

- [25] *J. v. Braun & L. Brauns*, Ber. deutsch. chem. Ges. **60**, 1253 (1927); vgl. auch *U. Schöllkopf* in *Houben/Weyl*, Methoden der organischen Chemie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1970, 4. Aufl., Band XIII/1, S. 191.
- [26] *W. D. Phillips*, Ann. New York Acad. Sci. **70**, 817 (1958); *E. Lustig*, J. physic. Chemistry **65**, 491 (1965); *B. Unterhalt*, Arch. Pharmaz. **301** 573 (1968).
- [27] a) *A. Padwa & J. Smolanoff*, Chem. Commun. **1973**, 342; b) *P. Gilgen*, Dissertation, Universität Zürich, in Vorbereitung.
- [28] *B. Unterhalt*, Arch. Pharmaz. **299**, 274 (1966); Pharm. Zentralhalle **107**, 356 (1968).
- [29] *G. Ciamician & P. Silber*, Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 4268 (1903).
- [30] *A. Schönberg*, Preparative Organic Photochemistry, Springer-Verlag, Berlin 1968, S. 63.
- [31] *J. H. Amin & P. de Mayo*, Tetrahedron Letters **1963**, 1585; *H. Izawa, P. de Mayo & T. Tabata*, Canad. J. Chemistry **47**, 51 (1969); *G. Just & L. S. Ng*, Canad. J. Chemistry **46**, 3381 (1968); *T. Oine & T. Mukai*, Tetrahedron Letters **1969**, 157.
- [32] *G. J. Fonken*, Chemistry & Ind. **1962**, 1327.
- [33] *K. A. Muszkat & W. Schmidt*, Helv. **54**, 1195 (1971).
- [34] *P. Chiess, H. L. Chia & P. Ringlele*, Tetrahedron Letters **1972**, 313.
- [35] *T. T. Chen, W. Dörscheln, H. Göth, M. Hesse & H. Schmid*, Helv. **51**, 632 (1968); *P. Cerutti & H. Schmid*, Helv. **45**, 1992 (1962); *W. Dörscheln, H. Tiefenthaler, H. Göth, P. Cerutti & H. Schmid*, Helv. **50**, 1759 (1967); *H. Göth, P. Cerutti & H. Schmid*, Helv. **48**, 1395 (1965); *R. M. Kellogg, T. J. van Bergen & H. Wynberg*, Tetrahedron Letters **1969**, 5211.
- [36] *A. Padwa, W. Bergmark & D. Pashayan*, J. Amer. chem. Soc. **91**, 2653 (1969).
- [37] *H. Schmid & P. Karrer*, Helv. **29**, 1853 (1946); **33**, 512 (1950).
- [38] *E. Schlittler & J. Hohl*, Helv. **35**, 29 (1952).

268. Photochemische Cycloadditionen von 3-Phenyl-2*H*-azirinen mit Aldehyden

31. Mitteilung über Photoreaktionen¹⁾

von **Heinz Giezendanner**²⁾, **Heinz Heimgartner**, **Barry Jackson**,
Tammo Winkler, **Hans-Jürgen Hansen**³⁾ und **Hans Schmid**

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

(16. VIII. 73)

Summary. Experiments concerning the photochemical condensation of 3-phenyl-2*H*-azirines **1** with aliphatic and aromatic aldehydes to 3-oxazolines **4** are fully described (*cf.* scheme 1). Photochemically nitrile methylides of type **2** are first formed, which then very quickly react thermally with the aldehydes in a regiospecific manner to give the 3-oxazolines **4**. Azirines monosubstituted in position 2 (**1b** and **1c**) give mixtures of *cis*, *trans*-oxazoline isomers, in which the *cis* isomer predominates. The stereoselectivity of the cycloaddition reaction can be rationalized by a simple model (scheme 10).

The stereoisomeric 3-oxazolines **4** are distinguishable in the NMR. spectra by the large homoallylic coupling constants between the H atoms on C(2) and C(5).

1. Einleitung. – In einer vorläufigen Mitteilung [2] berichteten wir vor kurzem über die Bildung von 3-Oxazolinen **4** bei der Bestrahlung von 3-Phenyl-2*H*-azirinen

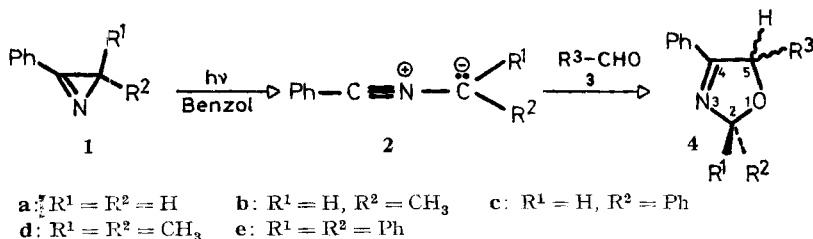
¹⁾ 30. Mitteilung siehe [1].

²⁾ Teil der Dissertation *H. Giezendanner*, Universität Zürich 1972.

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

1 in Gegenwart von Aldehyden **3**. Hierbei erfolgt als erster Reaktionsschritt die photochemische Ringöffnung der 3-Phenyl-2*H*-azirine **1** zu Benzonitril-methylen **2** (Schema 1). Der Dipol **2e** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$) liess sich kürzlich bei der Bestrahlung von **1e** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$) in einer Matrix bei -185° durch sein UV.-Spektrum direkt nachweisen [3]; er reagierte schon bei *ca.* -160° mit Trifluoressigsäure-methylester als Dipolarophil.

Schema 1

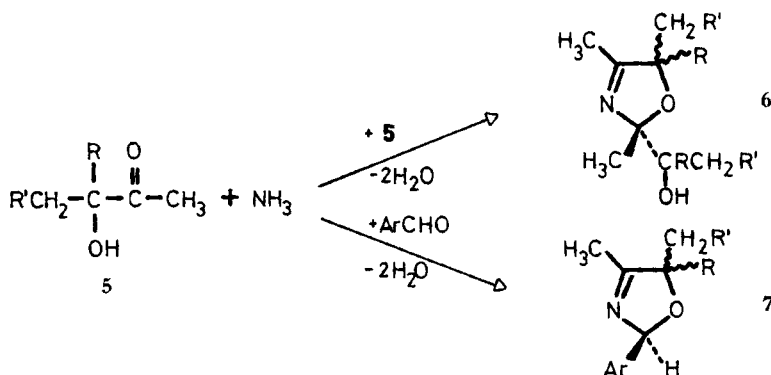


Die aus den Azirinen **1** photochemisch gebildeten Dipole **2** reagieren auch mit andern Dipolarophilen, wie aktivierten C,C-Mehrfachbindungen [2] [4–5], aktivierten Ketonen, Estern und Nitrilen [6–8], sowie mit kumulierten Doppelbindungen [2] [9–10] unter Ausbildung fünfgliedriger Heterocyclen (vgl. auch [11]).

Die vorliegende Arbeit enthält eine ausführliche Beschreibung unserer früheren, sowie ergänzende Versuche zur photochemischen Bildung von 3-Oxazolinen vom Typ **4** aus den Azirinen **1a–d** und aliphatischen oder aromatischen Aldehyden.

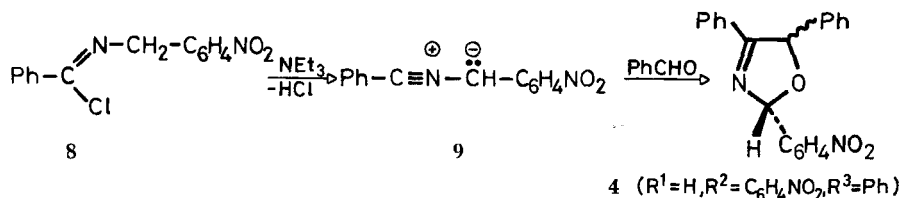
In der Literatur sind nur wenige Synthesen für 3-Oxazoline beschrieben. *Gaines et al.* haben durch Einwirkung von Ammoniak auf α -Hydroxyketone des Typs **5** eine Reihe von 3-Oxazolinderivaten des Typs **6** (Ausbeuten 80–97%), und in Gegenwart von aromatischen Aldehyden 2-arylsubstituierte 3-Oxazoline **7** (Ausbeute 15–96%) synthetisiert [12] (Schema 2).

