

221. Photochemische Synthese von 4-Phenyl-3-oxazolin-5-onen und deren thermische Dimerisierung

45. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾

von **Nikolas Gakis**²⁾, **Michael Märky**, **Hans-Jürgen Hansen**³⁾,
Heinz Heimgartner und **Hans Schmid**

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

und **Willi E. Oberhänsli**

Forschungslaboratorien der *F. Hoffmann-La Roche & Cie AG*, CH-4002 Basel

(16. VI. 76)

Photochemical Synthesis of 4-Phenyl-3-oxazolin-5-ones and their Thermal Dimerization. – *Summary.* Irradiation of 3-phenyl-2*H*-azirines affords reactive benzonitrile-methylide intermediates, which can be trapped by carbon dioxide to yield 4-phenyl-3-oxazolin-5-ones (*Scheme 1*). The first section of the paper deals with the experimental description of this reaction, which already has been preliminarily communicated. Upon irradiation the 3-oxazolin-5-ones undergo photoextrusion of carbon dioxide to reform the corresponding benzonitrile-methylides, which can be trapped by dimethyl acetylenedicarboxylate.

In the second section of the paper, reactions of 2-methyl-4-phenyl-3-oxazolin-5-one (**3c**) are described. Upon heating to 130°, this compound is partially converted to 2-methyl-4-phenyl-2-oxazolin-5-one (azlactone **4e**). Prolonged heating of **3c** affords the dimer **7** (*Scheme 3*) as well as the imidazole derivative **9** (*Scheme 4*). Compound **7** is related to the 'Rügheimer compound' C₁₈H₁₄N₂O₄, formed from hippuric acid methylester. The structure of **7** was determined by X-ray crystallography and this supports the formula assigned earlier to the 'Rügheimer compound' (**12**) and related pyrrolidin-2,4-diones. The possible mechanism of the thermal formation of **7**, which is also base catalysed, is represented in *Scheme 3*, the one for the formation of the imidazol **9** in *Scheme 4*.

Under the influence of oxygen the 2,4-diphenyl-3-oxazolin-5-one (**3b**) undergoes a dehydrodimerization to yield compound **16** (*Scheme 7*). Section three contains the structure elucidation of compound **16** and a mechanistic proposal for the formation of the pyrazine **19** upon thermolysis of 2,4-diphenyl-2-oxazolin-5-on (**4b**, *Scheme 7*).

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Photochemie von 3-Phenyl-2*H*-azirinen **1** (letzte Arbeiten vgl. [1], [2] und dort zitierte Literatur) berichteten wir in den Jahren 1972 und 1973 in vorläufigen Mitteilungen über die Addition von Kohlendioxid an die aus den 2*H*-Azirinen photochemisch gebildeten Benzonitrilmethylide **2** unter Bildung von 4-Phenyl-3-oxazolin-5-onen **3** [3–6] (vgl. auch [7]). Die vorliegende Arbeit enthält die ausführliche Beschreibung dieser Additionsreaktionen, die Charakterisierung der Produkte sowie die Herstellung einiger interessanter Folgeprodukte von 4-Phenyl-3-oxazolin-5-onen.

¹⁾ 44. Mitteilung siehe [1].

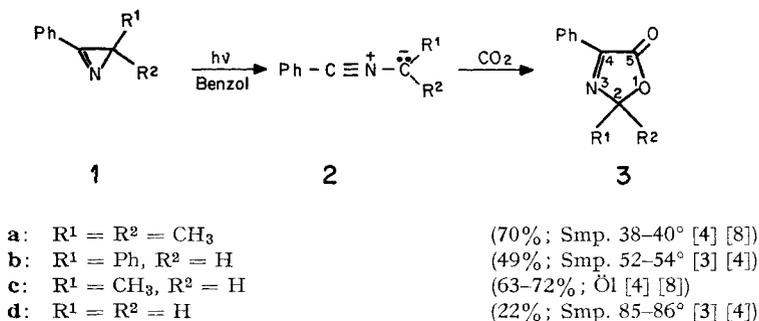
²⁾ Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.

³⁾ Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg, Pérolles, CH-1700 Fribourg.

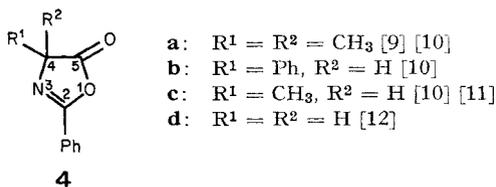
1. Herstellung der 4-Phenyl-3-oxazolin-5-one. – Die 3-Phenyl-2*H*-azirine **1a-d**, bzw. 1-Azido-1-phenylpropen als Vorläufer des 2*H*-Azirins **1c**, wurden in benzolischer Lösung ($c = 10^{-2}$ – 10^{-1} M) mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe hinter Pyrex bestrahlt. Während der gesamten Bestrahlungsdauer ($1/2$ –60 Std.) wurde ein kräftiger Kohlendioxidstrom (*ca.* 10–15 l/Min.) unter Verwendung einer Glasritze eingeleitet. Nach Aufarbeitung und Reinigung wurden die 4-Phenyl-3-oxazolin-5-one **3a-d** mit den in *Schema 1* aufgeführten Ausbeuten isoliert.

Die Konstitution der Photoprodukte folgte aus ihrer Zusammensetzung und den spektralen Daten. Die 3-Oxazolin-5-one **3** sind im UV.-Spektrum durch ein Absorptionsmaximum bei 260–263 nm mit ϵ -Werten von 10700–13800 charakterisiert; die isomeren 2-Oxazolin-5-one (Azlactone) vom Typ **4** zeigen ein Maximum bei kürzeren Wellenlängen (λ *ca.* 240–244 nm, $\epsilon = 18200$ – 25200). Im IR.-Spektrum

Schema 1



(CHCl₃ oder CCl₄) liegt $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ der Addukte **3** zwischen 1778 und 1790 cm⁻¹ und $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$ zwischen 1616 und 1620 cm⁻¹; die isomeren 2-Oxazolin-5-one vom Typ **4** zeigen die entsprechenden Banden im Bereich von 1825–1830 cm⁻¹ bzw. 1645–1660 cm⁻¹. Im ¹H-NMR.-Spektrum⁴⁾ der Verbindung **3b** absorbiert H–C(2) bei 6,98 ppm; im isomeren 2-Oxazolin-5-on **4b** erscheint H–C(4) bei 5,47 ppm. Im ¹³C-NMR.-Spektrum⁵⁾ von **3a** liegen die Signale der Atome C(2), C(4) und C(5) bei 103,69, 164,01 bzw. 155,16 ppm, wobei besonders die Position von C(2) charakteristisch ist (vgl. [13] [14]). Im 4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-oxazolin-5-on (**4a**) liegen die entsprechenden



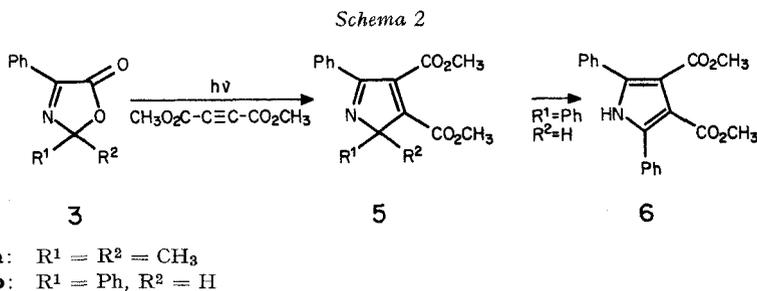
4) ¹H-NMR.-Spektren in CDCl₃ bei 100 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes TMS (= 0 ppm); Kopplungskonstanten *J* in Hz; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *m* = Multipllett; FS. = Feinstruktur.

5) ¹³C-NMR.-Spektren bei 25,2 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen der Protonenentkoppelten Signale in ppm bezogen auf internes TMS (= 0 ppm).

Absorptionen bei 180,63, 65,77 und 159,47 ppm. Im Massenspektrum (70 eV) von **3a** treten als intensive Fragmente M^+-CO_2 (m/e 145) und $C_6H_5CNH^+$ (m/e 104) auf, während für das Isomere **4a** neben M^+ (m/e 189) die Fragmente M^+-CO (m/e 161), M^+-CO_2 (m/e 145) und $C_6H_5CO^+$ (m/e 105) erscheinen. Die zwei isomeren Oxazolin-5-one **3a** und **4a** lassen sich somit aufgrund der UV-, IR-, ^{13}C -NMR- und Massenspektren gut voneinander unterscheiden.

Beim Bestrahlen unter kräftigem Durchleiten von Kohlendioxid liessen sich die 4-Phenyl-3-oxazolin-5-one des Typs **3** nicht in die 2-Phenyl-2-oxazolin-5-one des Typs **4** und *vice versa* umlagern. Beim Behandeln mit Triäthylamin hingegen wurde **3b** quantitativ zu **4b** isomerisiert.

3-Oxazolin-5-one stellen potentielle Nitril-methylide dar [5]. Bestrahlung der 4-Phenyl-3-oxazolin-5-one des Typs **3** mit UV.-Licht hinter Pyrex in Abwesenheit von Kohlendioxid führte unter CO_2 -Abspaltung zu den entsprechenden Benzonitril-methyliden des Typs **2**, die sich in Anwesenheit von Acetylendicarbonsäure-dimethylester im Falle der Verbindung **3a** als 2,2-Dimethyl-5-phenyl-2H-pyrrol-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (**5a**, 53% Ausbeute)⁶⁾ bzw. im Falle von **3b** *via* das entsprechende 2H-Pyrrol **5b** als 2,5-Diphenylpyrrol-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (**6**, 30%) abfangen liessen (Schema 2). Analog verhielten sich 2,2,4-Triphenyl-3-oxazolin-5-on [6] und 4-Benzyl-3-oxazolin-5-on [7], die bei Bestrahlung in Gegenwart von Trifluoressigsäure-methylester 5-Methoxy-2,2,4-triphenyl-5-trifluormethyl-3-oxazolin [13] bzw. 4-Benzyl-5-methoxy-5-trifluormethyl-3-oxazolin [7] lieferten. Die photochemische CO_2 -Addition an Nitril-methylide ist somit reversibel.

