LITERATURVERZEICHNIS

[1] *J. J. Varza, C. DeBoer, A. Dietz, L. J. Hanka & W. T. Sokolski,* Antibiotic Ann. *236* (1960).
[2] *C. Lewis & A. R. Barbiers,* Antibiotic Ann. 247 (1960).
[3] *J. S. Evans, G. C. Gerritsen, K. M. Mann & S. P. Owen,* Cancer Chemotherapy Rept. *48,* 1 (1965).
[4] *W. E. Dulin, G. H. Lund & G. C. Gerritsen,* Diabetes *16,* 512 (1967); *R. K.-L. Mansford & L. Opie,* Lancet 670 (1968).
[5] *E. J. Hessler & H. K. Jahnke,* J. org. Chemistry *35,* 245 (1970).
[6] *E. Hardegger, A. Meier & A. Stoos,* Helv. *52,* 2555 (1969).
[7] *T. Suami & T. Machinami,* Bull. Chem. Soc. Japan. *43,* 2953, 3013 (1970).
[8] *B. Bannister,* J. Antibiotics *25,* 377 (1972).
[9] *A. Habich & H. Limpricht,* Liebigs Ann. Chem. *109,* 107 (1859).
[10] *R. Gryglewski,* Chem. Zbl. (1959), 16292.
[11] *O. C. Dermer & J. King,* J. org. Chemistry *8,* 168 (1943).
[12] *P. A. S. Smith,* Organic Reactions *3,* 337 (1964).
[13] *E. Oliveri-Mandala & F. Noto,* Gazz. chim. ital. *43,* 1, 309, 517 (1913).
[14] *I. V. Hopper,* Chem. Abstr. *22,* 3640 (1927).
[15] *H. Ertel & L. Horner,* J. Chromatogr. 7, 268 (1962).
[16] *E. Fischer,* Liebigs Ann. Chem. *199,* 286 (1879).
[17] *M. Bergmann & L. Zervas,* Ber. deutsch. chem. Ges. *64,* 975 (1931).
[18] *Ch. J. Morel,* Helv. *44,* 403 (1961).

290. Photoinduzierte Cycloadditionen von aliphatischen 2*H*-Azirinen

37. Mitteilung über Photoreaktionen[1])

von **Alexander Orahovats, Heinz Heimgartner** und **Hans Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

und **Willy Heinzelmann**

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

(20. IX. 74)

Summary. The purely aliphatic 2,3-dipropyl-2*H*-azirine (**1**) reacts on irradiation with a mercury high-pressure lamp through a Vycor filter with methyl trifluoroacetate or acetone to form 3-oxazolines **3a,b** (65%) resp. **4** (14%) (*Scheme 1*). 9-Azabicyclo[6.1.0]non-1(9)-ene (**5**) on irradiation in the presence of the dipolarophiles methyl trifluoroacetate, methyl difluoroacetate, 1,1,1-trifluoro-propanone and acetone behaves in a similar way, whereby the corresponding bicyclic 3-oxazolines **7-10** result in yields of 60–20% (*Scheme 2*).

By analogy with the photochemical behaviour of 3-aryl-2*H*-azirines it is assumed that nitrile-ylides **2** resp. **6** represent intermediates. In fact irradiation of 2,3-dipropyl-2*H*-azirine (**1**, λ_{max} 239 nm, ε = 240) at –196° with light of wavelength 245 nm in a hydrocarbonglass gives rise to a pronounced maximum at 280 nm, for which an ε of $\geqslant$15000 can be estimated. The quantum yield for the formation of nitrile-methylide **2** is 0,8. Irradiation of the dipole **2** at –196° or warming to –150° causes the maximum at 280 nm to disappear.

Bekanntlich werden 3-Phenyl-2*H*-azirine durch Bestrahlung unter Spaltung der C(2),C(3)-Bindung in die dipolaren Benzonitril-methylide umgewandelt, die in der Lage sind, mit zahlreichen Dipolarophilen wie aktivierten Doppel- und Dreifachbindungen, Carbonylgruppen (auch von Kohlendioxid und von aktivierten Estern)

[1]) 36. Mitt. siehe [1].

und Azodicarbonsäureestern in guten Ausbeuten unter Bildung von 5-gliedrigen Heterocyclen zu reagieren (vgl. [2–8] und dort zitierte Literatur).