Schema 2



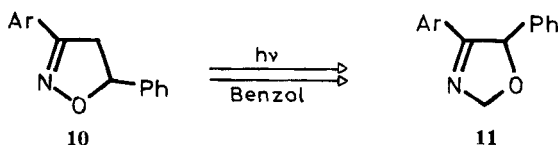
Huisgen et al. erhielten mit dem aus N-(*p*-Nitrobenzyl)-benzimidoylchlorid (**8**) erzeugten Benzonitril-*p*-nitrobenzylid (**9**) und Benzaldehyd das trisubstituierte 3-Oxazolin **4** ($R^1 = \text{H}, R^2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, R^3 = \text{Ph}$) [13] (Schema 3).

Schema 3



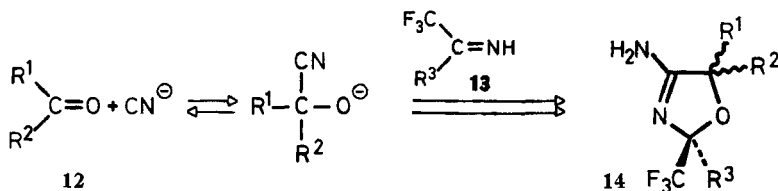
Rein formal eine Umlagerung stellt die in schlechter Ausbeute photochemisch realisierbare Isomerisierung von 2-Isoxazolinen **10** zu 3-Oxazolinen **11** dar (Schema 4) [1]. Bei dieser Photolyse entstehen aber als Primärprodukte Benzaldehyd und 3-Aryl-2*H*-azirine, die dann analog Schema 1 reagieren.

Schema 4



Eine Synthese für 4-Amino-3-oxazoline **14** wurde kürzlich von *Middleton et al.* beschrieben [14] (Schema 5). Als Ketone **12** wurden dabei ausschliesslich hochfluorierte Verbindungen eingesetzt. Die Ausbeute betrug für das 4-Amino-2,2,5,5-tetra-(trifluormethyl)-3-oxazolin (**14**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CF}_3$) 37%.

Schema 5

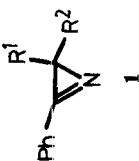

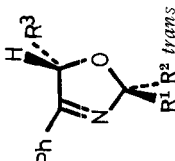
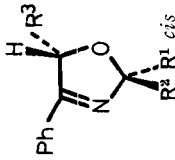


2. Bestrahlung von 3-Phenyl-2*H*-azirinen in Gegenwart von Aldehyden. –

Die Bestrahlung einer $4,2 \times 10^{-2}$ M benzolischen Lösung von 3-Phenyl-2*H*-azirin (**1a**) in Gegenwart von 1,02 Mol-Äquiv. *p*-Tolualdehyd mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe hinter Quarz bei etwa 12° ergab in 54proz. Ausbeute⁴⁾ 4-Phenyl-5-(*p*-tolyl)-3-oxazolin (**15**) vom Smp. 85,3–85,7°. Das Absorptionsmaximum im UV.-Spektrum (Äthanol) bei 244 nm ($\log \epsilon = 4,15$) ist auch für alle übrigen in dieser Arbeit beschriebenen 3-Oxazoline charakteristisch. Im IR.-Spektrum absorbierte die konjugierte C=N-Bindung bei 1630 cm^{-1} . Mit der Struktur **15** steht auch das 100-MHz-NMR.-Spektrum (Tab. 2), das in Abschnitt 3 diskutiert wird, in Einklang. Im Massenspektrum wurden neben dem Molekellionen-Pik (m/e 237) intensive Pike bei m/e 134 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$), 119 ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$), 117 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CNCH}_2^+$) und 103 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}^+$) gefunden.

⁴⁾ Alle Ausbeuteangaben beziehen sich auf eingesetztes Azirin und isoliertes Produkt.

Tabelle 1. Photocycloadditionen von 3-Phenyl-2H-azirinen und Aldehyden

Azirin (10 ⁻² mol/l)	Aldehyd (10 ⁻² mol/l)	Bestrahlungs- dauer (Std.)	3-Oxazoline	Ausbeute ^{a)} (%)	Smp./Sdp. ^{b)}
		$h\nu$			
1a , R ¹ = R ² = H (4,63) [15]	R ³ = Ph (4,73)	6	A ^{c)} II [1] R ¹ = R ² = H R ³ = Ph [2]	62	82,5-83,3°
1a , R ¹ = R ² = H (4,21)	R ³ = <i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ (4,24)	6	A 15, R ¹ = R ² = H R ³ = <i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ [2]	54	85,3-85,7°
1a , R ¹ = R ² = H (3,62)	R ³ = <i>n</i> -C ₃ H ₇ (3,70)	9	A 16, R ¹ = R ² = H R ³ = <i>n</i> -C ₃ H ₇ [2]	32	Öl 70-75°/0,1 Torr
1b , R ¹ = CH ₃ , R ² = H (2,29) [15]	R ³ = Ph (2,36)	5,5	A <i>cis</i> -17 [2] <i>trans</i> -17 [2] R ¹ = CH ₃ , R ² = H, R ³ = Ph	18 9	76-77° 80-81°
1c R ¹ = Ph, R ² = H (1,48) [15]	R ³ = Ph (13,4)	1	B ^{c)} <i>cis</i> -18 [2] <i>trans</i> -18 [2] R ¹ = Ph, R ² = H, R ³ = Ph	27 8	30° 107-109°

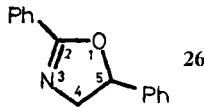
1c , R ¹ = Ph, R ² = H (1,48)	R ³ = <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ (13,4)	1	B	<i>cis</i> - 19 [2] <i>trans</i> - 19 [2] R ¹ = Ph, R ² = H, R ³ = <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	19 7	110-111° 139-141°
1c , R ¹ = Ph, R ² = H (1,48)	R ₃ = C ₃ H ₅ (13,4)	1	B	<i>cis</i> - 20 [2] <i>trans</i> - 20 [2] R ¹ = Ph, R ² = H, R ³ = C ₃ H ₅	32 13	Öl 90-100°/0,01 Torr Öl 90-100°/0,01 Torr
1c , R ¹ = Ph, R ² = H (1,48)	R ³ = <i>i</i> -C ₃ H ₇ (13,4)	1	B	<i>cis</i> - 21 [2] <i>trans</i> - 21 [2] R ¹ = Ph, R ² = H, R ³ = <i>i</i> -C ₃ H ₇	35 9	Öl 100-110°/0,01 Torr Öl 105-115°/0,01 Torr
1d , R ¹ = R ² = CH ₃ (3,16) [16]	R ³ = Ph (14,2)	1,5	B	22 , R ¹ = R ² = CH ₃ R ³ = Ph	60	82-84°
1d , R ¹ = R ² = CH ₃ (3,75)	R ³ = <i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ (7,5)	2	B	23 , R ¹ = R ² = CH ₃ R ³ = <i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	70	89,4-90,5°
1d , R ¹ = R ² = CH ₃ (3,75)	R ³ = C ₂ H ₅ (7,5)	2	B	24 , R ¹ = R ² = CH ₃ R ³ = C ₂ H ₅	74	Öl 65-75°/0,01 Torr
1d , R ¹ = R ² = CH ₃ (3,75)	R ³ = <i>i</i> -C ₃ H ₇ (7,5)	1	B	25 , R ¹ = R ² = CH ₃ R ³ = <i>i</i> -C ₃ H ₇	80	Öl 75-90°/0,01 Torr

a) Angeben werden die Ausbeuten an isoliertem, gereinigtem Material, bezogen auf eingesetztes Azirin.

b) Angeben wird die Luftbadtemperatur der Kugelrohrdestillation.

c) A = Quecksilber-Hochdrucklampe hinter Quarz, Benzollösung; B = Quecksilber-Hochdrucklampe hinter Pyrex, Benzollösung.

