *M*<sup>+</sup>), 302 (100), 289 (25), 274 (28), 261 (14), 145 (43), 104 (26), 77 (22), 76 (15).

1.3. *Mit 2,3-Dimethyl-1,4-naphthochinon (5c).* Ein Gemisch von 290,7 mg (2 mmol) **1b** und 500 mg (2,15 mmol) **5c** in 80 ml Benzol ( $c_{\text{Azirin}} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) wurde 4 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen, filtriert, erneut eingengt und in Et<sub>2</sub>O gelöst. Nach kurzer Zeit fielen schwach braun gefärbte Nadelchen aus, die aus Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert wurden; 293,5 mg (43%) *2,2,9,10-Tetramethyl-4-phenyl-6,7-benzo-1-oxa-3-azaspiro [4.5]deca-3,6,9-trien-8-on (14)*; farblose Nadeln vom Schmp. 199°. UV: 276 sh (3,94), 248 (4,33). IR: 1655, 1650, 1638 und 1624 (C=O, C=C und C=N), 1597, 1579 und 1494 (Aromat), 1454 und 1448 ( $\delta$ as CH<sub>3</sub>), 1378 und 1365 ( $\delta$ sym CH<sub>3</sub> und C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 8,3–8,1 (*m*, 1 arom. H); 7,7–7,0 (*m*, 8 arom. H); 2,05, 1,93 und 1,72 (3 *s* im Verhältnis 1:1:2, CH<sub>3</sub>–C(6), CH<sub>3</sub>–C(7) und 2 CH<sub>3</sub>–C(2)). <sup>13</sup>C-NMR: 183,2 (*s*, C(8)); 164,7 (*s*, C(4)); 148,5 (*s*, C(6)); 141,4–127,3 (arom. C und C(7)); 109,3 (*s*, C(2)); 89,5 (*s*, C(5)); 28,9 und 28,5 (2 *q*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(2)); 17,7 und 12,1 (2 *q*, CH<sub>3</sub>–C(6) und CH<sub>3</sub>–C(7)). MS: 316 (3, *M*<sup>+</sup> – 15), 274 (7), 247 (8), 228 (100), 213 (16), 200 (48), 186 (14), 185 (12), 145 (29), 142 (66), 141 (32), 115 (17), 104 (40), 103 (10), 77 (13).

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (331,42) Ber. C 79,73 H 6,39 N 4,23% Gef. C 80,01 H 6,24 N 4,17%

**2. Reaktionen von 1b mit 1,4-Benzochinonen.** – 2.1. *Mit 1,4-Benzochinon (15a).* Eine Lösung von 400 mg (2,8 mmol) **1b** und 900 mg (8,3 mmol) **15a** in 80 ml Benzol ( $c_{\text{Azirin}} = 3,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) wurde 7 Std. bestrahlt, anschliessend das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand an Kieselgel (Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1) chromatographiert. Die Fraktionen, die laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Addukte enthielten, wurden mittels präp. DC (Benzol/

<sup>13</sup>) Die vorgeschlagene Struktur ist nicht eindeutig gesichert.

AcOEt 19:1) weiter gereinigt. Die Hauptzone wurde in Aceton aufgenommen, mit Aktivkohle behandelt und anschliessend aus Et<sub>2</sub>O kristallisiert; 170 mg (24%) 2,2-Dimethyl-4-phenyl-1-oxa-3-azaspiro [4.5]deca-3,6,9-trien-8-on (**16**), blassgelbe Kristalle vom Schmp. 153–155,5°. UV: 245 (3,98). IR: 1670, 1633 und 1625 sh (C=O, C=C und C=N), 1580 und 1492 (Aromat), 1448 ( $\delta$ as CH<sub>3</sub>), 1390, 1379 und 1367 ( $\delta$ sym CH<sub>3</sub> und C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 8,2–7,6 (*m*, 2 arom. H); 7,6–7,1 (*m*, 3 arom. H); 6,67 und 6,23 (*AB*,  $J_{AB}$  = 10, H–C(6), H–C(10) bzw. H–C(7), H–C(9)); 1,63 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(2)). MS: 253 (< 1,  $M^+$ ), 238 (3), 196 (8), 150 (100), 135 (18), 104 (25), 103 (9), 77 (21), 64 (33), 63 (18).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (253,30) Ber. C 75,87 H 5,97 N 5,53% Gef. C 75,22 H 5,74 N 5,51%