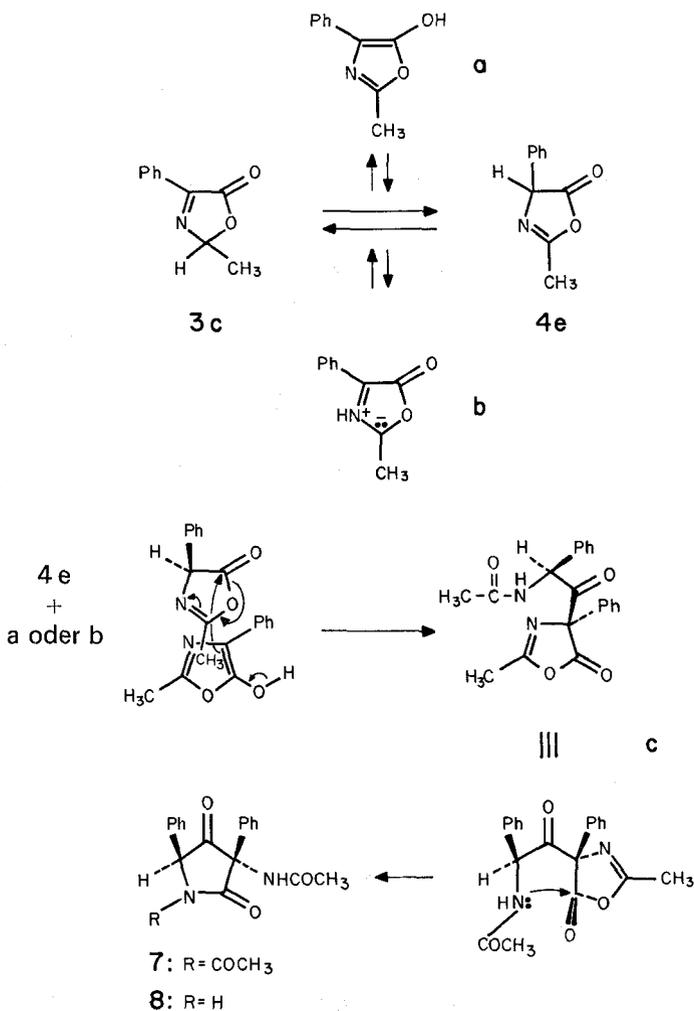


Vor einiger Zeit (1974) haben auch *Padwa & Wetmore* über die photochemische Reaktion von 2H-Azirinen mit Kohlendioxid und über die Photolyse der 3-Oxazolin-5-one berichtet [8].

2. Bildung und Struktur eines dimeren Umwandlungsproduktes von 2-Methyl-4-phenyl-3-oxazolin-5-on (3c). - Anlässlich der Herstellung von **3c** ist uns aufgefallen, dass sich das farblose, ölige **3c** beim langen Stehen an der Luft verfärbte und teilweise erstarrte. Dieses Präparat bestand nicht mehr aus **3c**, sondern enthielt im wesentlichen *N*-Acetyl-phenylglycin (42%), das Hydrolyseprodukt des zu **3c** isomeren 2-Methyl-4-phenyl-2-oxazolin-5-ons (**4e**), sowie ein Dimeres von **3c** der Formel $C_{20}H_{18}N_2O_4$ vom Smp. 233-235° (26%). Dieses Dimere **7** (Schema 3)

⁶⁾ **5a** entsteht auch bei der Photolyse des Azirins **1a** in Gegenwart von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (s. exper. Teil).

Schema 3



wurde in 50% Ausbeute beim Stehen einer benzolischen Lösung von **3c** in Gegenwart von Triäthylamin erhalten. Beim Erhitzen von **7** mit wässriger Säure entstand die kristallisierte Desacetylverbindung **8** ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$). Die Strukturermittlung von **7** erfolgte durch die nachstehend beschriebene Kristallstrukturanalyse.

Kristalldaten. Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$, Formelgewicht 350,370, Kristallsystem monoklin, Gittertyp primitiv, Raumgruppe $P 2_1/c$; Zellkonstanten: $a = 12,025 \pm 0,012 \text{ \AA}$, $b = 15,472 \pm 0,015 \text{ \AA}$, $c = 9,837 \pm 0,010 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,00^\circ$, $\beta = 93,89 \pm 0,04^\circ$, $\gamma = 90,00^\circ$; berechnete Dichte $1,27 \text{ g/cm}^3$ (gemessen $1,26 \text{ g/cm}^3$); die Elementarzelle von $1825,96 \text{ \AA}^3$ enthält 4 Molekeln; farblose Plättchen.

Diffraktometerdaten. Die zur Strukturbestimmung notwendigen Beugungsintensitäten wurden mit einem *Hilger & Watts Y 290/PDP 8* Vierkreisdiffraktometer gemessen. Scan $\omega/2\theta$, Messbereich 0–24,0°, Strahlung Molybdän K_{α} .

Bestimmung der Struktur. Anzahl gemessener Reflexe 2866; Anzahl als beobachtet angenommener Reflexe 2128. Ein Reflex wurde als beobachtet angenommen, wenn seine Nettointensität grösser war als das 2,00fache der Standardabweichung. Die Strukturbestimmung erfolgte mit der direkten Methode (Symbolic Addition Procedure). Die Verfeinerung der Atomparameter wurde mit Block-diagonalen «kleinsten Quadraten» durchgeführt. Nach 7 Cyclen betrug der *R*-Wert 4,80%.

Die stärksten Reflexe wurden für Zählverluste korrigiert. Die Verfeinerung der schwereren Atome erfolgte mit anisotropen Temperaturfaktoren. Wasserstoffatomlagen wurden aus der Molekelgeometrie berechnet, in einer Elektronendichteberechnung überprüft und als konstante Parameter in den letzten Verfeinerungszyklen mitgeführt.

Tabelle 1. *Koordinaten der Atome* (Standardabweichungen $\times 10000$) *und isotrope Temperaturfaktoren*

Atom	X	Y	Z	B
N(1)	0,3090 (2)	0,5941 (1)	0,1200 (2)	a)
C(2)	0,2891 (2)	0,6539 (2)	0,2207 (3)	a)
C(3)	0,1819 (2)	0,6279 (2)	0,2865 (3)	a)
C(4)	0,1266 (2)	0,5665 (2)	0,1799 (3)	a)
C(5)	0,2152 (2)	0,5350 (2)	0,0875 (3)	a)
N(6)	0,1140 (2)	0,7032 (2)	0,3103 (2)	a)
C(7)	0,0819 (2)	0,7525 (2)	0,2021 (3)	a)
C(8)	0,0231 (3)	0,8349 (2)	0,2308 (4)	a)
O(9)	0,1012 (2)	0,7289 (1)	0,0867 (2)	a)
C(10)	0,3979 (3)	0,5934 (2)	0,0342 (3)	a)
C(11)	0,4950 (3)	0,6507 (3)	0,0675 (5)	a)
O(12)	0,3924 (2)	0,5453 (2)	-0,0617 (2)	a)
C(13)	0,2101 (2)	0,5799 (2)	0,4207 (3)	a)
C(14)	0,1460 (3)	0,5111 (2)	0,4587 (3)	a)
C(15)	0,1718 (3)	0,4685 (2)	0,5811 (3)	a)
C(16)	0,2613 (3)	0,4941 (2)	0,6646 (3)	a)
C(17)	0,3230 (4)	0,5638 (3)	0,6286 (4)	a)
C(18)	0,2981 (3)	0,6061 (3)	0,5073 (4)	a)
C(19)	0,2429 (2)	0,4404 (2)	0,1123 (3)	a)
C(20)	0,1919 (3)	0,3781 (2)	0,0295 (3)	a)
C(21)	0,2127 (3)	0,2918 (2)	0,0539 (4)	a)
C(22)	0,2848 (4)	0,2665 (2)	0,1606 (5)	a)
C(23)	0,3363 (4)	0,3286 (3)	0,2436 (4)	a)
C(24)	0,3159 (3)	0,4151 (2)	0,2197 (3)	a)
O(25)	0,3456 (2)	0,7155 (1)	0,2530 (2)	a)
O(26)	0,0312 (2)	0,5439 (1)	0,1723 (2)	a)

Tabelle 1. (Fortsetzung)

Atom	X	Y	Z	B
H-C(5)	0,1872	0,5431	-0,0105	5,0
H-C(6)	0,0938	0,7170	0,3971	5,0
H(1)-C(8)	-0,0530	0,8350	0,1824	5,0
H(2)-C(8)	0,0162	0,8418	0,3307	5,0
H(3)-C(8)	0,0665	0,8855	0,1968	5,0
H(1)-C(11)	0,4701	0,7126	0,0660	5,0
H(2)-C(11)	0,5291	0,6365	0,1609	5,0
H(3)-C(11)	0,5523	0,6425	-0,0005	5,0
H-C(14)	0,0811	0,4909	0,3962	5,0
H-C(15)	0,1234	0,4191	0,6094	5,0
H-C(16)	0,2826	0,4624	0,7514	5,0
H-C(17)	0,3878	0,5845	0,6911	5,0
H-C(18)	0,3452	0,6572	0,4819	5,0
H-C(20)	0,1393	0,3962	-0,0505	5,0
H-C(21)	0,1743	0,2472	-0,0081	5,0
H-C(22)	0,3012	0,2035	0,1778	5,0
H-C(23)	0,3883	0,3106	0,3231	5,0
H-C(24)	0,3537	0,4599	0,2801	5,0

a) Anisotrope Temperaturfaktoren (Tab. 2).

Diskussion der Molekelstruktur. Die Kristallstruktur ist durch die Atomparameter in Tab. 1 definiert. Fig. 1 und 2 beschreiben Struktur und Geometrie der Molekel. Die Konformation des Pyrrolidin-Ringes ist durch die Torsionswinkel in Fig. 3 gegeben. Die COCH₃-Gruppe an N(1) liegt in der Ringebene (Torsionswinkel C(5)[N(1), C(10)] O(12) = 0,9°). Die beiden Phenylgruppen sind zueinander *cis* angeordnet. Die Acetamidogruppe ist, wie der Torsionswinkel C(3)[N(6), C(7)] O(9) von 6,5° zeigt, nahezu planar. Die beste Ebene der Acetamidogruppe liegt etwa senkrecht zur Pyrrolidin-Ringebene (Diederwinkel zwischen beiden Ebenen = 87°). Alle Bindungslängen (Tab. 3) und Bindungswinkel (Tab. 4) liegen im normalen Bereich.