Hydrolyse des photochemisch aus **1a** und Benzaldehyd erhaltenen 4,5-Diphenyl-3-oxazolins (**11**, Ar = Ph) mit 2N Salzsäure gab in guter Ausbeute Benzoin [1]. Aufgrund dieses Befundes ist die Alternativstruktur **26** für dieses Photoprodukt auszuschliessen.



Die weiteren Photoreaktionen sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die präparativen Ausbeuten an 3-Oxazolinen liegen zwischen 26⁵⁾ und 80%.

Aus der Bestrahlung von 2-Methyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1b**) in Gegenwart von Benzaldehyd ging ein Stereoisomerengemisch von *cis*- und *trans*-2-Methyl-4,5-diphenyl-3-oxazolin (*cis*- und *trans*-**17**)⁶⁾ in 18- bzw. 9proz. Ausbeute hervor. Die Trennung dieser sowie der übrigen stereoisomeren 3-Oxazoline gelang durch wiederholte präparative Dünnschichtchromatographie. Die Zuordnung der *cis*- bzw. *trans*-Konfiguration wurde aufgrund der NMR.-Spektren getroffen (vgl. Abschnitt 3).

cis,trans-Gemische der entsprechenden 2,4-Diphenyl-3-oxazoline **18–21** wurden in Ausbeuten von 26–45% auch bei Bestrahlung von 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1c**) mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe hinter Pyrex in Gegenwart von Benzaldehyd, *p*-Chlorbenzaldehyd, Isobutyraldehyd bzw. Propionaldehyd erhalten⁷⁾ (Tab. 1). In allen Fällen wurde das *cis*-Isomere bevorzugt gebildet (Verhältnis *cis/trans* 2,5–3,9). Im Falle der Verbindung **19** wurde gezeigt, dass die *cis,trans*-Isomeren unter den angewandten Bestrahlungsbedingungen nicht ineinander umgewandelt werden⁸⁾.

Besonders glatt reagierte 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**1d**) bei der Bestrahlung in Gegenwart eines Überschusses von Aldehyden. Die Ausbeuten an 3-Oxazolinen lagen hier stets bei 60–80% (Tab. 1). Zur Bestätigung der Anlagerungsrichtung wurde das aus der Reaktion mit Benzaldehyd erhaltene 2,2-Dimethyl-4,5-diphenyl-3-oxazolin (**22**) der Hydrolyse zu Benzoin unterworfen.

3. Diskussion der NMR.-Spektren der 3-Oxazoline. – In den 100-MHz-NMR.-Spektren der 3-Oxazoline **11, 15–25** (Tab. 2) absorbieren die aromatischen Protonen als *m* im Bereiche von 7,9–7,1 ppm. Dabei können deutlich zwei Signalgruppen unterschieden werden: Das *m* um 7,8 ppm (2H) kann den beiden *ortho*-ständigen Protonen des Phenylrestes an C(4) zugeordnet werden, die im entschirmenden Bereich der C–N-Bindung liegen. Alle übrigen aromatischen Protonen treten als *m* zwischen 7,6 und 7,1 ppm auf.

In 4,5-Diphenyl- und 4-Phenyl-5-(*p*-tolyl)-3-oxazolin (**11** bzw. **15**) bilden die Fünfringprotonen an C(2) und C(5) ein *ABX*-System (mit *ABC*-Charakter) im Bereich von 6,05–5,80 ppm. Mit Hilfe des Rechenprogrammes LAOKOON II [17] wurden

⁵⁾ Die geringen Ausbeuten der 3-Oxazoline **17–21** sind nur durch die schwierige Trennung der *cis,trans*-Isomeren bedingt.

⁶⁾ Die Bezeichnungen *cis* und *trans* beziehen sich auf die relative Stellung der Methylgruppe an C(2) und der Phenylgruppe an C(5) des Oxazolinringes.

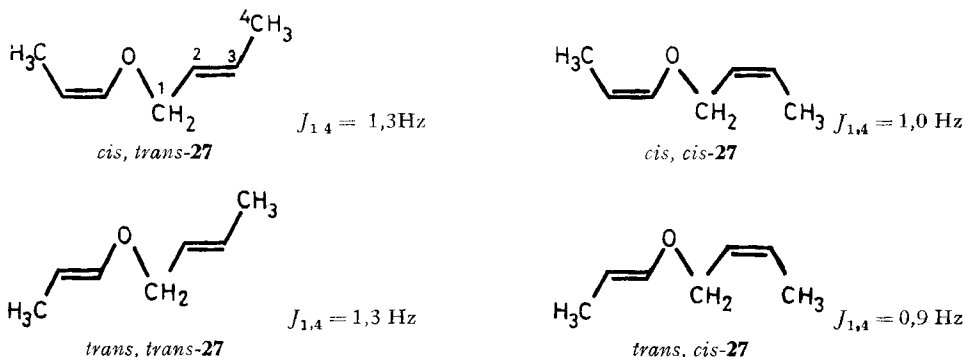
⁷⁾ Die Bestrahlungen erfolgten in Benzol in Konzentrationen von $1,48 \times 10^{-2} M$ für **1c** und $13,4 \times 10^{-2} M$ für den Aldehyd.

⁸⁾ Die Bestrahlung von *cis*- und *trans*-**19** mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe in Gegenwart von Benzophenon lieferte 5-(*p*-Chlorphenyl)-2,4-diphenyl-oxazol.

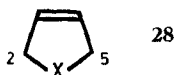
die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten dieser Systeme ermittelt [18] (Tab. 2).

Erwähnenswert sind die sehr grossen homoallylischen Kopplungskonstanten $J_{a,c}$ bzw. $J_{b,c}$ von etwa 3,2 bzw. 5,6 Hz; die geminale Kopplung $J_{a,b}$ wurde zu $-11,9$ Hz bestimmt (Tab. 2).

Schema 6



Normalerweise liegen homoallylische Kopplungskonstanten in der Grössenordnung von 1–3 Hz, wobei die transoide in der Regel etwas grösser als die cisoide Kopplung ist. So betragen z.B. $J_{1,4}$ in den im Crotylteil *trans*-konfigurierten Äthern *cis,trans-* und *trans,trans-27* 1,3 Hz und in den *cis*-konfigurierten Äthern *cis,cis-* und *trans,cis-27* 1,0 bzw. 0,9 Hz [19] (Schema 6). Einen Spezialfall der homoallylischen Kopplung mit Werten bis 7 Hz stellt $J_{2,5}$ in fünfgliedrigen Heterocyclen des Typs **28** dar [20]. Diese Kopplungskonstanten beanspruchen auch deshalb besonderes Interesse, weil sie deutlich von der *cis,trans*-Stereochemie abhängen [13] [18] [21]. Für $J_{2,5}^{cis}$ wurden Werte von 0–3,5 Hz, für $J_{2,5}^{trans}$ 3,5–7,2 Hz gefunden. Diese Tatsache wird im folgenden auch der Zuordnung der Stereochemie der 3-Oxazoline **17–21** zugrunde gelegt.



Austausch eines H-Atoms an C(2) durch eine Alkyl- oder Aryl-Gruppe setzt den Unterschied zwischen $J_{2,5}^{cis}$ ($J_{a,c}$, Tab. 2) und $J_{2,5}^{trans}$ ($J_{b,c}$) im Vergleich zu den Verbindungen **11** und **15**, wo er 2,3–2,4 Hz beträgt, auf 1,4–0,5 Hz herab. Die stereoisomeren 2-Methyl-4,5-diphenyl-3-oxazoline (**17**) gaben in CDCl_3 ein Spektrum mit komplexen Signalen. Die Kopplungskonstanten $J_{2,5}^{cis}$ ($J_{a,c}$) und $J_{2,5}^{trans}$ ($J_{b,c}$) wurden nach Einstrahlung in die Methylgruppe dem Spektrum zu 4,0 bzw. 5,3 Hz entnommen (Tab. 2). In CD_3COCD_3 erhielt man von den Isomeren **17** Spektren erster Ordnung mit $J_{2,5}^{cis}$ ($J_{a,c}$) = 4,1 und $J_{2,5}^{trans}$ ($J_{b,c}$) = 5,3 Hz. Der kleinste Unterschied zwischen $J_{2,5}^{cis}$ und $J_{2,5}^{trans}$ (CDCl_3) zeigte sich beim *cis-* und *trans-*2,4,5-Triphenyl-3-oxazolin (**18**).