Als Nebenprodukt wurde aus der präp. DC in geringer Menge ein (2:1)-Addukt isoliert, bei dem es sich wahrscheinlich um 2,2,10,10-Tetramethyl-4,12-diphenyl-1,9-dioxa-3,11-diazaspiro [4.2.4.2]tetradeca-3,6,11,13-tetraen (**17**) handelt. IR (KBr): 1678, 1664 (C=N), 1597, 1583 und 1494 (Aromat), 1452 ( $\delta$ as CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 8,0–7,7 (*m*, 4 arom. H); 7,6–7,3 (*m*, 6 arom. H); 6,74 (*s*, 4 olef. H); 1,64 (*s*, 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C).

2.2. Mit 2-Methyl-1,4-benzochinon (**15b**). Ein Gemisch von 308,4 mg (2,1 mmol) **1b** und 600 mg (4,9 mmol) **15b** wurde in 80 ml Benzol ( $c_{Azirin} = 2,66 \times 10^{-2} M$ ) 8 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1 und anschliessend mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 7:3 chromatographiert. Destillation bei 120°/10<sup>-3</sup> Torr lieferte 99,3 mg (17,5%) 2,2,6-Trimethyl-4-phenyl-1-oxa-3-azaspiro [4.5]deca-3,6,9-trien-8-on (**18**) als gelbes Öl<sup>14</sup>. UV: 248 (4,26). IR: 1668, 1652, 1637 und 1624 (C=O, C=C und C=N), 1600, 1577 und 1492 (Aromat), 1446 ( $\delta$ as CH<sub>3</sub>), 1387, 1376 und 1362 ( $\delta$ sym CH<sub>3</sub> und C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 8,0–7,7 (*m*, 2 arom. H); 7,6–7,2 (*m*, 3 arom. H); 6,84 (*A*-Teil eines *AB*-Systems,  $J_{AB}$  = 10, H–C(10)); 6,4–6,2 (*m*, H–C(7) und H–C(9)); 1,94 (*d*,  $J$ (CH<sub>3</sub>, H–C(7))  $\approx$  1, CH<sub>3</sub>–C(6)); 1,75 und 1,72 (2 *s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(2)); Doppelresonanzexperiment: Einstrahlen bei 6,22  $\rightarrow$  1,94 (*s*). MS: 267 (< 1,  $M^+$ ), 252 (3), 210 (3), 164 (100), 149 (9), 146 (9), 124 (14), 106 (10), 104 (26), 103 (14), 78 (31), 77 (26).

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (267,32) Ber. C 76,38 H 6,41 N 5,24% Gef. C 76,53 H 6,61 N 5,26%

2.3. Mit 2,3-Dimethyl-1,4-benzochinon (**15c**). Ein Gemisch von 295,2 mg (2,0 mmol) **1b** und 300 mg (2,2 mmol) **15c** in 80 ml Benzol ( $c_{Azirin} = 2,5 \times 10^{-2} M$ ) wurde 4,5 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 3:2 chromatographiert. Die vordere Zone wurde durch erneute Chromatographie mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 7:3 von restlichem Chinon befreit; Umkristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Pentan ergab 51,6 mg (9%) 2,2,6,7-Tetramethyl-4-phenyl-1-oxa-3-azaspiro [4.5]deca-3,6,9-trien-8-on (**23**); farblose Kristalle vom Schmp. 137°. Die hintere Zone wurde mit Pentan/Aceton 7:3 erneut chromatographiert; nach Umkristallisation aus Et<sub>2</sub>O bzw. Pentan wurden 96,6 mg (17%) 4,7-Dihydroxy-1,1,5,6-tetramethyl-3-phenyl-1H-isoindol (**24**) als gelbe Kristalle vom Schmp. 112° und 54 mg (9,5%) 1,1,5,6-Tetramethyl-3-phenyl-1H-isoindol-4,7-dion (**25**) als gelbe Nadeln vom Schmp. 145° erhalten.