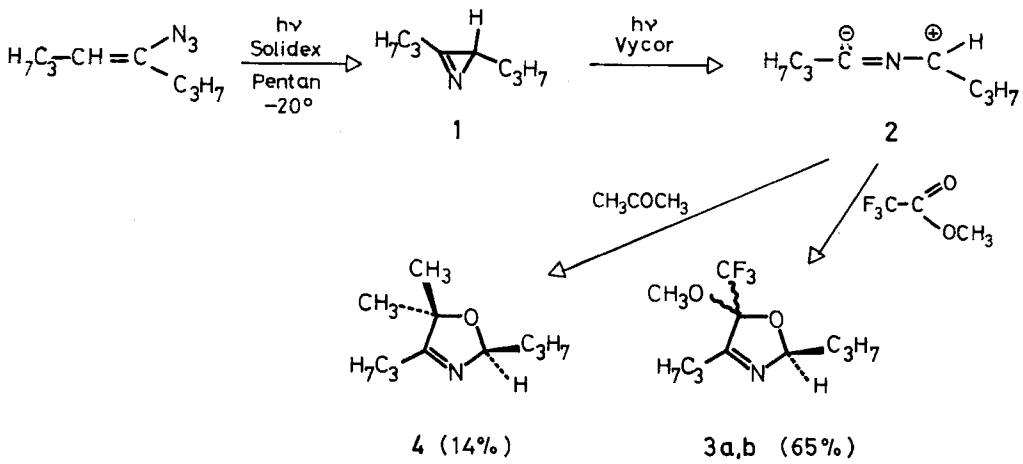
Kürzlich wurde mitgeteilt, dass auch 3-Benzyl-2*H*-azirin durch Bestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe mit Kohlendioxid oder Trifluoressigsäuremethylester unter Bildung von 4-Benzyl-3-oxazolin-5-on (40%) bzw. 4-Benzyl-5-methoxy-5-trifluormethyl-3-oxazolin (*ca.* 60%) reagiert [9]. Vermutliches Zwischenprodukt ist hier Phenylacetonitril-methylid.

Die Photoreaktionen von 3-Aryl-2*H*-azirinen – und vermutlich auch des 3-Benzyl-2*H*-azirins – gehen vom tiefsten $n\pi^*$-Singulett-Zustand aus [3]. 3-Phenyl-2*H*-azirin zeigt im UV.-Spektrum (Äthanol) ein Maximum bei 246 nm ($\varepsilon = 13500$) und eine Schulter bei 280 nm ($\varepsilon \approx 1700$). 3-Benzyl-2*H*-azirin weist ein Maximum bei 266 nm ($\varepsilon = 3380$) auf; bei 300 nm beträgt der Extinktionskoeffizient immerhin noch *ca.* 95. Das rein aliphatische 2,3-Dipropyl-2*H*-azirin (**1**) zeigt nurmehr ein schwaches UV.-Maximum bei 239 nm ($\varepsilon = 237$). Es schien daher interessant, die nur sehr kurzwellig und schwach absorbierenden, rein aliphatischen 2*H*-Azirine zu untersuchen.

Als erstes aliphatisches Azirin wurde 2,3-Dipropyl-2*H*-azirin (**1**) eingesetzt, das in Analogie zu Literaturangaben [10] aus 4-Azido-4-octen durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen >280 nm (Solidex-Filter) bei −20° hergestellt wurde. Unter diesen Bedingungen ist **1** stabil.

Bestrahlung von **1** in Pentanlösung mittels einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Vycor-Filter) in Gegenwart eines 5fach molaren Überschusses von Trifluoressigsäuremethylester lieferte in *ca.* 60% Ausbeute ein Gemisch der diastereomeren 5-Methoxy-2,4-dipropyl-5-trifluormethyl-3-oxazoline (**3a, b**)[2]) im Verhältnis 1:2,1, das nicht aufgetrennt wurde (*Schema 1*). Die Konstitution der Komponenten folgte aus dem Massen-, IR.- und NMR.-Spektrum[3]). Letzteres ist durch ein Multiplett

Schema 1



[2]) Das Isomere **a** erscheint im Gas-Chromatogramm (XE-60 Glaskapillarkolonne nach *Grob* [11]) mit der kürzeren Retentionszeit.