Die Zuordnung der *cis,trans*-Stereochemie der 2-Methyl-4,5-diphenyl-3-oxazoline (**17**) liess sich auch noch auf andere Weise treffen [18]. Dabei ging man von der Voraussetzung aus, dass die Phenylgruppe an C(4) wegen der Konjugation mit der C=N-

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der 3-Oxazoline in Deuteriochloroform bei 100 MHz^a)

3-Oxazolin	H _a bzw. CH ₃ an C(2)	H _b bzw. CH ₃ an C(2)	H _c an C(5)	aromat. H	Seitenkette
<p>11 [1] [18]</p>	5,805; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> _{a,b} = -11,89 <i>J</i> _{a,c} = 3,20	5,875; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> _{b,c} = 5,59	6,050; <i>d</i> × <i>d</i>	7,8-7,6; <i>m</i> (2H) 7,45-7,15; <i>m</i> (8H)	—
<p>15 [18]</p>	5,799; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> _{a,b} = -11,95 <i>J</i> _{a,c} = 3,17	5,859; <i>d</i> × <i>d</i> <i>J</i> _{b,c} = 5,55	6,033; <i>d</i> × <i>d</i>	7,75-7,6; <i>m</i> (2H) 7,4-7,2; <i>m</i> (3H) 7,14; <i>s</i> (4H)	aromat. CH ₃ 2,29; <i>s</i>
<p>16</p>	←	5,71-5,04; <i>m</i> ^b)	→	7,9-7,6; <i>m</i> (2H) 7,6-7,25; <i>m</i> (3H)	Propylrest an C(5) 1,95-0,8; <i>m</i>
<p><i>cis</i>-17 [18]</p>	6,13-5,88; <i>m</i> <i>J</i> _{a,c} = 4,0 ^e) (5,924; <i>q</i> × <i>d</i> <i>J</i> _{a,CH₃} = 5,85 <i>J</i> _{a,c} = 4,1) ^d)	1,72-1,58; <i>m</i> (1,555; <i>d</i>) ^d)	6,13-5,88; <i>m</i> (6,112; <i>d</i>) ^d)	7,75-7,5; <i>m</i> (2H) 7,45-7,1; <i>m</i> (8H)	—

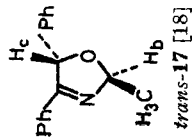
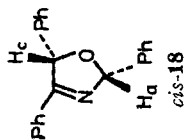
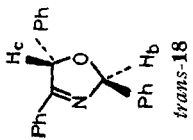
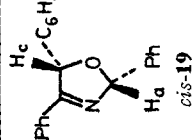
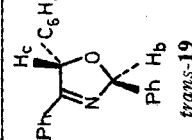
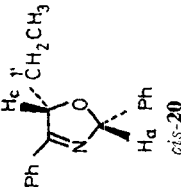
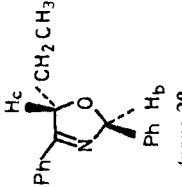
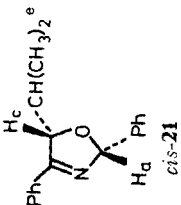
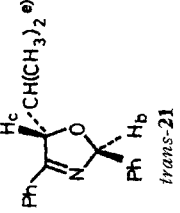
 <p><i>trans</i>-17 [18]</p>	<p>1,67-1,50; <i>m</i> (1,477; <i>d</i>)^d</p>	<p>6,26-6,00; <i>m</i> <i>J</i>_{b,c} = 5,3^c (6,103; <i>q</i> × <i>d</i>) <i>J</i>_{b,CH₃} = 5,85 <i>J</i>_{b,c} = 5,3^d</p>	<p>→ (6,287; <i>d</i>)^d</p>	<p>7,8-7,6; <i>m</i> (2H) 7,45-7,15; <i>m</i> (8H)</p>	<p>-----</p>
 <p><i>cis</i>-18</p>	<p>6,86; <i>d</i> <i>J</i>_{a,c} = 5,0</p>	<p>-----</p>	<p>6,14; <i>d</i></p>	<p>7,75-7,1; <i>m</i> (15H)</p>	<p>-----</p>
 <p><i>trans</i>-18</p>	<p>-----</p>	<p>6,97; <i>d</i> <i>J</i>_{b,c} = 5,5</p>	<p>6,28; <i>d</i></p>	<p>7,8-7,7; <i>m</i> (2H) 7,55-7,2; <i>m</i> (13H)</p>	<p>-----</p>
 <p><i>cis</i>-19</p>	<p>6,90; <i>d</i> <i>J</i>_{a,c} = 4,5</p>	<p>-----</p>	<p>6,16; <i>d</i></p>	<p>7,75-7,15; <i>m</i> (14H)</p>	<p>-----</p>
 <p><i>trans</i>-19</p>	<p>-----</p>	<p>6,85; <i>d</i> <i>J</i>_{b,c} = 5,5</p>	<p>6,09; <i>d</i></p>	<p>7,75-7,6; <i>m</i> (2H) 7,5-7,15; <i>m</i> (12H)</p>	<p>-----</p>

Tabelle 2 (Fortsetzung)

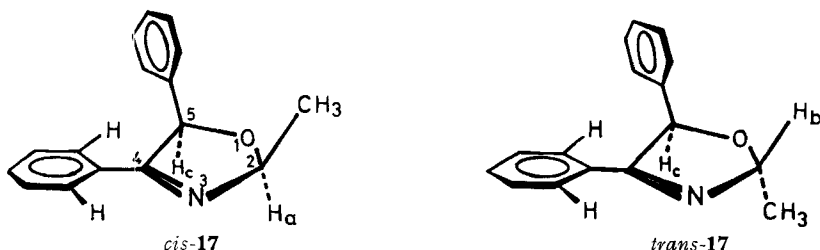
3-Oxazolin	H _a bzw. CH ₃ an C(2)	H _b bzw. CH ₃ an C(2)	H _c an C(5)	aromat. H	Seitenkette
 Hc \uparrow CH_2CH_3 Ph H_a Ph <i>cis</i> -20	6,76; <i>d</i> $J_{b,c} = 4,1$	—	5,34; $d \times d \times d$ $J_{c,1'} = 7,2$ bzw. 3,2	7,85-7,65; <i>m</i> (2H) 7,6-7,2; <i>m</i> (8H)	Äthylrest an C(5) 2,15-1,5; <i>m</i> (CH ₂) 0,90; <i>t</i> , $J = 7,0$ (CH ₃)
 Hc CH_2CH_3 Ph Ph H_b <i>trans</i> -20	—	6,73; <i>d</i> $J_{b,c} = 5,5$	5,52; $d \times d \times d$ $J_{c,1'} = 6,0$ bzw. 3,5	7,9-7,7; <i>m</i> (2H) 7,5-7,2; <i>m</i> (8H)	Äthylrest an C(5) 2,15-1,5; <i>m</i> (CH ₂) 0,98; <i>t</i> , $J = 7,0$ (CH ₃)
 Hc $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ Ph H_a Ph <i>cis</i> -21	6,67; <i>d</i> $J_{a,c} = 4,5$	—	5,19; $d \times d$ $J_{c,1'} = 2,3$	7,8-7,7; <i>m</i> (2H) 7,5-7,15; <i>m</i> (8H)	Isopropylrest an C(5) 2,15; $sp \times d$, $J_{1', \text{CH}_3} = 7,0$ (CH), 1,08 und 0,42; je <i>d</i> (zwei CH ₃)
 Hc $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ Ph Ph H_b <i>trans</i> -21	—	6,69; <i>d</i> $J_{b,c} = 5,7$	5,44; $d \times d$ $J_{c,1'} = 2,3$	7,85-7,7; <i>m</i> (2H) 7,5-7,15; <i>m</i> (8H)	Isopropylrest an C(5) 2,16; $sp \times d$, $J_{1', \text{CH}_3} = 6,5$ (CH) 1,15 und 0,79; je <i>d</i> (zwei CH ₃)