23: UV: 245 (4,27). IR: 1669, 1640, 1629 sh und 1622 sh (C=O, C=C, C=N), 1581 und 1498 (Aromat), 1452 ( $\delta$ as CH<sub>3</sub>), 1398, 1382, 1373 sh und 1368 ( $\delta$ sym CH<sub>3</sub> und C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 8,0–7,65 (*m*, 2 arom. H); 7,55–7,15 (*m*, 3 arom. H); 6,67 und 6,21 (*AB*,  $J_{AB}$  = 10, H–C(10) und H–C(9)); 1,92, 1,79, 1,68 und 1,63 (4 *s*, CH<sub>3</sub>–C(6), CH<sub>3</sub>–C(7) und (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(2)). MS: 281 (< 1,  $M^+$ ), 276 (2), 224 (3), 178 (56), 145 (14), 120 (31), 104 (66), 103 (50), 92 (28), 91 (53), 77 (47), 51 (56), 43 (100).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (281,36) Ber. N 4,98% Gef. N 5,16%

24: UV: 332 (3,57), 267 sh (3,88), 241 (4,12); min. 298 (3,17). IR: 3612 und 3558 (OH), 1611 (C=N), 1496 (Aromat), 1449 ( $\delta$ as CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>2</sub>O)Aceton): 8,0–7,6 (*m*, 2 arom. H); 7,5–7,2 (*m*, 3 arom. H); 2,17 und 2,13 (2 *s*, CH<sub>3</sub>–C(5) und CH<sub>3</sub>–C(6)); 1,54 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(1)). MS: 281 (36,  $M^+$ ), 266 (100), 239 (5), 238 (9), 132,5 (14), 115 (9), 105 (6), 104 (13), 103 (7), 91 (12), 77 (23), 53 (23), 51 (27), 43 (37), 42 (30), 41 (32).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (281,36) Ber. N 4,98% Gef. N 4,99%

25: UV: 345 (2,73), 261 (4,17), 229 (4,16); min. 325 (2,5), 241 (4,09). IR: 1688, 1669, 1654 und 1629 (C=O, C=C und C=N), 1605, 1583, 1574 und 1492 (Aromat), 1540 ( $\delta$ as CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 8,05–7,75 (*m*, 2 arom. H); 7,55–7,25 (*m*, 3 arom. H); 2,05 und 1,56 (2 *s*, CH<sub>3</sub>–C(5) und CH<sub>3</sub>–C(6) bzw. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(1)). MS: 279 (74,  $M^+$ ),

<sup>14</sup>) Bei einem zweiten Produkt, das nicht rein erhalten wurde, könnte es sich um 1,1,5-Trimethyl- oder 1,1,6-Trimethyl-3-phenyl-1H-isoindol-4,7-dion handeln. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum treten neben den Signalen für arom. H ein *m* bei 6,7–6,4, ein *d* bei 2,10 und ein *s* bei 1,57 ppm auf, das MS zeigt *m/z* = 265 und 264 als Pike höchster Masse.

278 (59), 266 (20), 264 (59), 176 (33), 164 (46), 128 (83), 127 (46), 126 (34), 114 (32), 112 (50), 104 (80), 103 (100), 102 (61), 101 (30), 93 (33), 91 (32), 79 (48), 77 (78).