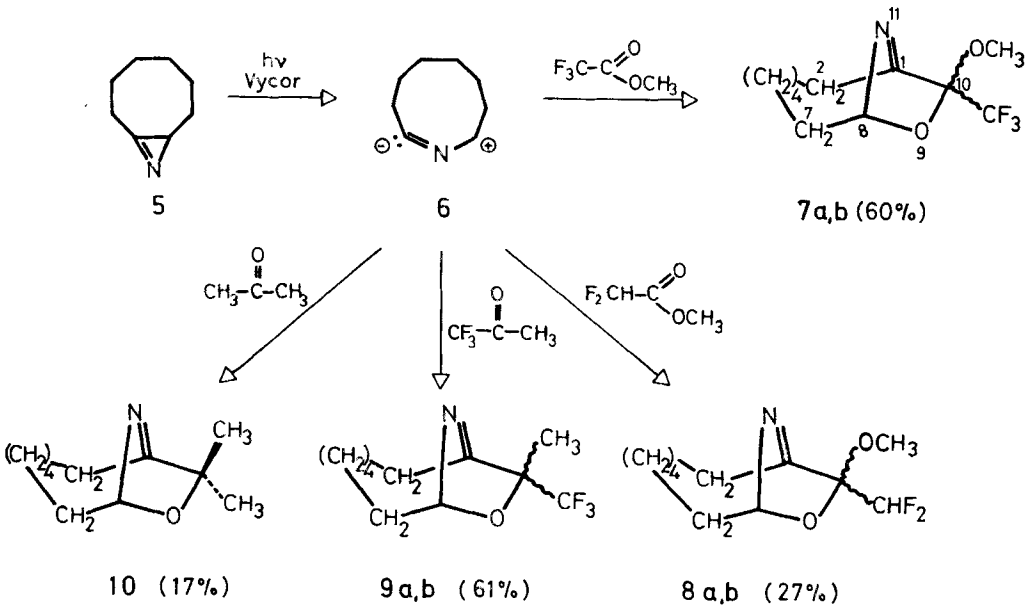
[3]) NMR.-Spektren in CCl_4 bei 100 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes TMS = 0; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *m* = Multiplett; Angabe der Kopplungskonstanten in Hz.

bei 5,6 ppm für H an C(2) (vgl. [5] [9]) sowie durch die Methoxy-Singulette gekennzeichnet. Aufgrund der in [5] gegebenen Analyse, die durch die Befunde bei der Photocycloaddition von Trifluoressigsäuremethylester an 2,3-Diphenyl-2*H*-azirin bestätigt wurde, kann man vermuten, dass im Hauptprodukt die Trifluormethylgruppe und der Propylrest an C(2) *cis*-ständig angeordnet sind.

Durch Bestrahlung in Gegenwart von Aceton gab das Azirin **1** in geringer Menge (14%) 5,5-Dimethyl-2,4-dipropyl-3-oxazolin (**4**), dessen Konstitution wiederum aus den spektralen Daten folgt (siehe exper. Teil).

12stdg. Bestrahlung von 9-Azabicyclo[6.1.0]non-1(9)-en (**5**) [10] in Gegenwart der Dipolarophile Trifluoressigsäuremethylester, Difluoressigsäuremethylester, 1,1,1-Trifluor-propanon und Aceton lieferte die in *Schema 2* aufgeführten 3-Oxazolinabkömmlinge in zum Teil ansehnlichen Ausbeuten. Erwartungsgemäss erhielt man auch hier mit Trifluoressigsäuremethylester ein Gemisch der an C(10) epimeren Ver-

Schema 2



bindungen **7a**, **b**. Das 2:1-Gemisch der 9-Oxa-11-azabicyclo[6.2.1]undec-1(11)-ene **7a**, **b**[2]) liess sich gas-chromatographisch auftrennen. Die beiden Verbindungen **7a** und **7b** zeigen im IR.-Spektrum (CCl_4) eine Absorption bei 1670 bzw. 1660 cm^{-1}, charakteristisch für nicht konjugierte Imine [12]. In den NMR.-Spektren von **7a** und **7b** absorbiert H an C(8) bei 6,18 ppm als schmales *m* bzw. bei 6,04 ppm als quartettähnliches *m*. Die Methoxygruppe tritt im Isomeren **7a**, bedingt durch die long-range Kopplung mit der CF_3-Gruppe (vgl. [13]), als *q* bei 3,53 ppm mit $^5J(H,F) = 1{,}5$ Hz und in **7b** bei 3,10 ppm als *q* mit $^5J(H,F) \approx 0{,}5$ Hz auf. Die zwei Protonen an C(2) lassen sich als *m* im Bereich von 2,6–2,35 ppm bzw. 2,65–2,3 ppm erkennen; alle übrigen Protonen absorbieren als *m* bei 2,15–0,8 ppm bzw. 2,3–0,8 ppm. Die