<p>22</p>	<p>1,61 und 1,52; je s</p>	<p>5,98; s</p>	<p>7,7-7,5; m (2H) 7,5-7,0; m (8H)</p>	<p>-----</p>
<p>23</p>	<p>1,55 und 1,47; je s</p>	<p>5,89; s</p>	<p>7,65-7,45; m (2H) 7,3-6,95; m (7H)</p>	<p>aromat. CH₃ 2,28; s</p>
<p>24</p>	<p>1,48 und 1,40; je s</p>	<p>5,13; d x d J_{c,1'} = 7,0 bzw. 3,2</p>	<p>7,75-7,55; m (2H) 7,45-7,25; m (3H)</p>	<p>Äthylrest an C(5) 2,2-1,4; m (CH₂) 0,90; t, J = 7,0 (CH₃)</p>
<p>25</p>	<p>1,50 und 1,39; je s</p>	<p>5,09; d J_{c,1'} = 2,4</p>	<p>7,75-7,55; m (2H) 7,4-7,25; m (3H)</p>	<p>Isopropylrest an C(5) 2,12; sp x d, J_{1',CH3} ≈ 6,7 (CH) 1,06 und 0,65; je d J = 7,0 bzw. 6,7 (zwei CH₃)</p>

- a) Angaben in ppm bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard; Kopplungskonstanten in Hz; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sp = Septett und m = Multiplett.
- b) Das ABX-System der drei Protonen an C(2) und C(5) kann hier nicht mehr aufgelöst werden, da diese Protonen zusätzlich mit der aliphatischen Kette an C(5) koppeln.
- c) Die Kopplungskonstante konnte nur nach Einstrahlung in die Methylgruppe an C(2) bestimmt werden.
- d) Spektrum in Hexadeuterioacetone aufgenommen.
- e) Spektrum in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen.

Doppelbindung eine zum Fünfring koplanare Lage einnimmt [siehe UV.-Maximum bei 244 nm ($\log \varepsilon \sim 4,1$) sowie die grosse chemische Verschiebung der zwei *ortho*-ständigen Protonen des an C(4) gebundenen Phenylrestes]. Von den zwei *Envelope*-Konformationen des Oxazolinringes wird somit bevorzugt diejenige populiert sein, in welcher der Phenylring an C(5) eine pseudoaxiale Lage einnimmt (Schema 7); andernfalls würden sich die beiden Phenylgruppen stark behindern. Substituenten an C(2), die pseudoaxial, d. h. *cis* zur Phenylgruppe an C(5) stehen, geraten somit in den entschirmenden Bereich dieser Gruppe. Der Verbindung, in der die Methylprotonen bei tieferem Feld absorbieren, kann deshalb *cis*- und der isomeren Verbindung *trans*-Konfiguration zugeschrieben werden. Das Umgekehrte gilt für die Absorption des Protons an C(2).

Schema 7

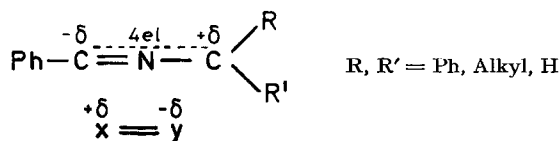


In Hexadeuterioacetone (CD_3COCD_3) liegen beim einen Isomeren von **17** die Absorptionen von CH_3 an C(2) und H an C(2) bei 1,555 bzw. 5,924 ppm, beim zweiten Isomeren bei 1,477 bzw. 6,103 ppm. Ersterem ordnen wir deshalb die *cis*-, letzterem die *trans*-Konfiguration zu, was in Übereinstimmung mit den aufgrund der Kopplungskonstanten $J_{2,5}$ abgeleiteten Konfigurationen steht.

Die Interpretation derart kleiner Unterschiede in den chemischen Verschiebungen (Tab. 2) ist deshalb gerechtfertigt, weil es sich um *cis,trans*-Isomere handelt, in denen jeweils bevorzugt eine *Envelope*-Konformation, nämlich diejenige mit pseudoaxialer Lage des Phenylrestes an C(5), populiert ist. Erwähnt sei noch, dass auch aus den Spektren in CDCl_3 der analoge Unterschied in den Absorptionen der Methyl- und H-Protonen an C(2) herausgelesen werden kann. Dies weist darauf hin, dass *cis*- und *trans*-**17** in den beiden Lösungsmitteln weitgehend dieselbe Konformation besitzen.

4. Diskussion. – Die voranstehenden Versuche zeigen, dass die aus den 2*H*-Azirinen **1** gebildeten Benzonitril-methylide **2** intermolekulare, regiospezifische (vgl. [22]) 1,3-dipolare Additionen vom Typ $[4s + 2s]$ im Sinne des Schemas 8 eingehen. Die Additionsrichtung ist die gleiche, wie sie von *Huisgen* für die thermische dipolare Addition von Benzaldehyd an Benzonitril-*p*-nitrobenzylid (**9**) gefunden worden ist [13]

Schema 8

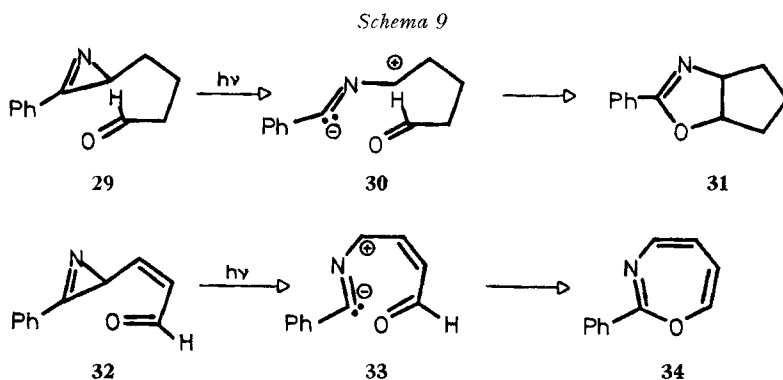


(vgl. Schema 3). In ähnlicher Weise reagieren auch andere polarisierte Dipolarophile wie Acrylester [4], Ketone [4a, d] [6] [7], Ketene [10], aktivierte Ester [3] [8], Carbonsäurechloride [23], Isocyanate [9], Carbodiimide [9], Kohlendioxid [2] [9] u. a. m. mit den photochemisch erzeugten Dipolen vom Typ **2**.

Methacrylsäureester reagiert mit dem Dipol aus dem Phenylazirin **2a** nicht regio-spezifisch [4b, c]⁹⁾.

Durch Tieftemperaturexperimente wurde, wie erwähnt, gezeigt, dass die Cycloaddition von photochemisch erzeugten Nitrilylid-Dipolen zumindest mit Trifluoressigsäure-methylester eine rein thermische, schon bei *ca.* -160° ablaufende Reaktion darstellt [3]. Man kann annehmen, dass dies auch für die Reaktion mit Aldehyden und vergleichbaren Dipolarophilen gilt¹⁰⁾.

Dass der Unterschied der freien Aktivierungsenthalpie zwischen der Addition eines Aldehyds an die Nitrilylid-Dipole vom Typ **2** gemäss Schema 8 und der inversen Addition nicht allzu gross sein kann, geht aus der Beobachtung hervor, dass bei der intramolekularen Addition der Reaktionsfolge **29** \rightarrow **31** (Schema 9) die inverse Addition (aus sterischen Gründen) bevorzugt ist [11b]. Analog ist die photochemische Umwandlung von **32** in **34**, die aus sterischen und sicher auch aus elektronischen Gründen überhaupt nur nach dem inversen Modus ablaufen kann [25].