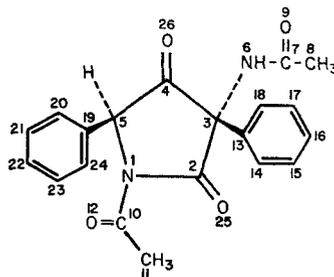


Fig. 1. *cis*-3-Acetamido-1-acetyl-3,5-diphenylpyrrolidin-2,4-dion (7)

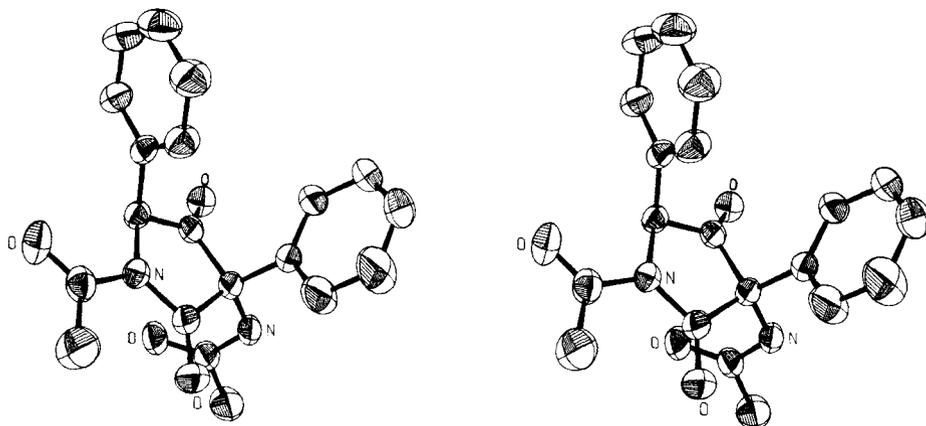
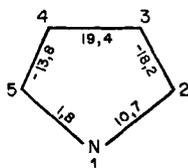


Fig. 2. Stereoprojektion von 7

Tabelle 2. Anisotrope Temperaturfaktoren

$$T = \exp - (B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{23}kl + B_{13}hl + B_{12}hk)$$

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}	B_{13}	B_{12}
N(1)	0,0053	0,0030	0,0079	-0,0006	0,0024	0,0001
C(2)	0,0064	0,0028	0,0076	-0,0002	0,0012	0,0002
C(3)	0,0063	0,0026	0,0064	-0,0001	0,0015	0,0006
C(4)	0,0059	0,0027	0,0066	0,0014	0,0002	0,0007
C(5)	0,0056	0,0030	0,0068	-0,0005	0,0000	0,0003
N(6)	0,0080	0,0030	0,0065	0,0002	0,0034	0,0014
C(7)	0,0070	0,0032	0,0079	0,0014	0,0028	0,0005
C(8)	0,0106	0,0035	0,0141	0,0014	0,0050	0,0034
O(9)	0,0099	0,0039	0,0073	0,0018	0,0028	0,0014
C(10)	0,0066	0,0040	0,0090	0,0005	0,0031	0,0011
C(11)	0,0073	0,0064	0,0203	-0,0058	0,0096	-0,0030
O(12)	0,0074	0,0065	0,0090	-0,0025	0,0035	0,0006
C(13)	0,0068	0,0029	0,0066	-0,0003	0,0005	0,0000
C(14)	0,0081	0,0038	0,0085	0,0011	0,0001	-0,0013
C(15)	0,0109	0,0040	0,0089	0,0022	0,0014	-0,0004
C(16)	0,0120	0,0052	0,0086	0,0033	-0,0034	0,0008
C(17)	0,0126	0,0084	0,0120	0,0053	-0,0110	-0,0074
C(18)	0,0120	0,0059	0,0101	0,0041	-0,0071	-0,0067
C(19)	0,0053	0,0032	0,0084	-0,0017	0,0024	0,0009
C(20)	0,0070	0,0038	0,0119	-0,0025	0,0017	-0,0006
C(21)	0,0095	0,0035	0,0188	-0,0044	0,0012	-0,0023
C(22)	0,0113	0,0034	0,0208	0,0012	0,0045	0,0019
C(23)	0,0117	0,0047	0,0152	0,0020	-0,0018	0,0029
C(24)	0,0089	0,0037	0,0109	-0,0001	-0,0022	0,0021
O(25)	0,0087	0,0036	0,0126	-0,0025	0,0045	-0,0036
O(26)	0,0055	0,0042	0,0092	-0,0004	0,0002	-0,0003

Fig. 3. Torsionswinkel des Pyrrolidinringes in **7**Tabelle 3. Bindungslängen (Å) (Standardabweichungen $\times 1000$)

Atome	Länge	Atome	Länge
N(1)-C(2)	1,388 (4)	N(1)-C(5)	1,470 (4)
N(1)-C(10)	1,406 (4)	C(2)-C(3)	1,535 (4)
C(2)-O(25)	1,201 (4)	C(3)-C(4)	1,533 (4)
C(3)-N(6)	1,450 (4)	C(3)-C(13)	1,533 (4)
C(4)-C(5)	1,527 (4)	C(4)-O(26)	1,196 (3)
C(5)-C(19)	1,517 (4)	N(6)-C(7)	1,345 (4)
C(7)-C(8)	1,493 (5)	C(7)-O(9)	1,230 (3)
C(10)-C(11)	1,485 (5)	C(10)-O(12)	1,200 (4)
C(13)-C(14)	1,380 (4)	C(13)-C(18)	1,374 (5)
C(14)-C(15)	1,389 (4)	C(15)-C(16)	1,367 (5)
C(16)-C(17)	1,369 (6)	C(17)-C(18)	1,376 (6)
C(19)-C(20)	1,379 (4)	C(19)-C(24)	1,383 (4)
C(20)-C(21)	1,377 (5)	C(21)-C(22)	1,372 (6)
C(22)-C(23)	1,380 (6)	C(23)-C(24)	1,379 (5)

Es handelt sich bei **7** somit um ein 3-Amino-3,5-diphenylpyrrolidin-2,4-dion-Derivat. Erwartungsgemäss wird bei der säurekatalysierten Hydrolyse selektiv die kernständige Acetylgruppe abgespalten. **7** ist im IR.-Spektrum (KBr) durch Carbonylbanden bei 1788 cm^{-1} (5-Ring-Keton), 1742 und 1730 cm^{-1} (OC—NR—CO) und 1632 cm^{-1} (Acetamid) charakterisiert; in der Desacetylverbindung **8** werden Carbonylabsorptionen bei 1788 (5-Ring-Keton), 1705 (5-Ring-Lactam) und 1666 (Acetamid) beobachtet.

Die Bildung eines Dimeren aus **3c** – zweifellos handelt es sich um **7** – wurde kürzlich auch von *Padwa & Wetmore* beim längeren Erhitzen von **3c** in Xylol auf 130° beobachtet, wobei vorgängig eine teilweise Isomerisierung von **3c** zum isomeren 2-Oxazolin-5-on **4e** (*Schema 3*) stattfindet [8]. Diese Ergebnisse konnten wir bestätigen: Beim Erhitzen von **3c** in Tetrachloräthylen auf 130° stellte sich das Gleichgewicht zwischen den Isomeren **3c** und **4e** im Verhältnis 4,8:1 ein (NMR.-Evidenz). Bei längerem Erhitzen bildete sich mehr und mehr vom Dimeren **7**.

Tabelle 4. Bindungswinkel mit Standardabweichungen (Grad)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(2)-N(1)-C(5)	113,7 (0,2)	C(8)-C(7)-O(9)	123,3 (0,3)
C(2)-N(1)-C(10)	127,5 (0,2)	N(1)-C(10)-C(11)	118,8 (0,3)
C(5)-N(1)-C(10)	117,9 (0,2)	N(1)-C(10)-O(12)	118,2 (0,3)
N(1)-C(2)-C(3)	108,5 (0,2)	C(11)-C(10)-O(12)	123,0 (0,3)
N(1)-C(2)-O(25)	126,6 (0,3)	C(3)-C(13)-C(14)	120,8 (0,3)
C(3)-C(2)-O(25)	124,9 (0,3)	C(3)-C(13)-C(18)	120,5 (0,3)
C(2)-C(3)-C(4)	102,2 (0,2)	C(14)-C(13)-C(18)	118,7 (0,3)
C(2)-C(3)-N(6)	110,8 (0,2)	C(13)-C(14)-C(15)	120,3 (0,3)
C(2)-C(3)-C(13)	110,3 (0,2)	C(14)-C(15)-C(16)	120,2 (0,3)
C(4)-C(3)-N(6)	112,7 (0,2)	C(15)-C(16)-C(17)	119,5 (0,4)
C(4)-C(3)-C(13)	110,4 (0,2)	C(16)-C(17)-C(18)	120,6 (0,4)
N(6)-C(3)-C(13)	110,2 (0,2)	C(13)-C(18)-C(17)	120,7 (0,4)
C(3)-C(4)-C(5)	108,5 (0,2)	C(5)-C(19)-C(20)	119,7 (0,3)
C(3)-C(4)-O(26)	126,4 (0,2)	C(5)-C(19)-C(24)	121,1 (0,3)
C(5)-C(4)-O(26)	125,1 (0,2)	C(20)-C(19)-C(24)	119,2 (0,3)
N(1)-C(5)-C(4)	103,2 (0,2)	C(19)-C(20)-C(21)	120,4 (0,3)
N(1)-C(5)-C(19)	114,1 (0,2)	C(20)-C(21)-C(22)	120,6 (0,4)
C(4)-C(5)-C(19)	111,5 (0,2)	C(21)-C(22)-C(23)	119,3 (0,4)
C(3)-N(6)-C(7)	117,6 (0,2)	C(22)-C(23)-C(24)	120,5 (0,4)
N(6)-C(7)-C(8)	116,7 (0,3)	C(19)-C(24)-C(23)	120,1 (0,3)
N(6)-C(7)-O(9)	120,0 (0,3)		

Tabelle 5. Atomabstände (Å) und Gleichungen von Ebenen, RMS-Distanzen

Ebene 1 durch C(19), C(20), C(21), C(22), C(23), C(24).

C(19) -0,002, C(20) 0,002, C(21) -0,002, C(22) 0,003, C(23) -0,003, C(24) 0,003, C(5) -0,059.

RMS-Distanz der Atome von der Ebene = 0,0025. Gleichung der Ebene:

$$0,8038 X + 0,0361 Y - 0,5938 Z = 1,8825.$$

Ebene 2 durch C(13), C(14), C(15), C(16), C(17), C(18).

C(13) 0,008, C(14) 0,0, C(15) -0,012, C(16) 0,015, C(17) -0,007, C(18) -0,005, C(3) -0,006.

RMS-Distanz der Atome von der Ebene = 0,0092. Gleichung der Ebene:

$$0,6326 X - 0,6220 Y - 0,4615 Z = -6,0721.$$

Ebene 3 durch N(1), C(2), C(3), C(4), C(5).

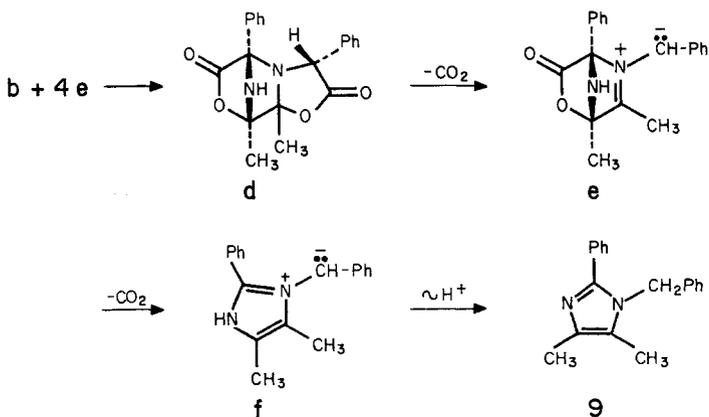
N(1) -0,025, C(2) 0,090, C(3) -0,119, C(4) 0,108, C(5) -0,054, N(6) 0,830, C(10) 0,090, C(13) -1,552, C(19) -1,332, O(25) 0,299, O(26) 0,322.