Massenspektren sind wiederum durch einen intensiven $M^+-CF_3COOCH_3$-Pik gekennzeichnet. Die relative Konfiguration der beiden Epimeren liess sich aufgrund der spektralen Daten nicht festlegen.

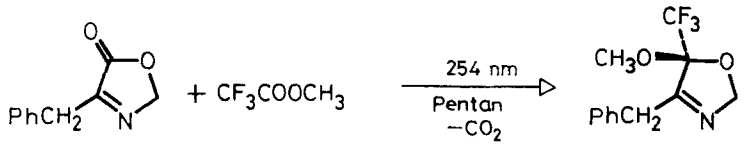
Die Bestrahlungen des Azirins **5** in Gegenwart von Difluoressigsäuremethylester oder 1,1,1-Trifluor-propanon lieferten die Diastereoisomeren-Gemische **8a**, **b** bzw. **9a**, **b**[2]) im Verhältnis 1,7:1 bzw. 1,1:1. Mittels präparativer Gas-Chromatographie konnten in beiden Fällen die Isomeren in reiner Form gewonnen werden. Alle Verbindungen sind im NMR.-Spektrum durch die Absorption des Protons an C(8) bei 6,1–6,0 ppm als 3-Oxazoline charakterisiert (vgl. [5] [9]); die Zuordnung der relativen Konfiguration gelang jedoch auch hier nicht.

Da die Konformationsenergien bei CH_3 und CF_3 praktisch gleich gross und die beiden Stereoisomeren **9a** und **9b** zu gleichen Teilen entstanden sind, folgt, dass nicht elektronische sondern sterische Effekte für die Stereoselektivität verantwortlich sind. Aufgrund der sterischen Wechselwirkungen mit den Methylengruppen des mittleren Ringes kann man erwarten, dass das hauptsächlich gebildete Isomere der Gemische **7** bzw. **8** dasjenige ist, in dem die «kleinere» der an C(10) haftenden Gruppen, nämlich OCH_3 (Konformationsenergie von OCH_3 0,6 [14], von CH_3 1,7 kcal/mol), *endo*-Stellung einnimmt.

Es wurden keine Cycloadditionen des Azirins **5** mit Kohlendioxid, Norbornen bzw. (*E*)-1,2-Dicyanoäthylen beobachtet. Bei Versuchen mit Aldehyden und Mesoxalester störte die Photoinstabilität dieser Dipolarophile. Das Ausbleiben eines Photoadditionsproduktes mit Kohlendioxid könnte darauf zurückzuführen sein, dass wohl das 3-Oxazolin-5-on gebildet worden ist, dieses aber unter den Bestrahlungsbedingungen wieder zerfällt.

In einem gesonderten Experiment wurde gezeigt, dass 4-Benzyl-3-oxazolin-5-on (**11**) [9] sich beim Bestrahlen mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe zu nicht identifizierten Produkten sowie polymerem Material zersetzt. In Gegenwart von Trifluoressigsäuremethylester wurde in *ca.* 5% Ausbeute 4-Benzyl-5-methoxy-5-trifluormethyl-3-oxazolin (**12**) [9] gebildet (*Schema 3*). Eine ähnliche Reaktion wurde schon früher am 2,2-Dimethyl-4-phenyl-3-oxazolin-5-on beobachtet [7] [15].