$C_{18}H_{17}NO_2$  (279,34) Ber. N 5,01% Gef. N 4,70%

2.4. Mit 2,3,5-Trimethyl-1,4-benzochinon (**15d**). Eine Lösung von 296,2 mg (2,0 mmol) **1b** und 320 mg (2,1 mmol) **15d** in 90 ml Benzol ( $c_{Azirin} = 2,27 \times 10^{-2} M$ ) wurde 3,5 Std. bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 3:2 wurde das Hauptprodukt bei  $130^\circ/10^{-2}$  Torr als gelbes Öl destilliert: 154,1 mg (26%) 2,2,6,7,10-Pentamethyl-4-phenyl-1-oxa-3-azaspiro[4.5]deca-3,6,9-trien-8-on (**19**). UV: 245 (4,26). IR: 1670, 1630 und 1626 sh (C=O, C=C und C=N), 1579 und 1495 (Aromat), 1447 ( $\delta$ as CH<sub>3</sub>), 1380, 1365 und 1351 ( $\delta$ sym CH<sub>3</sub> und C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 8,05–7,6 (*m*, 2 arom. H); 7,45–7,1 (*m*, 3 arom. H); 6,11 (*q*, *J* ≈ 1, H–C(9)); 1,88, 1,83 und 1,70 (3 *s* im Verhältnis 2:1:2, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(2), CH<sub>3</sub>–C(6), CH<sub>3</sub>–C(7) und CH<sub>3</sub>–C(10)). <sup>13</sup>C-NMR: 184,6 (*s*, C(8)); 163,6 (*s*, C(4)); 154,4 und 148,8 (2 *s*, C(6) und C(10)); 133,0, 131,5, 128,6 und 127,4 (arom. C); 129,9 (*s*, C(7)); 128,3 (*d*, C(9)); 109,9 (*s*, C(2)); 91,2 (*s*, C(5)); 28,9 und 28,4 (2 *q*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(2)); 20,9, 17,3 und 11,4 (3 *q*, CH<sub>3</sub>–C(10), CH<sub>3</sub>–C(6) und CH<sub>3</sub>–C(7)). MS: 295 (3, *M*<sup>+</sup>), 280 (3), 192 (38), 177 (12), 145 (84), 134 (41), 122 (22), 115 (14), 106 (45), 105 (31), 104 (100), 103 (36), 91 (55), 97 (25), 78 (19), 77 (66), 76 (21).

$C_{19}H_{21}NO_2$  (295,37) Ber. C 77,26 H 7,17 N 7,74% Gef. C 77,17 H 7,20 N 5,01%

2.5. Mit 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-benzochinon (**15e**). Eine Lösung von 296,3 mg (2,0 mmol) **1b** und 400 mg (2,4 mmol) **15e** in 90 ml Benzol ( $c_{Azirin} = 2,27 \times 10^{-2} M$ ) wurde 3 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1 chromatographiert. Die vordere Zone (*R*<sub>f</sub> = 0,37) wurde als gelbliches Öl bei  $120$ – $130^\circ/10^{-2}$  Torr destilliert. Das Produkt wurde durch Zugaben von Hexan/Et<sub>2</sub>O 9:1 ausgefällt und aus Pentan/Et<sub>2</sub>O umkristallisiert; 89 mg (14%) 2,2,6,7,9,10-Hexamethyl-4-phenyl-1-oxa-3-azaspiro[4.5]deca-3,6,9-trien-8-on (**21**) als farblose Kristalle vom Schmp. 113–115,5°. Die hintere Zone (*R*<sub>f</sub> = 0,20) wurde eluiert, das Produkt mit Pentan/Et<sub>2</sub>O ausgefällt und umkristallisiert; 286,6 mg (46%) 1,1,3a,5,6,7a-Hexamethyl-3-phenyl-3a,7a-dihydro-1H-isoindol-4,7-dion (**22**) als farblose Kristalle vom Schmp. 124°.

**21**: UV: 244 (4,24). IR: 1670, 1640 sh und 1630 (C=O, C=C und C=N), 1582 und 1498 (Aromat), 1452 ( $\delta$ as CH<sub>3</sub>), 1382, 1370 und 1350 ( $\delta$ sym CH<sub>3</sub> und C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 7,8–7,6 (*m*, 2 arom. H); 7,45–7,2 (*m*, 3 arom. H); 1,93, 1,82 und 1,69 (3 *s* im Verhältnis 1:1:1, 6 CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR: 184,2 (*s*, C(8)); 164,6 (*s*, C(4)); 147,5 (*s*, C(6) und C(10)); 132,8, 131,3, 128,6 und 127,5 (arom. C); 130,3 (*s*, C(7) und C(9)); 109,4 (*s*, C(2)); 91,6 (*s*, C(5)); 28,6 (*q*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(2)); 17,4 und 11,9 (2 *q*, CH<sub>3</sub>–C(6) und CH<sub>3</sub>–C(10) bzw. CH<sub>3</sub>–C(7) und CH<sub>3</sub>–C(9)). MS: 309 (13, *M*<sup>+</sup>), 294 (3), 206 (47), 165 (10), 148 (23), 145 (40), 136 (17), 121 (13), 120 (47), 115 (17), 105 (51), 104 (100), 103 (49), 93 (13), 91 (26), 79 (16), 78 (16), 77 (60), 76 (20).