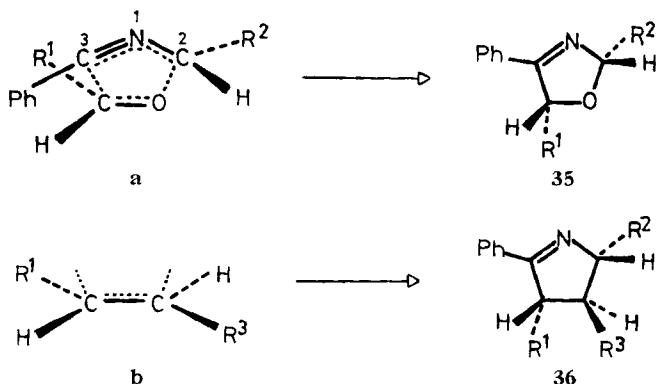


Bei der Addition der Aldehyde an die Nitril-methylyde **2** aus in Stellung 2 substituierten 3-Phenyl-2*H*-azirinen werden die (thermodynamisch instabileren) *cis*-disubstituierten 3-Oxazoline bevorzugt gebildet [2] [4a, c] (vgl. auch [26]). Wie schon erwähnt wurde, ist die dipolare Addition kinetisch kontrolliert. Das in Schema 10 gezeigte Modell vermag die beobachtete Stereoselektivität zu rationalisieren. Im Übergangszustand nimmt der Dipol eine transoide Konformation ein, und der Aldehyd R¹CHO reagiert mit ihm in der Weise, dass die Wechselwirkung zwischen R¹ und dem Phenylkern an C(3) minimal ist (**a**). Dieses einfache Modell vermag auch weitgehend die Stereoselektivität bei der Anlagerung von Olefinen (vgl. [4c]) zu deuten (Schema 10). Im Falle der Anlagerung eines *trans*-substituierten Olefins (**b**) entsteht bevorzugt das Pyrrolin **36**, in dem R¹ und R² wiederum *cis* angeordnet sind; R² und R³

⁹⁾ Photochemisch erzeugte Dipole vom Typ des Arylnitril-hexafluoroisopropylids reagieren bei Cycloadditionen ebenfalls nicht regio-spezifisch [24].

¹⁰⁾ Entsprechende Experimente sind im Gange.

Schema 10



müssen dann *trans* stehen. Bei Anlagerung eines *cis*-Olefins sollte die Stereoselektivität in bezug auf R^1 und R^2 verringert werden¹¹⁾.

Wir danken Herrn Prof. *M. Hesse* und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, Herrn Prof. *W. von Philipsborn* und seinen Mitarbeitern für NMR.-Spektren und der mikroanalytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn *H. Frohofer* für Analysen und IR.-Spektren. – Die vorliegende Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Vgl. dazu Angaben in [1]. Die Bestrahlungen der 2*H*-Azirine **1a** und **1b** wurden mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner der Firma *Quarzlampengesellschaft mbH Hanau* vom Typ TQ-81 hinter Quarz durchgeführt. Die Azirine **1c** und **1d** bestrahlte man mit Quecksilber-Hochdrucklampen vom Typ TQ-150 unter Verwendung eines Pyrex-Filter. Als Lösungsmittel diente Benzol (*Uvasol, Merck*).

Photochemische Synthese von 3-Oxazolinen. – 1. *4,5-Diphenyl-3-oxazolin (11)*. Die Herstellung von **11** wurde in der vorstehenden Arbeit [1] beschrieben.

2. *4-Phenyl-5-(p-tolyl)-3-oxazolin (15)*. 320 mg (2,73 mmol) 3-Phenyl-2*H*-azirin (**1a**) [15] und 331 mg (2,76 mmol) *p*-Tolualdehyd wurden in 65 ml Benzol gelöst und während 6 Std. unter Argon bei 11–12° mit der TQ-81-Lampe bestrahlt. Das Rohprodukt verteilte man nach dem Abdampfen des Benzols auf zwei präparative Dünnschichtplatten (präp. DC.) und liess das Laufmittel Hexan/Äther 2:1 2mal über die Platten laufen. Neben 30 mg **1a**, das aus der schneller laufenden Zone isoliert wurde, erhielt man aus einer zweiten, langsamer laufenden Zone 348 mg (54%) **15**, das nach 2maliger Umkristallisation aus Hexan/Äther einen Smp. von 85,3–85,7° (farblose Kristalle) zeigte (Tab. 1). – UV.: λ_{\max} 244 (4,15), 220 (4,21); λ_{\min} 231 (4,09). – IR. (CCl₄): 1628 (C=N). – NMR.: siehe Tabelle 2. – MS.: (237 (*M*⁺, 16), 134 (62), 133 (11), 120 (10), 119 (100), 117 (34), 104 (17), 103 (24), 102 (17), 91 (14), 89 (6), 78 (12), 77 (20)).

C₁₆H₁₅NO (237,30) Ber. C 80,98 H 6,37 N 5,90% Gef. C 80,91 H 6,55 N 5,88%

3. *4-Phenyl-5-propyl-3-oxazolin (16)*. 220 mg (1,88 mmol) **1a** und 300 mg (4,16 mmol) frisch destillierter Butyraldehyd wurden in 52 ml Benzol während 9 Std., wie unter Punkt 2 beschrieben, bestrahlt. Das Reaktionsgemisch chromatographierte man mit Benzol/Essigester 9:1 (präp. DC.), wobei das Laufmittel 2mal über die Platte laufen gelassen wurde. Man erhielt 112 mg (32%) **16**¹²⁾, welches als farbloses Öl bei 70–75°/0,01 Torr destillierte (Tab. 1). – UV.: λ_{\max} 243 (4,33). –

¹¹⁾ Nicht mit diesem Modell übereinzustimmen scheint die Anlagerung von Acrylsäureester an den aus 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin (**1c**) gebildeten Dipol **2c**, während beim Acrylnitril wiederum Übereinstimmung besteht [4c].

¹²⁾ Das NMR.-Spektrum wies auf die Anwesenheit kleiner Mengen von Verunreinigungen hin.

IR. (CCl_4): 1627 (C=N). – NMR.: siehe Tabelle 2. – MS.: 189 (M^+ , 27), 147 (10), 146 (100), 118 (47), 117 (53), 104 (11), 103 (6), 91 (14), 90 (7), 86 (53), 77 (26), 71 (87), 56 (12), 51 (12).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$ (189,25) Ber. C 76,15 H 7,98 N 7,40% Gef. C 75,96 H 7,72 N 7,12%

4. *2-Methyl-4,5-diphenyl-3-oxazoline* (cis- und trans-17). 150 mg (1,14 mmol) 2-Methyl-3-phenyl-2-*H*-azirin (**1b**) [15] wurden in Gegenwart von 125 mg (1,18 mmol) Benzaldehyd in 50 ml Benzol, wie unter Punkt 2 beschrieben, während 5,5 Std. bestrahlt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte durch präp. DC. mit Pentan/Äther 2:1, wobei das Laufmittel 3mal über die Platte laufen gelassen wurde. Geordnet nach fallenden Rf.-Werten wurden 18 mg **1b**, eine Fraktion (55 mg), die mit *cis*-2-Methyl-4,5-diphenyl-3-oxazolin (*cis*-17), und eine Fraktion (34 mg), die mit *trans*-17 angereichert war, erhalten. Diese beiden Fraktionen wurden einer weiteren präp. DC. mit demselben Elutionsmittel unterzogen; man erhielt 49 mg (18%) *cis*-17, 24 mg (8,5%) *trans*-17 sowie 13 mg (4,6%) eines Gemisches von *cis*- und *trans*-17.

Nach Umkristallisation aus Hexan/Äther zeigte *cis*-17 einen Smp. von 76–77° (farblose Kristalle). – UV.: λ_{max} 245 (4,09). – IR. (CCl_4): 1628 (C=N). – NMR.: siehe Tabelle 2. – MS.: 237 (M^+ , 4), 167 (7), 135 (10), 134 (100), 133 (32), 131 (11), 105 (26), 104 (14), 103 (13), 91 (15), 90 (39), 89 (16), 77 (16).

trans-17 wurde 2mal aus Hexan/Äther umkristallisiert, wobei man farblose Kristalle vom Smp. 80–81° erhielt. – UV.: λ_{max} 246 (4,08). – IR. (CCl_4): 1630 (C=N). – NMR.: siehe Tabelle 2. – MS.: 237 (M^+ , 4), 167 (5), 135 (9), 134 (100), 133 (32), 131 (13), 105 (26), 104 (16), 103 (15), 91 (10), 90 (38), 89 (16), 77 (17).