RMS-Distanz der Atome von der Ebene = 0,0865. Gleichung der Ebene:

$$-0,3582 X + 0,6864 Y - 0,6329 Z = 4,2928.$$

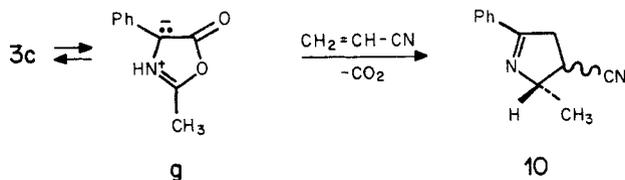
3. Weitere Reaktionen des 2-Methyl-4-phenyl-3-oxazolin-5-ons (3c). – Beim Erhitzen von **3c** in Xylol ($c = 0,49$ M) auf 145° während 2 Std. entstand neben dem Dimeren **7** (28%) das 1-Benzyl-4,5-dimethyl-2-phenylimidazol (**9**, *Schema 4*) in 32% Ausbeute. Dieses wurde auf unabhängigem Weg durch Benzylierung des be-

Schema 4



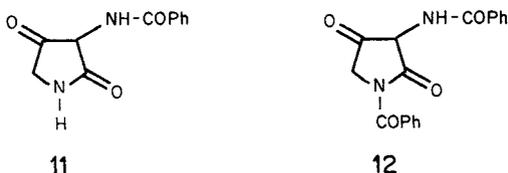
kannten 4,5-Dimethyl-2-phenylimidazols [15] hergestellt. Erhitzen einer 0,56M-Lösung von **3c** in Diglyme unter den obigen Bedingungen führte zu 21% **7** und 26% **9**. Wurde die Konzentration von **3c** in Xylol auf 0,22M herabgesetzt, so erhielt man nach 2 Std. Erhitzen auf 145° praktisch nur Ausgangsmaterial zurück; wurde eine 0,15M-Lösung von **3c** in Xylol/Acrylonitril 2,5:1 analog erhitzt, so resultierten bei einer Umsetzung von 33% neben polymerem Material in geringer Ausbeute (10,5%) die schon von *Padwa et al.* beschriebenen [16] *cis*- und *trans*-5-Methyl-2-phenyl-1-pyrrolin-4-carbonitrile im Verhältnis 1:2 (**10**, *Schema 5*). Die Dimerisierungsreaktion scheint unter diesen Bedingungen weitgehend unterdrückt zu sein.

Schema 5



Für die Bildung des Dimeren **7** lässt sich der in *Schema 3* aufgeführte Mechanismus diskutieren. Die relative Konfiguration der zwei Zentren C(3) und C(5) in **7** wird offensichtlich durch die sterisch günstigste Konformation des Reaktionskomplexes aus **4e** und **a** oder **b** bestimmt, wobei sich das Zwischenprodukt **c** mit der angegebenen relativen Konfiguration bildet.

Die Verbindung **7** steht in enger Beziehung zu dem erstmals von *Rügheimer* aus Hippursäure-äthylester unter der Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat gewonnenen Stoff der Formel $C_{18}H_{14}N_2O_4$ [17]. Die Verbindung wurde in der Zwischenzeit auf verschiedene andere Weisen aus Hippursäure erhalten (vgl. [18]). Der Stoff spaltet unter der Einwirkung von Säuren eine Benzoylgruppe ab. Dem Hydrolyseprodukt $C_{11}H_{10}N_2O_3$ wurde schon von *Rügheimer* die Struktur des 3-Benzamido-pyrrolidin-2,4-dions (**11**) zugewiesen [17] [19], während für die Muttersubstanz die Struktur des 2,4-Dibenzamido-cyclobutan-1,3-dions vorgeschlagen wurde [17]. Da das Hydrolyseprodukt **11** sowie die ursprüngliche «*Rügheimer-Verbindung*» mit Benzoessäure-anhydrid dasselbe Tribenzoat geben, haben *Cornforth & Huang* für die «*Rügheimer-Verbindung*» die Formel **12** vorgeschlagen [20].



Die Eigenschaften und die erhaltenen Abbauprodukte stehen damit in Einklang. Die alternative Formel eines 3-Dibenzoylamino-pyrrolidin-2,4-dions wurde allerdings nie ausgeschlossen.

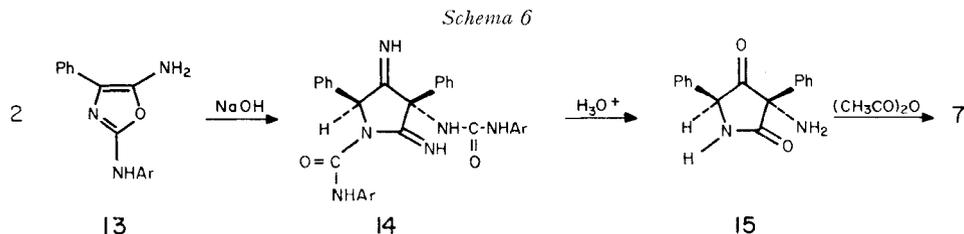
Schon *Cornforth & Huang* haben für die «*Rügheimer-Verbindung*» **12** einen Bildungsweg vorgeschlagen, der ein 2-Phenyl-2-oxazolin-5-on (**4d**) als Zwischenprodukt vorsieht [20]. Tatsächlich wurde 3-Benzamido-1-benzoylpyrrolidin-2,4-dion (**12**) später beim Stehenlassen von **4d** in 2-Picolin in 40% Ausbeute erhalten [21]. Der Bildungsmechanismus von **12** entspricht also demjenigen von **7** in *Schema 3*.

Auch ist die Bildung von **7** zweifellos *via* das 2-Methyl-4-phenyl-2-oxazolin-5-on (**4e**) zu erklären, wenn *N*-Acetyl-phenylglycin mit Essigsäure-anhydrid umgesetzt und der Rückstand anschliessend in 2-Picolin gekocht wird [22].

Die in *Schema 3* aufgeführte Dimerisierungsreaktion von Oxazolin-5-onen des Typs **4** ist offensichtlich allgemeiner Natur (vgl. [21–23]). Sie wird in analoger Weise auch bei der Einwirkung von Base auf 2,5-Diamino-oxazole des Typs **13** beobachtet, wobei in Analogie zu *Schema 3* die Verbindungen vom Typ **14** resultieren [24] (*Schema 6*)⁷⁾.

Durch die Röntgenstrukturanalyse von **7** wird die Konstitution und Konfiguration der mit Basen aus Oxazolin-5-onen bzw. 2,5-Diamino-oxazolen erhältlichen Dimeren zweifellos auf eine sichere Basis gestellt.

Die tautomere Ylid-Form **b** von **3c** bzw. **4e** (*Schema 3*), die ebenso wie **a** nicht direkt nachweisbar populiert ist, könnte für die Bildung des 1-Benzyl-4,5-dimethyl-



Ar = \downarrow - Naphthyl

⁷⁾ Die 2,4-Diimino-pyrrolidine des Typs **14** lassen sich zu 3-Amino-pyrrolidin-2,4-dionen **15** hydrolysieren [24]. Das entsprechende 3,5-Diphenylderivat gibt mit Essigsäure-anhydrid **7** [24]. – Betreffend Synthese von *N*-Alkyl-3-amino-pyrrolidin-2,4-dion-Derivaten vgl. [25].

2-phenylimidazols (**9**) beim Erhitzen von **3c** verantwortlich sein (*Schema 4*). In Analogie zu den von *Huisgen* [26] untersuchten Additionsreaktionen von meso-ionischen Verbindungen nehmen wir an, dass zuerst **4e** mit **b** zu einem Cycloaddukt der Formel **d** reagiert⁸⁾. Dieses geht unter zweimaliger CO₂-Abspaltung⁹⁾ in das Ylid **f** über, das unter Protonenverschiebung schliesslich das Imidazol **9** liefert.

Eine ganz analoge Reaktionsfolge, aber mit umgekehrter Regiospezifität der Cycloaddition, ist früher für die unter zweimaliger CO₂-Abspaltung verlaufende thermische Dimerisierung (130°) von 2-Phenyl-4-isopropyl-2-oxazolin-5-on zum 1-Isobutyl-4-isopropyl-2,5-diphenylimidazol vorgeschlagen worden [28]. In Analogie zur Bildung des Imidazols **9** hätte man aber das Entstehen des isomeren 1-Isobutyl-2-isopropyl-4,5-diphenylimidazols erwarten sollen. Letztere Verbindung haben wir nun durch *N*-Isobutylierung von 2-Isopropyl-4,5-diphenylimidazol [29] hergestellt. Sie erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem nach [28] aus *N*-Benzoylvalin durch Erhitzen in Isobuttersäure-anhydrid und Pyridin hergestellten Imidazol-derivat¹⁰⁾ (vgl. exper. Teil).

Wie erwähnt, wurde beim Erhitzen von **3c** in Gegenwart von Acrylonitril anstelle von **7** und **9** ein Gemisch von *cis*- und *trans*-5-Methyl-2-phenyl-1-pyrrolin-4-carbonitril (**10**) erhalten. Die Bildung dieser Pyrroline erfordert eine im Vergleich zum *Schema 4* umgekehrte Additionsrichtung des Oxazolin-5-ons an die C,C-Doppelbindung (*Schema 5*), wie dies auch bei der Addition von polarisierten Olefinen [27] und Propiolsäure-estern [30] an 2-Oxazolin-5-one beobachtet worden ist.

4. Reaktionen des 2,4-Diphenyl-3-oxazolin-5-ons (3b). – Bei der Herstellung von **3b** durch Bestrahlen von 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1b**) in Gegenwart von Kohlendioxid (*Schema 1*) und Aufarbeitung unter Luftzutritt bildete sich ein Dehydrodimeres C₃₀H₂₀N₂O₄ vom Smp. 192°. Dieses Produkt erwies sich als identisch mit einer Verbindung, die neben 2,4-Diphenyl-2-oxazolin-5-on (**4b**) bei der Behandlung von *N*-Benzoyl-phenylglycin mit Essigsäure-anhydrid entsteht und der die Struktur des 4,4'-Bis(2,4-diphenyl-2-oxazolin-5-on) zugeschrieben wurde [10]. Dieser Stoff zeigt im IR.-Spektrum (CHCl₃) eine starke (C=N)-Absorption bei 1657 und eine weniger intensive bei 1620 cm⁻¹ sowie Carbonylbanden bei 1817 und 1788 cm⁻¹. Das UV.-Spektrum (Äthanol) des Dehydrodimers weist ein Absorptionsmaximum bei 249 nm ($\epsilon = 23000$) auf. Bei der säurekatalysierten Hydrolyse entstanden Benzamid und α -Benzamidodeoxybenzoin (= *N*-Benzoyldesylamin; **18**). Der Verbindung C₃₀H₂₀N₂O₄ ist somit die Struktur des 2,4-Diphenyl-4-(5'-oxo-2',4'-diphenyl-3'-oxazolin-2'-yl)-2-oxazolin-5-ons (**16**, *Schema 7*) zuzuschreiben¹¹⁾.