$C_{20}H_{23}NO_2$  (309,39) Ber. C 77,64 H 7,62 N 4,53% Gef. C 77,79 H 7,33 N 4,50%

**22**: UV: 328 (3,06), 280 sh (3,71), 252 (3,85); min. 320 (3,03). IR: 1680 br., 1637 und 1623 (C=O, C=C und C=N), 1598, 1578 und 1493 (Aromat), 1442 ( $\delta$ as CH<sub>3</sub>), 1379, 1372 und 1364 ( $\delta$ sym CH<sub>3</sub> und C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 7,6–7,2 (*m*, 3 arom. H); 7,2–6,9 (*m*, 2 arom. H); 1,75, 1,54, 1,35, 1,33 und 0,70 (5 *s* im Verhältnis 1:2:1:1:1, 6 CH<sub>3</sub>). MS: 309 (15, *M*<sup>+</sup>), 294 (1), 281 (3), 206 (5), 174 (5), 146 (14), 145 (100), 121 (13), 105 (18), 104 (55), 103 (10), 93 (4), 91 (5), 77 (24).

$C_{20}H_{23}NO_2$  (309,39) Ber. C 77,64 H 7,62 N 4,53% Gef. C 77,35 H 7,73 N 4,67%

2.6. Mit 2,6-Dimethoxy-1,4-benzochinon (**5f**). Eine Lösung von 282,3 mg (1,95 mmol) **1b** und 500 mg (3,0 mmol) **5f** in 90 ml Acetonitril ( $c_{Azirin} = 2,17 \times 10^{-2} M$ ) wurde 5 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mit Et<sub>2</sub>O/Aceton 9:1 chromatographiert und das Hauptprodukt aus Et<sub>2</sub>O umkristallisiert; 191,7 mg (31,5%) 6,10-Dimethoxy-2,2-dimethyl-4-phenyl-1-oxa-3-azaspiro[4.5]deca-3,6,9-trien-8-on (**20**), schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 208–210°. UV: 282 sh (3,62), 246 (4,43). IR: 2842 (OCH<sub>3</sub>), 1658, 1630 (br.) und 1600 (C=O, C=C und C=N), 1495 (Aromat), 1460 und 1449 ( $\delta$ as CH<sub>3</sub>), 1378 und 1360 ( $\delta$ sym CH<sub>3</sub> und C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR: 7,9–7,65 (*m*, 2 arom. H); 7,55–7,05 (*m*, 3 arom. H); 5,55 (*s*, H–C(7) und H–C(9)); 3,65 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>O); 1,68 (*s*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(2)). <sup>13</sup>C-NMR: 186,8 (C(8)); 168,3 (C(6) und C(10)); 159,6 (C(4)); 131,2, 130,1, 128,5 und 127,3 (arom. C); 111,6 (C(2)); 101,5 (C(7) und C(9)); 92,9 (C(5)); 56,3 (2 CH<sub>3</sub>O); 27,7 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(2)). MS: 313 (1, *M*<sup>+</sup>), 298 (4), 256 (5), 208 (100), 169 (15), 168 (9), 166 (5), 155 (6), 145 (12), 138 (6), 105 (32), 104 (11), 77 (14), 69 (26).