5. *2,4,5-Triphenyl-3-oxazoline* (cis- und trans-18). 286 mg (1,48 mmol) 2,3-Diphenyl-2-*H*-azirin (**1c**) [15] und 1,42 g (13,4 mmol) Benzaldehyd wurden in 100 ml Benzol mit der TQ-150-Lampe hinter Pyrex während 1 Std. bestrahlt. Den überschüssigen Aldehyd schüttelte man mit gesättigter Natriumhydrogensulfid-Lösung aus. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Produktgemisch durch präp. DC. mit Benzol/Äther 19:1 als Laufmittel aufgetrennt. Aus der Fraktion mit dem grösseren Rf.-Wert erhielt man nach Umkristallisation aus Pentan 120 mg (27%) *cis*-2,4,5-Triphenyl-3-oxazolin (*cis*-18), das bei ca. 30° schmolz. – UV.: λ_{max} 245 (4,24). – IR. (CCl_4): 1630 (C=N). – NMR.: siehe Tabelle 2.

Aus der zweiten, langsamer laufenden Zone gewann man 35,5 mg (8%) *trans*-18 vom Smp. 107–109° (Pentan). – UV.: λ_{max} 246 (4,25). – IR. (CCl_4): 1630 (C=N). – NMR.: siehe Tabelle 2. – MS.: 299 (M^+ , 2), 297 (4), 225 (7), 196 (47), 195 (17), 194 (26), 167 (26), 165 (18), 121 (29), 105 (100), 90 (31), 89 (28), 77 (94), 51 (57).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}$ (299,37) Ber. C 84,25 H 5,72 N 4,67% Gef. C 83,98 H 5,49 N 4,93%

6. *5-(p-Chlorphenyl)-2,4-diphenyl-3-oxazoline* (cis- und trans-19). 286 mg (1,48 mmol) **1c** und 1,88 g (13,4 mmol) *p*-Chlorbenzaldehyd wurden, wie unter Punkt 5 beschrieben bestrahlt und aufgearbeitet (Tab. 1). Nach Umkristallisation aus Pentan/Äther isolierte man 94 mg (19%) *cis*-5-(*p*-Chlorphenyl)-2,4-diphenyl-3-oxazolin (*cis*-19) vom Smp. 110–111°. – UV.: λ_{max} 245,5 (4,25), 226 (4,34); λ_{min} 235,5 (4,19). – IR. (CCl_4): 1630 (C=N). – NMR.: siehe Tabelle 2. – MS.: 335 (M^+ , ^{37}Cl , 0,5), 333 (2), 331 (3), 232 (34), 230 (100), 203 (9), 201 (27), 195 (31), 193 (45), 167 (11), 166 (8), 165 (17), 139 (4), 124 (5), 105 (15), 90 (30), 89 (36), 77 (17), 51 (9).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{ClNO}$ Ber. C 75,55 H 4,83 N 4,19 Cl 10,62%
(333,81) Gef. „ 75,48 „ 4,93 „ 4,20 „ 10,42%

Als zweites Produkt wurden 34,5 mg (7%) *trans*-19 erhalten; Smp. 139–141° (Pentan/Äther). – UV.: λ_{max} 244 (4,24), 226 (4,34); λ_{min} 237 (4,22). – IR. (CCl_4): 1630 (C=N). – NMR.: siehe Tabelle 2. – MS.: 335 (M^+ , ^{37}Cl , 0,7), 333 (5), 331 (10), 232 (35), 230 (100), 203 (11), 201 (31), 195 (36), 193 (56), 167 (15), 166 (13), 165 (30), 139 (11), 124 (7), 105 (45), 90 (45), 89 (61), 77 (33), 51 (21).

7. *5-Äthyl-2,4-diphenyl-3-oxazoline* (cis- und trans-20). Die Bestrahlung von 286 mg (1,48 mmol) **1c** und 780 mg (13,4 mmol) Propionaldehyd unter den unter Punkt 5 beschriebenen Bedingungen führte zu einem Gemisch von *cis*- und *trans*-5-Äthyl-2,4-diphenyl-3-oxazolin. Die Isomeren wurden durch präp. DC. (Pentan/Äther) aufgetrennt und bei 90–100°/0,01 Torr destilliert; dabei erhielt man 119 mg (32%) *cis*-20 und 48 mg (13%) *trans*-20. – IR. (CCl_4): 1630 bzw. 1629 (C=N). – NMR.: siehe Tabelle 2.

8. *5-Isopropyl-2,4-diphenyl-3-oxazoline* (cis- und trans-21). **1c** wurde in benzolischer Lösung in Gegenwart von frisch destilliertem Isobutyraldehyd analog zu Punkt 5 bestrahlt (Tab. 1).

Nach dem Ausschütteln des übersäurigen Aldehyds chromatographierte man an präp. DC.-Platten mit Benzol/Äther. Die zwei isolierten Fraktionen, *cis*- bzw. *trans*-**21**, destillierte man im Kugelrohr bei 100–115°/0,01 Torr. Die Ausbeuten betragen 137 mg (35%) bzw. 35 mg (9%). – IR. (CCl₄): 1632 bzw. 1630 (C=N). – NMR.: siehe Tabelle 2.

9. 2,2-Dimethyl-4,5-diphenyl-3-oxazolin (**22**). 460 mg (3,16 mmol) 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (**1d**) [16] wurden in 100 ml Benzol gelöst und in Gegenwart von 1,5 g (14,2 mmol) Benzaldehyd während 1,5 Std. mit der TQ-150-Lampe (Pyrex-Filter) bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wurde darauf mit gesättigter Natriumhydrogensulfat-Lösung gewaschen, das Benzol abgedampft und der Rückstand mit Benzol/Äther 19:1 chromatographiert. Destillation bei 120°/0,01 Torr lieferte 480 mg (60,4%) **22**, das erstarrte und aus Pentan umkristallisiert wurde; Smp. 82–84° (schwach gelblich gefärbte Kristalle). – UV.: λ_{\max} 243 (4,08). – IR. (CCl₄): 1630 (C=N), 1377 und 1362 ($\text{>C(CH}_3)_2$). – NMR.: siehe Tabelle 2. – MS.: 251 (M⁺, 5), 236 (2), 195 (10), 167 (9,5), 165 (5), 149 (13), 148 (100), 147 (14), 145 (17), 133 (7), 119 (7), 105 (15), 104 (21), 103 (5,5), 91 (13), 90 (17), 89 (7), 77 (12), 51 (6).

C₁₇H₁₇NO (251,32) Ber. C 81,24 H 6,81 N 5,57% Gef. C 81,15 H 6,73 N 5,40%

10. 2,2-Dimethyl-4-phenyl-5-(*p*-tolyl)-3-oxazolin (**23**). 435 mg (3,0 mmol) **1d** und 720 mg (6,0 mmol) *p*-Tolualdehyd wurden, wie unter Punkt 9 beschrieben, bestrahlt und aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisierten aus dem Rückstand 451 mg (56,5%) **23**. Aus der Mutterlauge erhielt man nach Destillation bei 130–135°/0,01 Torr weitere 329 mg (41,4%) des Produktes, die im DC. rein waren. Umkristallisation aus Pentan ergab 554 mg (70,0%) **23** vom Smp. 89,4–90,5°. – UV.: λ_{\max} 242, 5 (4,14), 222 (4,13); λ_{\min} 231 (4,06). – IR. (CCl₄): 1636 (C=N), 1382 und 1367 ($\text{>C(CH}_3)_2$). – NMR.: siehe Tabelle 2. – MS.: 265 (M⁺, 9), 250 (3,5), 209 (8), 207 (9), 196 (7), 181 (13), 162 (100), 147 (85), 145 (32), 126 (26), 121 (14), 120 (13), 119 (72), 105 (42), 104 (99), 103 (34), 92 (10), 91 (64), 90 (9), 89 (13), 77 (46), 65 (27), 63 (19), 51 (29).