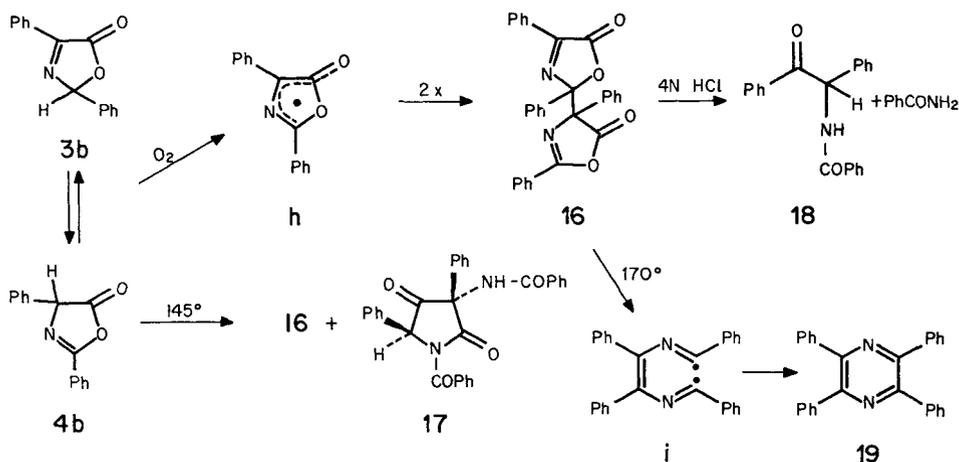
⁸⁾ Bei der Anlagerung von Maleinsäurederivaten an 2,4-Diphenyl-2-oxazolin-5-on (**4b**) wurde ausschliesslich *exo*-Addition beobachtet [27].

⁹⁾ Rein formal lässt sich auch eine konzentrierte zweimalige CO₂-Eliminierung **d** → **f** ebenso wie ein biradikalartiger Mechanismus formulieren.

¹⁰⁾ Zum selben Schluss sind unabhängig von uns auch *W. Steglich et al.* gekommen; vgl. Diplomarbeit *S. Götze*, TU Berlin 1973. Wir danken Herrn Prof. *W. Steglich*, Bonn, bestens für diese Privatmitteilung.

¹¹⁾ Es kann nicht angegeben werden, ob es sich um die *erythro*- oder *threo*-Form handelt. Analoge Strukturen, und nicht die angegebenen 4,4'-Bis(2,4-diphenyl-2-oxazolin-5-one), treffen vermutlich auch für die Dehydrodimere zu, die bei der Behandlung von verschiedenen 2-Oxazolin-5-onen mit Quecksilber(II)-acetat erhalten worden sind [31].

Schema 7



Das Dehydromere **16** erhielt man in 21% Ausbeute auch durch Erhitzen des 2-Oxazolin-5-ons **4b** in Xylol auf 145° neben 12% des 3-Amino-pyrrolidin-2,4-dion-Derivats **17** (vgl. **7** in Schema 3). Die Bildung von **16** geht vermutlich auf Dimerisierung des 2,4-Diphenyl-3-oxazolin-5-on-2-yls (**h**) zurück, das aus **3b** oder **4b** durch Autooxydation entstanden ist. Die Bildung dieses Radikals wird durch die grosse Radikalstabilisierung durch den Phenylkern (12 ± 2 kcal/mol) [32] begünstigt. Symmetrische Kupplungsprodukte von **h** scheinen nicht zu entstehen.

Beim Erhitzen auf 170° erleidet das Dehydromere **16** eine doppelte CO_2 -Abspaltung unter Umwandlung in 2,3,5,6-Tetraphenylpyrazin (**19**, 21%) (formal *via* das Biradikal **i**). Das Pyrazin **19** entsteht auch beim längeren Erhitzen des 2-Oxazolin-5-ons **4b** in siedendem Xylol [10]. Sehr wahrscheinlich ist dabei das aus **4b** zunächst entstehende **16** der Vorläufer des Pyrazins **19**. Der Verlauf dieser Thermolyse scheint damit im wesentlichen geklärt¹²⁾.

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

Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen wurde von S. Götz & W. Steglich, Chem. Ber. 109, 2335 (1976), ebenfalls über die thermische Umwandlung von 2-Alkyl-4-phenyl-2-oxazolin-5-onen des Typs **4e** in «Rügeheimer-Verbindungen» des Typs **7** (Schema 3) berichtet.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Angaben zu Smp., IR.- und NMR.-Spektren sowie Massenspektren und Aufarbeitungsmethoden vgl. [33]. UV.-Spektren: Angabe der λ_{max} in nm (ϵ). Alle Photoreaktionen wurden in Pyrexgefässen mit Quecksilber-Hochdrucklampen der Typen Q-600 und TQ-150 (Quarzlampengesellschaft m. b. H, Hanau) durchgeführt. Bei den Photoversuchen mit

¹²⁾ Wenig attraktiv erscheinen Bildungswege für **19** *via* Zwischenprodukte vom Typ **d** (Schema 4).

gasförmigem Kohlendioxid wurde das Gas über eine Fritte eingeleitet, um eine gute Durchmischung mit dem Lösungsmittel zu gewährleisten. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf eine Durchflussgeschwindigkeit von Kohlendioxid von 10–15 l/Min. Die Strahlungsquelle wurde direkt in die Reaktionslösung eingetaucht.

1. Herstellung von 4-Phenyl-3-oxazolin-5-onen. – 1.1. 2,2-Dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin-5-on (**3a**, vgl. auch [8]). 1,0 g (6,90 mmol) 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1a**) [34] wurde in 750 ml trockenem Benzol ($c = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$) gelöst und während *ca.* 15 Min. Kohlendioxid durch die Lösung geleitet. Nach 7 Std. Bestrahlung war **1a** vollständig umgesetzt. Das DC. (Pentan/Äther 9:1) der benzolischen Lösung zeigte zwei Produkte mit Rf-Werten von 0,35 bzw. 0,22. Die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand an 100 g Kiesegel mit Hexan/Äther 100:1 chromatographiert und das Hauptprodukt mit Rf = 0,22 bei $65\text{--}75^\circ/10^{-3}$ Torr destilliert, wobei man 910 mg (70%) **3a** als farbloses Öl erhielt, das beim Stehenlassen im Kühlschrank kristallisierte, Smp. $31\text{--}33^\circ$. Smp. nach Umkristallisation aus Pentan, $38\text{--}40^\circ$. – UV.: 262 (13900). – IR. (CCl_4): 1778 (C=O, α, β -ungesättigtes 5-Ring-Lacton), 1620 (C=N). – $^1\text{H-NMR.}$: 8,36 (*d* \times *d*-artiges *m*, 2 arom. H); 7,6–7,25 (*m*, 3 arom. H); 1,65 (*s*, $2\text{H}_3\text{C-C}(2)$). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 164,01 (C(4)); 155,16 (C(5)); 132,14 und 128,37 (aromat. C); 103,69 (C(2)); 26,11 ($2\text{CH}_3\text{-C}(2)$). – MS.: 189 (M^+ , 5), 145 (100), 104 (87), 103 (45), 77 (22), 76 (27).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (189,21) Ber. C 69,82 H 5,86 N 7,40% Gef. C 69,80 H 5,86 N 7,40%

1.2. 2,4-Diphenyl-3-oxazolin-5-on (**3b**)¹³. 300 mg (1,55 mmol) 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1b**) [35] wurden in 300 ml Benzol gelöst ($c = 5,18 \cdot 10^{-3} \text{M}$) und die Lösung während 30 Min. unter Durchleiten eines kräftigen Kohlendioxidstromes bestrahlt. Im DC. war nach dieser Zeit kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar. Die Lösung wurde unter Feuchtigkeitsausschluss rasch eingedampft und der kristalline Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Man erhielt 180 mg (49%) **3b** vom Smp. $52\text{--}54^\circ$. – UV.: 263 (12400). – IR. (CCl_4): 1788 (C=O, α, β -ungesättigtes 5-Ring-Lacton), 1615 (C=N). – $^1\text{H-NMR.}$: 8,45 (*d* \times *d*-artiges *m*, 2 arom. H); 7,65–7,35 (*m*, 8 arom. H); 6,98 (*s*, H–C(2)). – MS.: 237 (M^+ , 2), 193 (100), 165 (11), 105 (39).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (237,25) Ber. C 75,93 H 4,67 N 5,90% Gef. C 76,17 H 4,62 N 6,03%

Wurde **3b** in Benzollösung mit katalytischen Mengen Triäthylamin behandelt, so wurde es innerhalb von etwa 30 Min. quantitativ in das isomere 2,4-Diphenyl-2-oxazolin-5-on (**4b**) [10] (vgl. 5.1.2.) umgewandelt.

1.3. 2-Methyl-4-phenyl-3-oxazolin-5-on (**3c**, vgl. auch [8]). 1.3.1. 1,0 g (6,29 mmol) *cis*-1-Azido-1-phenylpropen [36] wurde in 750 ml Benzol gelöst ($c = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{M}$) und während 8 Std. bestrahlt. Danach konnte mittels DC. kein Ausgangsmaterial mehr nachgewiesen werden. Die Lösung wurde eingedampft und der bräunliche Rückstand bei $85\text{--}90^\circ/10^{-3}$ Torr destilliert. Man erhielt 693 mg (63%) **3c** als farbloses, leicht bewegliches Öl. – UV.: 262 (11300). – IR. (Film): 1775 (C=O, α, β -ungesättigtes 5-Ring-Lacton), 1620 (C=N). – $^1\text{H-NMR.}$: 8,0–7,8 (*m*, 2 arom. H); 7,4–7,15 (*m*, 3 arom. H); 6,12 (*q*, $J = 6,5$, H–C(2)); 1,65 (*d*, $J = 6,5$, $\text{H}_3\text{C-C}(2)$). – $^{13}\text{C-NMR.}$: C(4) und C(5) konnten nicht lokalisiert werden; 132,34 und 128,37 (aromat. C); 96,43 (C(2)); 20,23 ($\text{CH}_3\text{-C}(2)$). – MS.: 175 (M^+ , 50), 131 (100), 130 (38), 104 (74), 103 (65), 77 (28).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$ (175,18) Ber. C 68,56 H 5,18 N 8,00% Gef. C 68,78 H 5,21 N 7,84%

1.3.2. 300 mg (2,29 mmol) 2-Methyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1c**) wurden in 300 ml Benzol gelöst ($c = 7,63 \cdot 10^{-3} \text{M}$) und unter Durchleiten von Kohlendioxid während 15 Min. bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 288 mg (72%) des Oxazolinons **3c** (vgl. 1.3.1.).