$C_{18}H_{19}NO_4$  (313,34) Ber. C 68,99 H 6,11 N 4,47% Gef. C 68,99 H 6,18 N 4,48%

**3. Reaktionen von 3-Phenyl-2H-azirinen mit 1,4-Benzochinon-monoäthylenacetal (26).** – 3.1. *Reaktion von 1b.* Eine Lösung von 212,6 mg (1,5 mmol) **1b** und 226,9 mg (1,5 mmol) **26** in 70 ml Benzol ( $c_{\text{Azirin}} = 2,17 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) wurde 3 Std. bestrahlt, anschliessend das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 1:1 chromatographiert. Nach Destillation bei  $140^\circ/10^{-2}$  Torr wurden 256,6 mg (58%) 2,2-Dimethyl-4-phenyl-1,9,12-trioxa-3-azaspiro[4.2.4.2]tetradeca-3,6,13-trien (**27**) als blassgelbes Öl erhalten, das beim Stehen erstarrte und aus Pentan/Et<sub>2</sub>O umkristallisiert wurde; farblose Kristalle, Schmp. 95–95,5°. UV: 250 (4,09). IR: 1627 und 1620 sh (C=C, C=N), 1580 und 1496 (Aromat), 1448 ( $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ ), 1381 und 1366 ( $\delta_{\text{sym}} \text{CH}_3$  und  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ). <sup>1</sup>H-NMR: 8,1–7,8 (m, 2 arom. H); 7,5–7,3 (m, 3 arom. H); 5,96 (s, 4 olef. H); 4,08 (s, 2 CH<sub>2</sub>); 1,62 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C). MS: 297 (2,5, M<sup>+</sup>), 282 (5), 240 (20), 225 (7), 194 (100), 145 (15), 135 (20), 134 (18), 106 (26), 104 (38), 103 (18), 77 (17), 76 (19).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N (297,35) Ber. C 72,70 H 6,44 N 4,71% Gef. C 72,97 H 6,36 N 4,86%

3.2. *Reaktion von 2,3-Diphenyl-2H-azirin (1a).* Eine Lösung von 300 mg (1,5 mmol) **1a** und 240 mg (1,6 mmol) **26** in 80 ml Benzol ( $c_{\text{Azirin}} = 1,88 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) wurde 4 Std. bestrahlt. Die nach teilweise Abdampfen des Lösungsmittels ausgefallenen hellgelben Kristalle wurden mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und aus Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert: 99 mg (19%) 1,3-Diphenyl-3a,7a-dihydro-1H-isoindol-4,7-dion (**28**) vom Zers.-Schmp. 181–182°. UV: 240 (4,28). IR: 1675 und 1620 (C=O, C=C, C=N), 1578 und 1496 (Aromat), 1455 und 1449 ( $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ ), 1392 ( $\delta_{\text{sym}} \text{CH}_3$ ). <sup>1</sup>H-NMR: 8,15–7,95 (m, 2 arom. H); 7,6–7,0 (m, 8 arom. H); 6,18 und 5,65 (AB, J<sub>AB</sub> = 10, H–C(6) und H–C(5)); 5,93 (d, J = 10, 1 H); 4,44 (d, J = 10,5, 1 H); 4,0–3,6 (m, 2 CH<sub>2</sub>); 3,25–2,9 (t-artiges m, 1 H). MS: 345 (21, M<sup>+</sup>), 317 (5), 241 (100), 193 (64), 126 (45), 115 (26), 98 (17), 90 (29), 89 (24).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Gilgen, B. Jackson, H.-J. Hansen, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 57, 2634 (1974).
- [2] R. Huisgen, H. Stangl, H.J. Sturm, R. Raab & K. Bunge, *Chem. Ber.* 105, 1258 (1972).
- [3] R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich & H. Knupfer, *Tetrahedron* 17, 3 (1962).
- [4] A. Quilico & G. Stagno d'Alcontres, *Gazz. Chim. Ital.* 80, 140 (1950); S. Morrocchi, A. Quilico, A. Ricca & A. Selva, *ibid.* 98, 891 (1968); vgl. auch Ch. Grundmann & P. Grünanger, «The Nitrile Oxides», Springer-Verlag, Berlin, 1971.
- [5] P. Gilgen, H. Heimgartner, H. Schmid & H.-J. Hansen, *Heterocycles* 6, 145 (1977).
- [6] A. Padwa, *Acc. Chem. Res.* 9, 371 (1976); A. Padwa & P. H. J. Carlsen, 'Reactive Intermediates', Vol. 2, Ed. R. Abramovitch, Plenum Press, New York, 1982, S. 55.
- [7] H.-J. Hansen & H. Heimgartner, «1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry», Ed. A. Padwa (General Heterocyclic Chemistry, E. C. Taylor & A. Weissberger), Wiley-Interscience, im Druck.
- [8] D. H. Williams & I. Fleming, «Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie», Thieme-Verlag, Stuttgart, 1971.
- [9] W. Stegmann, «Cycloadditionen von Benzonitril-isopropylid an  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen», Dissertation Universität Zürich, 1978.
- [10] F. Bohlmann, W. Mathar & H. Schwarz, *Chem. Ber.* 110, 2028 (1977).
- [11] P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber, P. Uebelhart, H. Schmid, P. Schönholzer & W. E. Oberhänli, *Helv. Chim. Acta* 58, 1739 (1975).
- [12] P. Claus, P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, B. Jackson & H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 57, 2173 (1974); N. Gakis, H. Heimgartner & H. Schmid, *ibid.* 58, 748 (1975).
- [13] H. Giezendanner, H. Heimgartner, B. Jackson, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 56, 2611 (1973).
- [14] R. Hollenstein & W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* 55, 2030 (1972); A. Rieker & S. Berger, *Org. Magn. Reson.* 4, 857 (1972).
- [15] I. Fleming, «Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions», Wiley & Sons, London, 1976, S. 165.
- [16] U. E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon & S. Sternhell, *Tetrahedron* 25, 691 (1969).
- [17] W. Regel & W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* 51, 867 (1968); *ibid.*, *ibid.* 52, 1354 (1969).
- [18] A. Zanarotti, *Tetrahedron Lett.* 23, 3815 (1982).
- [19] J. Lukáč, H. Heimgartner & H. Schmid, *Chimia* 31, 138 (1977); H. Matsukubo & H. Kato, *Bull. Chem. Soc.* 49, 3333 (1976).