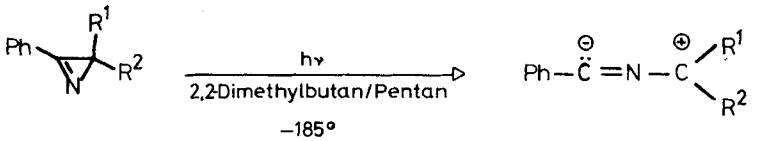
Schema 3



11 **12**

Im Falle des 2,3-Diphenyl- und 2,2,3-Triphenyl-2*H*-azirins konnten die entsprechenden Benzonitril-methylide **13** bzw. **14** durch Tieftemperaturphotolyse UV.-spektroskopisch direkt nachgewiesen werden [4] (*Schema 4*). Man kann annehmen, dass die Photoreaktionen von aliphatischen 2*H*-Azirinen in analoger Weise verlaufen wie diejenigen von 3-Phenyl-2*H*-azirinen, nämlich via die aliphatischen Nitril-methylide **2** bzw. **6** (*Schema 1* und *2*).

Schema 4



13 (R^1=H, R^2=Ph)

14 (R^1=R^2=Ph)

15 (R^1=R^2=CH_3)

Nach Bestrahlung von 2,3-Dipropyl-2*H*-azirin (**1**) mit monochromatischem Licht von 245 nm in einem Kohlenwasserstoffglas (2,2-Dimethylbutan/Pentan 8:3) bei –196° wurde im UV.-Spektrum bei dieser Temperatur ein neues, sehr ausgeprägtes Absorptionsmaximum bei 280 nm nachgewiesen. Diese Absorption entspricht sehr gut der Absorptionsbande des unter den gleichen Bedingungen aus 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin erzeugten Benzonitril-isopropylids (**15**), welches durch das Cycloaddukt mit Trifluoressigsäuremethylester [16] identifiziert werden konnte. Das Absorptionsmaximum kann zudem in Übereinstimmung mit entsprechenden Resultaten an den Benzonitril-methyliden **13** und **14** photochemisch durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 280 nm bei –196° oder thermisch bei –150° (Erstarrungspunkt des Kohlenwasserstoffglases) zum Verschwinden gebracht werden. Wir ordnen daher die Absorption bei 280 nm, die nach Bestrahlung von **1** beobachtet wird, dem Nitril-ylid **2** (*Schema 1*) zu. Durch Messung der optischen Dichte bei dieser Wellenlänge in Funktion der Zahl absorbierter Quanten konnte für das Produkt von Extinktionskoeffizient und Quantenausbeute $\varepsilon^{280} \cdot \Phi(\mathbf{1})$ ein Wert von $\geqslant$12000 l/mol·cm ermittelt werden. Bei Bestrahlung einer 0,25 M Lösung des Azirins **1** mit monochromatischem Licht von 255 nm in reinem Trifluoressigsäuremethylester (entsprechend einem *ca.* 30fach molaren Überschuss) bei Raumtemperatur beträgt die Quantenausbeute sowohl für das Verschwinden des Azirins **1** als auch für die Bildung der Addukte **3a**, **b** (*Schema 1*) 0,8. Dieselbe Quantenausbeute wird auch noch bei einem nur 5fach molaren Überschuss des Trifluoressigsäuremethylesters in Hexan gefunden. Dies bedeutet, dass das gebildete Nitril-ylid **2** quantitativ durch das Dipolarophil abgefangen wird und die gemessene Quantenausbeute 0,8 mit der Quantenausbeute für die Bildung des Nitril-ylids **2** aus dem 2*H*-Azirin **1** identisch ist.

Setzt man für die Quantenausbeute der Dipolbildung aus **1** bei –196° den bei Raumtemperatur gemessenen Wert von 0,8 ein, so erhält man aus $\varepsilon \cdot \Phi \geqslant 12000$ für das Nitril-ylid **2** einen minimalen Extinktionskoeffizient von 15000. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Extinktionskoeffizienten anderer Nitril-ylid-Dipole [4][4]).

Wir danken Herrn Prof. *M. Hesse* für Massenspektren, Herrn Prof. *W. von Philipsborn* für NMR.-Spektren, Herrn Prof. *K. Grob* für Glaskapillarkolonnen, Herrn *H. Frohofer* für Analysen und IR.-Spektren, und dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung der Arbeit.