1.4. 4-Phenyl-3-oxazolin-5-on (**3d**). 2,00 g (17,1 mmol) 3-Phenyl-2*H*-azirin (**1d**) [36] wurden in 200 ml Benzol gelöst ($c = 8,55 \cdot 10^{-2} \text{M}$) und die Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxid während 60 Std. bestrahlt. Nach dieser Zeit liess sich im DC. (Pentan/Äther 2:1) neben geringen Mengen **1d** ein Photoprodukt mit Rf = 0,52 nachweisen. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand an 60 g Kiesegel mit Hexan/Äther 9:1 chromatographiert und bei $80\text{--}85^\circ/10^{-3}$ Torr destilliert. Man erhielt 600 mg (22%) **3d** vom Smp. $85\text{--}86^\circ$ (Hexan/Benzol). Der Misch-Smp. mit 2-Phenyl-2-oxazolin-5-on (**4d**, vgl. 5.1.3.) zeigte eine Depression von 30° . – UV.: 260 (10800). –

¹³ Wir danken Herrn Dr. B. Jackson für die Durchführung dieses Versuches (jetzige Adresse: Lonza AG, 3930 Visp).

IR. (CHCl_3): 1790 (C=O, α,β -ungesättigtes 5-Ring-Lacton), 1620 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 8,31 ($d \times d$ -artiges m , 2 arom. H); 7,65–7,2 (m , 3 arom. H); 5,82 (s , 2H–C(2)). – MS.: 161 (M^+ , 37), 117 (100), 104 (37), 103 (26).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2$ (161,15) Ber. C 67,05 H 4,38 N 8,69% Gef. C 66,79 H 4,47 N 8,87%

2. Reaktionen des 2-Methyl-4-phenyl-3-oxazolin-5-ons (3c). – 2.1. *Thermische Dimerisierungen.* 2.1.1. 200 mg (1,14 mmol) **3c** wurden in 2 g Xylol gelöst ($c = 0,49\text{M}$) und bei 10^{-2} Torr entgast, in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 2 Std. auf $145 \pm 5^\circ$ erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels (RV.) konnten im DC. (Äther/Aceton 4:1) drei Produkte nachgewiesen werden, die mittels präp. DC. aufgetrennt wurden. Neben unverändertem Ausgangsmaterial (12 mg; 6%) isolierte man 47,7 mg (32%) 1-Benzyl-4,5-dimethyl-2-phenylimidazol (**9**). Die Identifikation erfolgte durch Vergleich des IR.-Spektrums (KBr) und Misch-Smp. (147–148°) mit unabhängig aus 4,5-Dimethyl-2-phenylimidazol [15] und Benzoylchlorid gemäss [37] synthetisiertem Material (vgl. 5.3.1.). Als zweites Produkt wurden 56 mg (28%) *cis*-3-Acetamido-1-acetyl-3,5-diphenylpyrrolidin-2,4-dion (**7**) vom Smp. $234\text{--}235^\circ$ (Äthanol) erhalten. – UV.: 309 (350), 269 S (1220), 264 S (1430), 257 S (1760). – IR. (KBr): 3242 (NH), 1788 (5-Ring-Keton, C(4)=O), 1742 und 1730 (OC–NR–CO), 1632 (sek. Amid I), 1520 (sek. Amid II). – $^1\text{H-NMR}$. (DMSO- d_6): 9,62 (s , NH); 7,6–7,0 (m , 10 arom. H); 5,66 (s , H–C(5)); 2,71 (s , $\text{CH}_3\text{CO–N(1)}$); 1,97 (s , $\text{CH}_3\text{CONH–C(3)}$). – MS.: 350 (M^+ , 29), 308 (17), 263 (9), 249 (28), 237 (14), 223 (12), 222 (19), 176 (34), 175 (36), 167 (18), 148 (21), 132 (18), 106 (59), 105 (22), 104 (100), 77 (33), 43 (37).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (350,36) Ber. C 68,56 H 5,18 N 8,00% Gef. C 68,67 H 5,49 N 7,86%

2.1.2. 155,4 mg (0,89 mmol) **3c** wurden in 1,7 ml Diglyme gelöst ($c = 0,56\text{M}$) und während 2,5 Std. auf 145° erhitzt (Bombenrohr). Nach üblicher Aufarbeitung isolierte man 43,5 mg (37,4%) **9** und 32,5 mg (20,6%) **7**.

2.1.3. 350 mg (2,0 mmol) **3c** wurden während 4 Monaten bei RT. stehen gelassen. Dabei färbte sich das farblose Öl gelblich und erstarrte teilweise. Im DC. (Äther/Aceton 4:1) wurden neben Ausgangsmaterial ($R_f = 0,57$) zwei Produkte mit R_f -Werten von 0,23 bzw. 0,44 nachgewiesen. Umkristallisation aus Äthanol/Aceton lieferte kein einheitliches Produkt. Die beiden Produkte wurden mittels präp. DC. in reiner Form erhalten. Die Verbindung mit $R_f = 0,23$ (162 mg, 42%; Smp. 190°) wurde durch Vergleich mit unabhängig synthetisiertem Material als *N*-Acetyl-phenylglycin (Smp. 191° [38]) identifiziert (Misch-Smp., IR., MS.). Als zweites Produkt ($R_f = 0,44$) wurden 91 mg (26%) *cis*-3-Acetamido-1-acetyl-3,5-diphenylpyrrolidin-2,4-dion (**7**; vgl. 2.1.1.) vom Smp. $233\text{--}235^\circ$ isoliert.

2.1.4. *Thermische Isomerisierung zu 2-Methyl-4-phenyl-2-oxazolin-5-on (4e).* 86 mg (0,49 mmol) **3c** wurden in 2,5 g Tetrachloräthylen gelöst, bei 10^{-2} Torr in ein Pyrexbömbchen eingeschmolzen und während 3,5 Std. auf 130° erhitzt (vgl. [8]). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung traten neben den charakteristischen Absorptionen von **3c** (q bei 6,06 und d bei 1,61 ppm mit $J = 6,5$ Hz) Signale bei 5,23 (q , $J \approx 2$) und 2,27 (d , $J \approx 2$) auf, die dem 2-Oxazolinon **4e** zugeschrieben werden (vgl. [8]). Das Verhältnis der tautomeren Oxazolin-5-one **3c** und **4e** wurde anhand der Signale bei 6,06 bzw. 5,23 zu 4:1 bestimmt. Längeres Erhitzen führte zu keiner Änderung des Verhältnisses von **3c/4e**, dagegen traten in zunehmendem Masse die Signale des Dimeren **7** (vgl. 2.1.1.) auf.

2.2. *Basenkatalysierte Dimerisierung.* 87 mg (0,5 mmol) **3c** wurden in 5 ml Benzol gelöst und mit 1 ml Triäthylamin versetzt. Nach 18 Std. Stehen bei RT. wurde die Lösung eingedampft (RV.) und das Produkt mit einem R_f -Wert von 0,27 (Äther) mittels präp. DC. in reiner Form gewonnen. Man erhielt nach Umkristallisation aus Äther/Pentan 44 mg (50%) *cis*-3-Acetamido-1-acetyl-3,5-diphenylpyrrolidin-2,4-dion (**7**; vgl. 2.1.1.) als farblose Kristalle vom Smp. $234\text{--}235^\circ$ (IR.-Evidenz).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (350,36) Ber. C 68,56 H 5,18 N 8,00% Gef. C 68,47 H 4,73 N 7,88%

2.3. *Hydrolyse des Dimeren 7.* 80 mg (0,23 mmol) **7** wurden mit 4 ml 4N Salzsäure und 4 ml Dioxan während 50 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach Extraktion mit Äther und Essigester und Trocknung über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgedampft (RV.). Der dabei gebildete Festkörper wurde aus Äther/Äthanol umkristallisiert und als *cis*-3-Acetamido-3,5-diphenylpyrrolidin-2,4-dion (**8**) identifiziert. Ausbeute 54 mg (77%), Smp. $230\text{--}232^\circ$ ([22]: 249°). – UV.: 309 (370), 269 S (580), 262 S (940), 255 S (1350). – IR. (KBr): 3270, 3210 und 3175 (NH), 1788

(5-Ring-Keton, C(4)=O), 1705 (C=O, 5-Ring-Lactam), 1666 (sek. Amid I), 1535 (sek. Amid. II). – NMR. (DMSO- d_6): 11,1 und 10,95 (2br. s, NH); 7,5–7,1 (*m*, 10 arom. H); 5,22 (*s*, H–C(5)); 1,92 (*s*, CH₃CONH–C(3)). – MS.: 308 (M^+ , 15), 249 (27), 176 (11), 106 (100), 77 (22).

C₁₈H₁₆N₂O₃ (308,32) Ber. C 70,11 H 5,23 N 9,09% Gef. C 69,86 H 5,36 N 9,11%

3. Reaktionen des 2,4-Diphenyl-3-oxazolin-5-ons (3b). – 3.1. Dehydrodimerisierung.

3.1.1. 1,5 g (7,76 mmol) **3b** wurden in 750 ml Benzol gelöst ($c = 1,04 \cdot 10^{-2} M$), die Lösung ca. 15 Min. mit Kohlendioxid gespült und dann unter Durchleiten von Kohlendioxid während 45 Min. bestrahlt. Im DC. (Benzol) des Rohproduktes erschienen zwei Flecken mit $R_f = 0,60$ und 0,62. Die Substanz mit $R_f = 0,60$ wurde als 2,3-Diphenyl-2-*H*-azirin (**1b**) identifiziert; beim Produkt mit $R_f = 0,62$ handelte es sich um 2,4-Diphenyl-3-oxazolin-5-on (**3b**; vgl. 1.2.). Die benzolische Lösung wurde eingedampft und der braune, zähe Rückstand nach dem Lösen in Benzol über 15 g Kieselgel filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der gelbliche Rückstand bis zur Kristallisation mit Hexan behandelt und der Festkörper aus Aceton/Methylenchlorid umkristallisiert. Die farblosen Kristalle wurden durch DC.-Vergleich und aufgrund der spektralen Daten als 2,4-Diphenyl-4-(5'-oxo-2',4'-diphenyl-3'-oxazolin-2'-yl)-2-oxazolin-5-on (**16**) identifiziert, Smp. 192°. Der Misch-Smp. mit unabhängig synthetisiertem **16** (vgl. 3.1.2.) zeigte keine Depression. Ausbeute 550 mg (30%). – UV.: 249 (23200). – IR. (KBr): 1812 (C=O, β, γ -ungesättigtes 5-Ring-Lacton), 1785 (C=O, α, β -ungesättigtes 5-Ring-Lacton), 1648 (C=N), 1614 (C=N). – ¹H-NMR. (Benzol- d_6): 8,4–7,4 (*m*, 8 arom. H); 7,2–6,5 (*m*, 12 arom. H). – MS.: M^+ nicht sichtbar, 384 (3), 236 (9), 193 (95), 165 (6), 105 (100), 90 (18), 77 (60).

C₃₀H₂₀N₂O₄ (472,50) Ber. C 76,26 H 4,27 N 5,93% Gef. C 75,97 H 4,48 N 5,94%

Osmometrische Molekulargewichtsbestimmung (Benzol) von **16**: Gef. 488.