- [20] *W. Stegmann, P. Uebelhart & H. Heimgartner*, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.
- [21] *R. Sustmann*, *Pure Appl. Chem.* **40**, 569 (1974).
- [22] *A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S.I. Wetmore*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1954 (1973); *idem*, *Pure Appl. Chem.* **33**, 269 (1973).
- [23] *K.N. Houk*, «Pericyclic Reactions», Ed. A.P. Marchand & R.E. Lehr, (*Organic Chemistry*, Vol. 35/II, A.T. Blomquist & H.H. Wasserman), Academic Press, New York, 1977, S. 181.
- [24] *K.N. Houk*, *Topics Curr. Chem.* **79**, 1 (1979); *P. Caramella & K.N. Houk*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6397 (1976); *P. Caramella, R.W. Gandour, J.A. Hall, C.G. Deville & K.N. Houk*, *ibid.* **99**, 385 (1977).
- [25] *A. Padwa, J. Smolanoff & S.I. Wetmore*, *J. Org. Chem.* **38**, 1333 (1973).
- [26] *K.N. Houk & R.W. Strozier*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4094 (1973).
- [27] *N. Gakis*, «Photochemische Cycloadditionen von 2 H-Azirinen mit phosphorhaltigen Dipolarophilen und Kohlendioxid», Dissertation Universität Zürich, 1976.
- [28] *K.N. Houk, L.N. Domelsmith, R.W. Strozier & R.T. Patterson*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6531 (1978).
- [29] *K. Dietliker & H. Heimgartner*, *Helv. Chim. Acta* **66**, 262 (1983).
- [30] *P. Cerutti & H. Schmid*, *Helv. Chim. Acta* **45**, 1992 (1962).
- [31] *M. Kasha*, *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 929 (1948).
- [32] *O.H. Emerson & L.I. Smith*, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 141 (1940).
- [33] *W. Baker*, *J. Chem. Soc.* **1941**, 662.
- [34] *L.I. Smith, J.W. Opie, S. Wawzonek & W.W. Prichard*, *J. Org. Chem.* **4**, 318 (1939).
- [35] *L.F. Fieser, W.P. Campbell, E.M. Fry & M.D. Gates*, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3216 (1939).