[4]) Noch unveröffentlichte Resultate.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Vgl. [8]. Präparative Bestrahlungen in Pentan (*Fluka*, purum) mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner des Typs TQ-150 (*Quarzlampengesellschaft* m.b.H. *Hanau*) hinter Vycor oder Quarz bzw. mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe des Typs TNN-15/32 (*Quarzlampengesellschaft* m.b.H. *Hanau*); vor bzw. während der Photolyse wurde Argon durch die Lösung geleitet. – Analytische Gas-Chromatographie (GC.) an einem *C. Erba*-Gerät des Typs GI (FID) an einer XE-60/F-Glaskapillarkolonne [11]; interner Standard: Dodekan. Präparative Gas-Chromatographie (präp. GC.) an einem *C. Erba* GT-Gerät an Glaskolonnen (5,4 m × 10 mm), die mit XE-60 auf Chromosorb W gefüllt waren.

1. Bestrahlungen von 9-Azabicyclo[6.1.0]non-1(9)-en (5) [10]. – **5** wurde nach [10] durch Addition von Jodazid an (*Z*)-Cycloocten gefolgt von basenkatalysierter Jodwasserstoff-eliminierung und Photolyse des gebildeten 1-Azido-cyclooctens erhalten. Die spektralen Daten (IR., NMR.) stimmten mit den in der Literatur angegebenen Werten überein. UV. (95proz. Äthanol): Schulter bei 242 nm ($\varepsilon \approx 540$). Aufgrund des IR.-Spektrums enthielt das destillierte Material noch wenig Ketenimin (ν(C=C=N) = 2030 cm^{-1}; vgl. [10]).

1.1. *Mit Trifluoressigsäuremethylester.* 550 mg (4,47 mmol) **5** wurden in 150 ml Pentan gelöst und die Lösung 30 Min. mit Argon gespült; dann wurden 2,90 g (22,35 mmol) frisch über Kaliumcarbonat destillierter Trifluoressigsäuremethylester zugegeben und bei 0° durch ein Vycor-Filter bestrahlt. Nach 12 Std. konnten nur noch Spuren des Azirins **5** nachgewiesen werden (GC.); die zwei Photoprodukte **7a,b**[2]) lagen im Verhältnis 2:1 vor. Das Lösungsmittel dampfte man bei *ca.* 20° ab. filtrierte von polymerem Material ab und destillierte bei 55°/10^{-2} Torr. Das Destillat (0,70 g) enthielt neben den Produkten **7a,b** *ca.* 2% des Azirins **5**. Ausbeute 62,5%. Die beiden epimeren 10-Methoxy-10-trifluormethyl-9-oxa-11-azabicyclo[6.2.1]undec-1(11)-ene **7a** und **b** wurden gas-chromatographisch aufgetrennt und bei 55°/10^{-2} Torr destilliert.

7a (110 mg; kürzere Retentionszeit). – IR. (CCl_4): 1670 (C=N), 1188, 1175 und 1140 (CF_3), 1027 (OCH_3). – NMR.: 6,18 (schmales *m*; 1H an C(8)); 3,53 (*q*, ^5J (H, F) = 1,5 Hz; OCH_3); 2,6–2,35 (*m*; 2H an C(2)); 2,15–0,8 (*m*; 10H). – MS.: 251 (M^+, 9), 236 (95), 220 (15), 218 (12), 208 (13), 194 (9), 182 (45), 152 (9), 123 (100), 122 (30), 95 (30), 94 (21), 82 (15), 81 (17), 80 (21), 79 (10), 69 (37), 67 (22), 59 (18), 55 (27), 54 (18), 41 (39).

7b (88 mg; längere Retentionszeit). – IR. (CCl_4): 1660 (C=N), 1189, 1181 und 1161 (CF_3), 1044 (OCH_3). – NMR.: 6,04 (*q*-ähnliches *m*; 1H an C(8)); 3,10 (*q*, ^5J (H, F) $\approx$ 0,5 Hz; OCH_3); 2,65–2,3 (*m*; 2H an C(2)); 2,3–0,8 (*m*; 10H). – MS.: 251 (M^+, 3), 236 (59), 220 (28), 218 (13), 208 (10), 194 (9), 182 (32), 152 (11), 123 (63), 122 (57), 95 (51), 94 (52), 82 (48), 81 (38), 80 (50), 79 (15), 69 (100), 67 (51), 59 (81), 55 (59), 54 (48), 41 (74).