Das DC. (Benzol) der Mutterlauge zeigte zwei neue Flecken ($R_f = 0,37$ und 0,25), welche mit Bromkresolgrün eine gelbe Farbreaktion gaben. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Benzol/Hexan 5:1 chromatographiert (präp. DC.). Man erhielt 143 mg (7%) farblose Kristalle vom Smp. 178° und $R_f = 0,37$, die als *N*-Benzoyl-phenylglycin identifiziert wurden ([10]: Smp. 177–180°). Der Misch-Smp. mit unabhängig synthetisiertem Material zeigte keine Depression. – UV.: 244 (18000). – IR. (KBr): 3305 (NH), 3000–2500 (COOH), 1700 (Carbonsäure, C=O), 1635 (sek. Amid I), 1528 (sek. Amid II).

Eine Wiederholung des Bestrahlungsversuches unter Ausschluss von Feuchtigkeit lieferte neben **1b**, **3b** und **16** das Produkt mit dem R_f -Wert von 0,25 in 12% Ausbeute (222 mg) als farblose Kristalle vom Smp. 104° (Benzol). Aufgrund der spektralen Daten handelte es sich dabei um 2,4-Diphenyl-2-oxazolin-5-on (**4b**; [10]: Smp. 103,5–105,5°). – UV.: 242 (15300). – IR. (KBr): 1814 (C=O, β, γ -ungesättigtes 5-Ring-Lacton), 1645 (C=N).

3.1.2. *Unabhängige Synthese von 16* (vgl. [10]). 8,0 g (0,031 mmol) *N*-Benzoyl-phenylglycin wurden in 55 ml Essigsäure-anhydrid gelöst und die Lösung während 30 Min. bei 60° unter Durchleiten von Luft gerührt. Die Lösung wurde filtriert und eingedampft, der Rückstand in wenig heissem, absolutem Benzol aufgenommen, etwas Alox (*Woelm*, neutral) zugegeben und erneut filtriert. Zur benzolischen Lösung tropfte man heissen Petroläther (60–80°), bis die Lösung trüb wurde. Nach dem Stehenlassen bei RT. fiel **16** in farblosen Kristallen aus, die nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/Aceton einen Smp. von 192–192,5° ([10]: 198°) zeigten (Ausbeute 60%). – IR. (KBr): 1812 (C=O, β, γ -ungesättigtes 5-Ring-Lacton), 1785 (C=O, α, β -ungesättigtes 5-Ring-Lacton), 1648 (C=N), 1615 (C=N)¹⁴; im CHCl₃-Spektrum liegen die entsprechenden Banden bei 1812, 1786, 1650 und 1620 cm^{-1} .

3.2. *Hydrolyse von 16*. 200 mg (0,42 mmol) **16** wurden in einem Gemisch von 4 ml Dioxan und 4 ml 4N Salzsäure gelöst und während 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Extraktion mit Essigester traten im DC. (Essigester) drei Produkte mit R_f -Werten von 0,26, 0,56 und 0,60 auf. Nach präp. DC. wurden 23 mg Benzamid ($R_f = 0,26$), 27 mg Benzoesäure ($R_f = 0,56$) und 10 mg α -Benzamidodeoxybenzoin (= *N*-Benzoyl-desylamin, **18**; $R_f = 0,60$; Misch-Smp. mit unabhängig synthetisiertem Material [39] 139–140° (Lit. Smp. 141°), identische IR.-Spektren (KBr)) erhalten.

¹⁴) In [10] werden für das auf gleichem Wege erhaltene Produkt im IR.-Spektrum (KBr) Banden bei 1821, 1733 und 1646 cm^{-1} angegeben.

Die wässrige Phase wurde nach der Extraktion mit Essigester mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und erneut mit Essigester extrahiert. Nach präp. DC. erhielt man weitere 12 mg Benzamid und 8 mg **18** (Gesamtausbeute an **18**: 13%).

3.3. *Thermolyse von 16*. 100 mg (0,21 mmol) **16** wurden in 1 g Decan gelöst, bei 10^{-2} Torr in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 50 Min. auf 170° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Bombeninhalt in Benzol aufgenommen und das Decan durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol entfernt. Präp. DC. (Pentan/Aceton 5:1) ergab neben 10 mg (10%) Ausgangsmaterial **16** noch 17 mg (21%) Tetraphenylpyrazin (**19**), welches durch Vergleich mit authentischem Material (vgl. [40]) identifiziert wurde.

4. *Thermolyse von 2,4-Diphenyl-2-oxazolin-5-on (4b)*. – 150 mg (0,63 mmol) **4b** wurden in 1,5 g Xylol gelöst, bei 10^{-2} Torr in ein Bombenrohr eingeschmolzen und während 7 Std. auf 115° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel abgedampft (RV.) und die beiden Produkte mit Rf-Werten von 0,41 und 0,52 (Kieselgel, Äther/Pentan 4:1) mittels präp. DC. getrennt. Das Produkt vom Rf 0,41 wurde aus Äther/Pentan umkristallisiert (Smp. $205\text{--}207^{\circ}$) und als 3-Benzamido-1-benzoyl-3,5-diphenylpyrrolidin-2,4-dion (**17**) identifiziert. Ausbeute 18 mg (12%). – UV.: 268 S (8050), 228 (28500). – IR. (KBr): 3320 (NH), 1786 (5-Ring-Keton, C(4)=O), 1749 und 1708 (OC–NR–CO), 1631 (sek. Amid I), 1515 (sek. Amid II). – MS.: 474 (M^+ , 19), 369 (8), 353 (19), 352 (13), 342 (10), 341 (8), 325 (8), 310 (16), 249 (11), 238 (48), 237 (32), 211 (9), 210 (20), 193 (30), 167 (26), 106 (34), 105 (69), 77 (100).

Das Hauptprodukt (Rf = 0,52) wurde aus Äther/Pentan umkristallisiert und durch DC.-Vergleich und Misch-Smp. als **16** (vgl. 3.1.1.) identifiziert. Ausbeute 31 mg (21%).

5. *Synthese von Vergleichsmaterialien und Kontrollversuche*. – 5.1. *Herstellung von 2-Phenyl-2-oxazolin-5-onen*. 5.1.1. *4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-oxazolin-5-on (4a)* [9] (vgl. auch [10]). **4a** wurde nach [9] aus *N*-Benzoyl- α -aminoisobuttersäure durch Cyclisierung mit Essigsäureanhydrid erhalten, Smp. $32\text{--}34^{\circ}$ (Pentan/Äther). – UV.: 241 (25200). – IR. (KBr): 1827 (C=O), β,γ -ungesättigtes 5-Ring-Lacton, 1655 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$.: 8,25–7,8 (*m*, 2 arom. H); 7,7–7,2 (*m*, 3 arom. H); 1,56 (*s*, $2\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 180,63 (C(2)); 159,47 (C(5)); 132,9–125,8 (arom. C); 65,77 (C(4)); 24,68 ($2\text{CH}_3-\text{C}(4)$). – MS.: 189 (M^+ , 15), 161 (12), 145 (17), 105 (100), 104 (25), 77 (44).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (189,21) Ber. C 69,82 H 5,86 N 7,40% Gef. C 69,49 H 6,17 N 7,48%

5.1.2. *2,4-Diphenyl-2-oxazolin-5-on (4b)* [10]. **4b** wurde durch Erwärmen von *N*-Benzoylphenylglycin in Essigsäureanhydrid auf 60° erhalten, Smp. $102\text{--}103^{\circ}$ (Petroläther/Benzol) ([10]: $103\text{--}104^{\circ}$). – UV.: 242 (15200). – IR. (KBr): 1818 (C=O, β,γ -ungesättigtes 5-Ring-Lacton), 1649 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$.: 8,2–7,8 (*m*, 2 arom. H); 7,65–6,8 (*m*, 8 arom. H); 5,47 (*s*, H–C(4)). – MS.: 237 (M^+ , 26), 209 (4), 193 (82), 105 (100), 90 (24), 89 (19), 77 (58).

5.1.3. *2-Phenyl-2-oxazolin-5-on (4d)* [12]. **4d** erhielt man durch Umsetzung von Hippursäure mit Essigsäureanhydrid, Smp. $88\text{--}89^{\circ}$ (Äthanol) ([12]: $94\text{--}95^{\circ}$). – IR. (CHCl_3): 1825 (C=O, β,γ -ungesättigtes 5-Ring-Lacton), 1655 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$.: 7,84 (*d* \times *d*-ähnliches *m*, 2 arom. H); 7,6–7,2 (*m*, 3 arom. H); 4,26 (*s*, $2\text{H}-\text{C}(4)$). – MS.: 161 (M^+ , 47), 117 (57), 105 (100), 77 (48).

5.2. *Bestrahlung der 4-Phenyl-3-oxazolin-5-one 3a und 3b*. 5.2.1. *2,2-Dimethyl-5-phenyl-2H-pyrryl-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (5a)*. 100 mg (0,69 mmol) und 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-pyrrin (**1a**) wurden in 100 ml Benzol gelöst ($c = 6,9 \cdot 10^{-3}\text{M}$) und in Gegenwart von 200 mg (1,4 mmol) Acetyldicarbonsäure-dimethylester bestrahlt. Nach chromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, Benzol/Essigester 9:1) erhielt man neben 95 mg eines (77:23)-Gemisches von Acetyldicarbonsäure-dimethylester und **1a** nach Destillation bei $105\text{--}100^{\circ}/10^{-2}$ Torr 115 mg (58%) des 2H-Pyrrols **5a** vom Smp. $61\text{--}61,5^{15}$). – UV.: 283 S (1550), 248 S (5530), 230,5 (7400). – IR. (CCl_4): 1750 und 1730 (C=O, Ester), 1636 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 7,85–7,55 (*m*, 2 arom. H); 7,5–7,15 (*m*, 3 arom. H); 3,78 (*s*, $2\text{CO}_2\text{CH}_3$); 1,52 (*s*, $2\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$). – MS.: 287 (M^+ , 38),

¹⁵) Bei der Bestrahlung von 290 mg (2 mmol) **1a** und 312 mg (2 mmol) Acetyldicarbonsäure-dimethylester in 80 ml Benzol bis zum vollständigen Verschwinden von **1a** wurde **5a** in 69% Ausbeute isoliert.

272 (43), 256 (42), 255 (100), 240 (30), 228 (37), 198 (25), 197 (47), 196 (55), 169 (32), 168 (31), 115 (37), 104 (28), 77 (22).

$C_{16}H_{17}NO_4$ (287,31) Ber. C 66,88 H 5,96 N 4,87% Gef. C 66,85 H 6,05 N 5,14%

Bestrahlung einer Lösung von 50 mg (0,26 mmol) 2,2-Dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin-5-on (**3a**) in 100 ml Benzol ($c = 2,6 \cdot 10^{-3} M$) in Gegenwart von 100 mg (0,70 mmol) Acetylendicarbon-säure-dimethylester lieferte nach chromatographischer Aufarbeitung und Destillation bei $100^\circ/10^{-2}$ Torr 40 mg (53%) **5a**.