C₁₈H₁₉NO (265,35) Ber. C 81,47 H 7,21 N 5,27% Gef. C 81,24 H 7,44 N 5,19%

11. 5-Äthyl-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**24**). 435 mg (3,0 mmol) **1d** und 348 mg (6,0 mmol) frisch destillierter Propionaldehyd wurden, wie unter 9 beschrieben, bestrahlt und aufgearbeitet (Tab. 1). Destillation bei 65–75°/0,01 Torr lieferte 453 mg (74,5%) **24** als farbloses Öl. – UV.: λ_{\max} 241 (4,11). – IR. (CCl₄): 1636 (C=N), 1381 und 1367 ($\text{>C(CH}_3)_2$). – NMR.: siehe Tabelle 2. – MS.: 203 (M⁺, 1,5), 202 (1,0), 188 (67), 174 (21), 147 (52), 145 (22), 105 (17), 104 (100), 103 (17), 100 (17), 91 (36), 77 (27), 59 (23), 51 (15).

C₁₈H₁₇NO (203,28) Ber. C 76,80 H 8,42 N 6,89% Gef. C 76,57 H 8,31 N 6,58%

12. 5-Isopropyl-2,2-dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin (**25**). Nach Bestrahlung einer benzolischen Lösung von 435 mg (3,0 mmol) **1d** in Gegenwart von 6,0 mmol Isobutyraldehyd (vgl. 9 und Tab. 1) und Destillation des Produktes bei 75–95°/0,01 Torr erhielt man 523 mg (80%) nahezu reines **25**. Die Verunreinigung konnte durch präp. DC. mit Benzol/Essigester 9:1 abgetrennt werden. – UV.: λ_{\max} 239 (4,10). – IR. (CCl₄): 1637 (C=N), 1390, 1381, 1371 und 1367 ($\text{>C(CH}_3)_2$). – NMR.: siehe Tabelle 2. – MS.: 217 (M⁺, 2), 216 (3), 202 (72), 174 (90), 161 (25), 160 (10), 146 (7), 145 (14), 133 (6,5), 119 (7,5), 114 (13), 105 (11), 104 (100), 103 (11), 91 (15), 77 (14), 59 (11).

C₁₄H₁₉NO (217,13) Ber. C 77,37 H 8,81 N 6,44% Gef. C 77,43 H 8,92 N 6,52%

Kontrollexperimente. – 13. Hydrolyse von 2,2-Dimethyl-4,5-diphenyl-3-oxazolin (**22**). 21 mg (0,84 mmol) **22** erhitzte man mit 1,5 ml 2N wässriger Salzsäure während 2 Std. unter Rückfluss. Danach wurde das Gemisch mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherphasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Pentan/Äther 4:1 chromatographiert (präp. DC.) und das isolierte Benzoin (Smp. 131–132°, Hexan/Äther) aufgrund des IR.-Spektrums (Vergleich mit authentischem Material) identifiziert. Ausbeute 8,2 mg (42%).

14. Bestrahlungen von *cis*- bzw. *trans*-5-(*p*-Chlorphenyl)-2,4-diphenyl-3-oxazolin (*cis*- bzw. *trans*-**19**). Es wurden Lösungen von 3,0 mg *cis*- bzw. *trans*-**19** in 3 ml Benzol ($c = 3,0 \times 10^{-2} M$) bei Raumtemperatur mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe sowohl hinter Pyrex als auch hinter Quarz während 1 und 2 Std. bestrahlt. Dabei konnte in keinem Falle eine *cis*, *trans*-Isomerisierung beobachtet werden (DC., Nachweisgrenze ca. 5%). In allen Versuchen konnte jedoch die Bildung eines neuen Produktes **A** in geringer Menge beobachtet werden, das auf der DC.-Platte intensive Fluoreszenzlösung im 254- und 366-nm-Licht zeigte.

Bei der Bestrahlung einer benzolischen Lösung von *cis*- bzw. *trans*-**19** ($c = 3,5 \times 10^{-2} \text{ M}$) mit der Hochdrucklampe hinter Pyrex in Gegenwart von Benzophenon ($c \approx 5 \times 10^{-2} \text{ M}$) wurden beide Isomere in das oben erwähnte Produkt **A** übergeführt, dem aufgrund des UV.- und des Massen-Spektrums die Struktur des 5-(*p*-Chlorphenyl)-2,4-diphenyl-oxazols zugeschrieben wurde. Eine Isomerisierung zwischen *cis*- und *trans*-**19** konnte nicht beobachtet werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Giezendanner, H. J. Rosenkranz, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **56**, 2588 (1973).
- [2] H. Giezendanner, M. Märky, B. Jackson, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **55**, 745 (1972).
- [3] W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **56**, 1679 (1973).
- [4] a) A. Padwa, D. Dean & J. Smolanoff, *Tetrahedron Letters* **1972**, 4087; b) A. Padwa & J. Smolanoff, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 548 (1971); c) A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr., *ibid.* **95**, 1945, 1954 (1973); A. Padwa, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr., *J. org. Chemistry* **38**, 1333 (1973).
- [5] A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr., *Pure & Appl. Chemistry* **33**, 269 (1973).
- [6] B. Jackson, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **55**, 919 (1972).
- [7] P. Claus, P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, B. Jackson & H. Schmid, Publikation in Vorbereitung.
- [8] P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber & H. Schmid, Publikation in Vorbereitung.
- [9] B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. von Philipsborn & H. Schmid, *Helv.* **55**, 916 (1972).
- [10] H. Heimgartner, P. Gilgen, U. Schmid, H.-J. Hansen, H. Schmid, K. Pfoertner & K. Bernauer, *Chimia* **26**, 424 (1972).
- [11] a) P. Claus, Th. Doppler, N. Gakis, M. Georganakis, H. Giezendanner, P. Gilgen, H. Heimgartner, B. Jackson, M. Märky, N. S. Narasimhan, H. J. Rosenkranz, A. Wunderli, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Pure & Appl. Chemistry* **33**, 339 (1973); b) H. Schmid, *Chimia* **27**, 172 (1973).
- [12] a) J. R. Gaines & D. D. Lidel, *J. org. Chemistry* **28**, 1032 (1963); b) J. R. Gaines & G. R. Hansen, *J. heterocycl. Chemistry* **1**, 96 (1964).
- [13] R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm & H. Wagenhofer, *Angew. Chem.* **74**, 31 (1962); K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab & H. Stangl, *Chem. Ber.* **105**, 1279 (1972).
- [14] W. J. Middleton, D. Metzger, K. B. Cunningham & C. G. Krespan, *J. heterocycl. Chemistry* **7**, 1045 (1970).
- [15] F. W. Fowler, A. Hassner & L. A. Levy, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 2077 (1967); A. Hassner & F. W. Fowler, *ibid.* **90**, 2869 (1968).
- [16] N. J. Leonard & B. Zwanenburg, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 4456 (1967).
- [17] S. Castellano & A. A. Bothner-By, *J. chem. Physics* **41**, 3863 (1964); *idem*, *Computer Programs for Chemistry*, Hrsg. D. F. DeTar, **1**, 10 (1968).
- [18] F. T. Winkler, Dissertation Universität Zürich 1970.
- [19] P. Vittorelli, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* **51**, 1457 (1968); P. Vittorelli, H.-J. Hansen & H. Schmid, Publikation in Vorbereitung.
- [20] S. Sternhell, *Quart. Rev.* **23**, 236 (1969).
- [21] M. Barfield, R. J. Spear & S. Sternhell, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 5322 (1971), und dort zitierte Literatur.
- [22] A. Padwa & J. Smolanoff, *Chem. Commun.* **1973**, 342.
- [23] U. Schmid, Diplomarbeit Universität Zürich 1973.
- [24] K. Burger, W. Thenn & E. Müller, *Angew. Chem.* **85**, 149 (1973); K. Burger, K. Einhellig, G. Süss & A. Gieren, *ibid.* **85**, 169 (1973); K. Burger, J. Fehn & E. Müller, *Chem. Ber.* **106**, 1 (1973).
- [25] T. Mukai & H. Sukawa, *Tetrahedron Letters* **1973**, 1835.
- [26] R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm, R. Raab & K. Bunge, *Chem. Ber.* **105**, 1258 (1972).