1.2. *Mit Difluoressigsäuremethylester.* 492 mg (4,0 mmol) **5** und 1,32 g (12,0 mmol) über Kaliumcarbonat destillierter Difluoressigsäuremethylester wurden in 300 ml Pentan gelöst und bei – 10° während 20 Std. wie unter 1.1 beschrieben bestrahlt und aufgearbeitet. Destillation bei 45–50°/3 × 10^{-2} Torr lieferte 0,36 g eines Produktgemisches, das zu 72,3% aus den Photoprodukten **8a,b** (Verhältnis 1,7:1; Ausbeute 27%) bestand. Die beiden isomeren 10-Difluormethyl-10-methoxy-9-oxa-11-azabicyclo[6.2.1]undec-1(11)-ene **8a,b** wurden mittels präp. DC. aufgetrennt und bei *ca.* 50°/10^{-2} Torr destilliert.

8a (96 mg; kürzere Retentionszeit). – IR. (CCl_4): 1668 (C=N), 1182, 1135, 1095, 1050 und 985 (CF_2 und OCH_3). – NMR.: 6,10 (schmales *m*; 1H an C(8)); 5,74 (*t*, ^2J (H, F) = 54 Hz; CF_2H); 3,45 (*t*, ^5J (H, F) $\approx$ 0,5 Hz; OCH_3); 2,65–2,35 (*m*; 2H an C(2)); 2,1–0,8 (*m*; 10H). – MS.: 233 (M^+, 7), 218 (45), 202 (9), 182 (59), 123 (82), 122 (27), 95 (36), 94 (19), 82 (15), 81 (24), 80 (22), 67 (31), 55 (70), 41 (100).

8b (43 mg; längere Retentionszeit). – IR. (CCl_4): 1653 (C=N), 1110, 1090, 1043 und 985 (CF_2 und OCH_3). – NMR.: 6,01 (schmales *m*; 1H an C(8)); 5,82 (*t*, ^2J (H, F) = 54 Hz; CF_2H); 3,03 (*t*, ^5J (H, F) $\approx$ 0,4 Hz; OCH_3); 2,65–2,4 (*m*; 2H an C(2)); 2,15–0,8 (*m*; 10H). – MS.: 233 (M^+, 10), 218 (70), 202 (25), 182 (28), 123 (53), 122 (35), 95 (40), 94 (24), 82 (20), 81 (25), 80 (30), 67 (40), 55 (57), 41 (100).

1.3. *Mit 1,1,1-Trifluor-propanon.* 400 mg (3,25 mmol) **5** und 370 mg (3,25 mmol) 1,1,1-Trifluor-propanon wurden in 250 ml Pentan gelöst und bei – 20° mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe hinter Quarz während $9^1/_2$ Std. bestrahlt. Nach üblicher Aufarbeitung (vgl. 1.1) ergab

Destillation bei 95–97°/12 Torr 500 mg eines Produktgemisches, das sich laut GC. aus 5% Azirin **5** und 95% der 10-Methyl-10-trifluormethyl-9-oxa-11-azabicyclo[6.2.1]undec-1(11)-ene **9a** und **b** (Verhältnis 1,1:1) zusammensetzte. Ausbeute an Photoprodukten 61,5%. Durch präp. GC. konnten die beiden Epimeren rein erhalten werden.

9a (80 mg; kürzere Retentionszeit). – IR. (CCl_4): 1662 (C=N), 1218, 1170, 1155 und 1129 (CF_3). – NMR.: 6,02 (schmales *m*; 1H an C(8)); 2,8–0,8 (*m*, *s* für CH_3 bei 1,34; 15H). – MS.: 235 (M^+, 5), 220 (4), 206 (5), 192 (7), 178 (100), 166 (65), 164 (30), 158 (15), 151 (11), 138 (14), 123 (29), 122 (15), 110 (17), 96 (34), 80 (14), 69 (20), 68 (20), 67 (19), 55 (34), 43 (33), 41 (79).

9b (60 mg; längere Retentionszeit). – IR. (CCl_4): 1665 (C=N), 1200, 1185, 1176, 1121 und 1103 (CF_3). – NMR.: 6,04 (schmales *m*; 1H an C(8)); 2,8–0,7 (*m*, *s* für CH_3 bei 1,61; 15H). – MS.: 235 (M^+, 5), 220 (1), 215 (4), 206 (5), 192 (7), 178 (59), 166 (50), 164 (22), 158 (8), 138 (10), 123 (28), 122 (11), 110 (14), 96 (41), 80 (15), 69 (24), 68 (16), 67 (19), 55 (62), 43 (84), 41 (100).