5.2.2. 2,5-Diphenylpyrrol-3,4-dicarbon-säure-dimethylester (**6**). 100 mg (0,42 mmol) 2,4-Diphenyl-3-oxazolin-5-on (**3b**) wurden in 35 ml Benzol gelöst ($c = 1,2 \cdot 10^{-2} M$) und nach Zugabe von 500 mg (3,5 mmol) Acetylendicarbon-säure-dimethylester während 3 Std. bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mittels präp. DC. aufgetrennt und 42 mg (29%) des Pyrrols **6** isoliert, das in allen spektralen Daten mit unabhängig aus 2,3-Diphenyl-2-H-azirin (**1b**) synthetisiertem Material [16] identisch war.

5.3. Synthesen von Imidazolen. 5.3.1. 1-Benzyl-4,5-dimethyl-2-phenylimidazol (**9**). 292,4 mg (1,7 mmol) 4,5-Dimethyl-2-phenylimidazol [15] wurden in Analogie zu [37] mit 74 mg (1,85 mmol) Natriumhydroxid in 4 ml Xylol auf 140° erwärmt und während 40 Min. 238 mg (1,91 mmol) Benzylchlorid zugepfropft. Das Gemisch wurde anschliessend 30 Min. unter Rückfluss erhitzt, dann in Wasser gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Einengen des Lösungsmittels kristallisierten 150 mg (51%) 4,5-Dimethyl-2-phenylimidazol aus. Die Mutterlauge wurde mit Äther/Aceton 4:1 chromatographiert (präp. DC.) und die Zone mit $R_f = 0,19$ bei $150^\circ/10^{-2}$ Torr destilliert. Das farblose Öl erstarrte beim Stehen; der Festkörper wurde aus Äther/Pentan umkristallisiert, Smp. $146-147^\circ$. Ausbeute an **9** 72 mg (33% bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial). – UV.: 275 (11100). – IR. (KBr): 1620, 1597, 1512, 1496, 1470, 1453, 1446, 1403 und 1368. – 1H -NMR.: 7,7–7,2 (*m*, 8 arom. H); 7,2–6,9 (*m*, 2 arom. H); 5,18 (*s*, $CH_2-N(1)$); 2,30 und 2,07 (2*s*, $2H_3C-C(4)$, C(5)). – MS.: 262 (M^+ , 69), 171 (52), 130 (15), 104 (21), 91 (100).

$C_{18}H_{18}N_2$ (262,34) Ber. C 82,40 H 6,92 N 10,68% Gef. C 82,40 H 6,92 N 10,85%

5.3.2. 1-Isobutyl-2-isopropyl-4,5-diphenylimidazol. 2,0 g (7,6 mmol) 2-Isopropyl-4,5-diphenylimidazol, das nach Radziszewski [29] aus Benzil, Isobutyraldehyd und Ammoniak hergestellt worden war, wurden mit 0,33 g Natriumhydroxid, 0,8 g Isobutylbromid und 0,7 ml Isobutylalkohol während 10 Std. unter Rückfluss erhitzt (vgl. [37]). Das Gemisch wurde mittels präp. DC. (Äther/Pentan 2:1) aufgetrennt. Man erhielt 1,2 g (60%) des eingesetzten Imidazols zurück neben einem Produkt, das nach 3maliger Umkristallisation aus Äther/Pentan einen konstanten Smp. von $121-122^\circ$ aufwies und als 1-Isobutyl-2-isopropyl-4,5-diphenylimidazol identifiziert wurde. Ausbeute 300 mg (31% bezogen auf umgesetztes Imidazol). – UV.: 270 S (10400), 252,5 (12100). – IR. (KBr): 1605, 1512, 1500, 1468, 1450, 1427 und 1385. – 1H -NMR.: 7,55–7,0 (*m*, 10 arom. H); 3,62 (*d*, $J = 7$, $(CH_3)_2CHCH_2$); 3,07 (*qi*, $J = 7$, $(CH_3)_2CH$); 1,67 (*m*, $(CH_3)_2CHCH_2$); 1,43 und 0,69 (2*d*, $J = 7$, $(CH_3)_2CHCH_2$ und $(CH_3)_2CH$). – MS.: 318 (M^+ , 100), 303 (71), 262 (13), 261 (10), 247 (50), 194 (10), 178 (10), 165 (13), 104 (13), 103 (15).

$C_{22}H_{26}N_2$ (318,44) Ber. C 82,97 H 8,23 N 8,80% Gef. C 83,08 H 8,27 N 8,82%

Das voranstehend beschriebene 1-Isobutyl-2-isopropyl-4,5-diphenylimidazol war in allen spektralen Daten (UV., IR., 1H -NMR. und MS.) identisch mit dem nach [28] aus *N*-Benzoylvalin und Isobuttersäure-anhydrid erhaltenen Imidazol vom Smp. $121-122^\circ$. Der Misch-Smp. zeigte keine Depression.

5.4. Thermolyse von **3c** in Gegenwart von Acrylonitril. 5.4.1. 359 mg (2,05 mmol) **3c** und 4 ml (60,5 mmol) Acrylonitril wurden in 10 ml Xylol gelöst ($c = 0,15 M$) und wie unter 2.1.1. beschrieben während 2 Std. auf 145° erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung isolierte man 171 mg (66%) **3c** neben 40 mg (10,5%) eines *cis/trans*-Gemisches (1:2,3) von 5-Methyl-2-phenyl-1-pyrrolin-4-carbonitril (**10**). Die Konstitution von *cis*- und *trans*-**10** wurde gas-chromatographisch und IR.-spektroskopisch durch Vergleich mit unabhängig durch Bestrahlung von 1-Azido-1-phenylpropen in Gegenwart von Acrylonitril hergestelltem Material [16] gesichert.

5.4.2. Erhitzen von 107,9 mg (0,62 mmol) **3c** in 1 ml Xylol ($c = 0,62 M$) während 2 Std. auf 145° lieferte die Produkte **7** und **9** in je ca. 30% Ausbeute. Nach einer analogen Thermolyse von 39,0 mg (0,22 mmol) **3c** in 1 ml Xylol ($c = 0,22 M$) konnte weder **7** noch **9** nachgewiesen werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Dielliker, P. Gilgen, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv. 59*, 2074 (1976).
[2] W. Stegmann, P. Gilgen, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv. 59*, 1018 (1976).
[3] H. Giezendanner, M. Märky, B. Jackson, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv. 55*, 745 (1972).
[4] B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. von Philipsborn & H. Schmid, *Helv. 55*, 916 (1972).
[5] H. Schmid, *Chimia 27*, 172 (1973).
[6] W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv. 56*, 1679 (1973).
[7] A. Orahovats, B. Jackson, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv. 56*, 2007 (1973).
[8] A. Padwa & S. I. Wetmore, jr., *J. Amer. chem. Soc. 96*, 2414 (1974).
[9] E. Mohr, *J. prakt. Chem. 81*, 49 (1910).
[10] H. Gotthardt, R. Huisgen & H. O. Bayer, *J. Amer. chem. Soc. 92*, 4340 (1970).
[11] E. Mohr, *J. prakt. Chem. 81*, 473 (1910).
[12] J. W. Cornforth in H. T. Clarke, J. R. Johnson & R. Robinson's, 'The Chemistry of Penicillin', Princeton University Press, Princeton 1949, p. 778.
[13] P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber, P. Uebelhart, H. Schmid, P. Schönholzer & W. E. Oberhänkli, *Helv. 58*, 1739 (1975).
[14] N. Gakis, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv. 58*, 748 (1975).
[15] K. Bernhauer & R. Hoffmann, *J. prakt. Chem. 149*, 321 (1937).
[16] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, jr., *J. Amer. chem. Soc. 95*, 1945 (1973).
[17] L. Rügheimer, *Ber. deutsch. chem. Ges. 21*, 3325 (1888); *ibid. 22*, 114 (1889).
[18] Siehe [12], p. 769; V. Boekelheide & L. M. Schramm, *J. org. Chemistry 14*, 298 (1949).
[19] L. Rügheimer, *Ber. deutsch. chem. Ges. 22*, 1954 (1889).
[20] J. W. Cornforth & H. T. Huang, *J. chem. Soc. 1948*, 1958.
[21] R. A. F. Bullerwell & A. Lawson, *J. chem. Soc. 1952*, 1350.
[22] A. Lawson, *J. chem. Soc. 1956*, 2910.
[23] A. Gourju & A. Lawson, *Biochem. J. 67*, 357 (1957).
[24] A. H. Cook & G. D. Hunter, *J. chem. Soc. 1952*, 3789.
[25] K. Okumura, K. Inoue & M. Fukamizu, *Chem. Abstr. 76*, P 59438w (1972); K. Okumura, K. Inoue & S. Fukamizu, *ibid. 78*, P 29618d (1973).
[26] R. Huisgen, *J. chem. Soc., Spec. Publ. 21*, 51 (1967).
[27] R. Huisgen, H. Gotthardt & H. O. Bayer, *Tetrahedron Letters 1964*, 481; *ibid. Chem. Ber. 103*, 2368 (1970).
[28] W. Steglich & G. Höfle, *Chem. Ber. 104*, 3644 (1971).
[29] B. Radziszewski, *Chem. Zbl. 1909 I*, 1883.
[30] H. O. Bayer, H. Gotthardt & R. Huisgen, *Chem. Ber. 103*, 2356 (1970).
[31] Siehe [12], p. 792.
[32] A. S. Rodgers, M. C. R. Wu & L. Kuitu, *J. phys. Chemistry 76*, 918 (1972); K. W. Egger & A. T. Cocks, *Helv. 56*, 1537 (1973); vgl. F. Bernardi, N. D. Epiotis, W. Cherry, K. B. Schlegel, M.-H. Whangbo & S. Wolfe, *ibid. 98*, 469 (1976).
[33] P. Claus, P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, B. Jackson & H. Schmid, *Helv. 57*, 2173 (1974).
[34] N. J. Leonard & B. Zwanenburg, *J. Amer. chem. Soc. 89*, 4456 (1967).
[35] F. W. Fowler, A. Hassner & L. A. Levy, *J. Amer. chem. Soc. 89*, 2077 (1967).
[36] A. Hassner & F. W. Fowler, *J. Amer. chem. Soc. 90*, 2869 (1968); G. Smolinsky, *J. org. Chemistry 27*, 3557 (1962).
[37] *Shell Internat. Res. Maatsch., Chem. Abstr. 68*, 59583z (1968).
[38] F. Knoop & J. G. Blango, *Z. physiol. Chem. 146*, 267 (1925).
[39] D. Davidson, M. Weiss & M. Jelling, *J. org. Chemistry 2*, 319 (1937).
[40] N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv. 55*, 748 (1972).