1.4. *Mit Aceton.* 420 mg (3,41 mmol) **5** und 200 mg (3,44 mmol) Aceton (*Merck*, Uvasol) wurden während 23 Std. bei –25° mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe bestrahlt (vgl. 1.3). Nach Destillation bei 75–80°/12 Torr erhielt man 120 mg eines Gemisches, das zu 90% aus 10,10-Dimethyl-9-oxa-11-azabicyclo[6.2.1]undec-1(11)-en (**10**) bestand. Durch präp. GC. wurden 50 mg **10** rein erhalten. – IR. (CCl_4): 1662 (C=N), 1381 und 1361 ($C(CH_3)_2$). – NMR.: 5,84 (schmales *m*; 1H an C(8)); 2,65–0,8 (*m*, 2*s* für CH_3 bei 1,43 und 1,17; 18H). – MS.: 181 (M^+, 47), 166 (28), 152 (8), 138 (13), 125 (51), 124 (100), 123 (37), 112 (18), 110 (27), 97 (53), 96 (21), 95 (15), 69 (12), 68 (14), 67 (13), 55 (19), 43 (32), 41 (37).

$C_{11}H_{19}NO$ (181,27) Ber. C 72,88 H 10,57 N 7,73% Gef. C 72,58 H 10,88 N 8,00%

2. Synthese und Bestrahlung von 2,3-Dipropyl-2*H*-azirin (1). – 2.1. *2,3-Dipropyl-2H-azirin* (**1**). Aus 5,60 g (0,05 mol) (*E*)-4-Octen, 17,5 g (0,125 mol) Natriumazid und 9,2 g (0,056 mol) Jodmonochlorid in 50 ml Acetonitril (vgl. [10]) wurde in quantitativer Ausbeute *erythro*-4-Azido-5-jodoctan erhalten. – NMR. (CCl_4, 60 MHz): 4,25–3,8 (*m*; 1H an C(5)); 3,55–3,15 (*m*; 1H an C(4)); 2,0–0,8 (*m*; 14H).

12,4 g (0,044 mol) *erythro*-4-Azido-5-jodoctan wurden in 200 ml Äther gelöst, mit 5,3 g Kalium-*t*-butylat behandelt und das Produkt an Aluminiumoxid mit Petroläther (Sdp. 40–60°) chromatographiert. Die Ausbeute an (*Z*)-4-Azido-4-octen betrug 3,37 g (50%). – NMR. (CCl_4; 60 MHz): 5,06 (*t*, J = 7,5 Hz; 1H an C(5)); 2,3–1,8 (*m*; 2H an C(3) und C(6)); 1,8–1,1 (*m*; 2H an C(2) und C(7)); 1,1–0,7 (*m*; 2 CH_3).

1,80 g (1,18 mmol) (*Z*)-4-Azido-4-octen wurden in 350 ml Pentan bei –20° unter Durchleiten von Argon mit einer Hochdrucklampe (Solidex-Filter) bis zum Verschwinden von (*Z*)-4-Azido-4-octen bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde bei RT. abgezogen und der Rückstand bei 70–75°/60 Torr destilliert; Ausbeute 1,28 g (87%). Das Produkt setzte sich aus 92,2% 2,3-Dipropyl-2*H*-azirin (**1**) und zwei Verunreinigungen (2,5% bzw. 5,3%) zusammen (GC.-Evidenz). Nach Reinigung mittels präp. GC. und DC. konnte **1** in reiner Form erhalten werden. – UV. (95proz. Äthanol): λ_{max} 239 (ε = 237). – IR. (CCl_4): 1759 (C=N). – NMR.: 2,66 (*t*, J = 7 Hz; 1H an C(2)); 2,15–0,7 (*m*; 14 H). – MS.: 125 (M^+, 2), 110 (3), 96 (100), 82 (5), 70 (31), 52 (31), 43 (29), 41 (29).

2.2. *Bestrahlung mit Trifluoressigsäuremethylester.* 500 mg (4,0 mmol) **1** und 2,56 g (20 mmol) Trifluoressigsäuremethylester wurden in 250 ml Pentan bei –20° während 7 Std. wie unter 1.1 beschrieben bestrahlt. Aufarbeitung wie unter 1.1 ergab nach Destillation bei 75–80°/12 Torr 800 mg eines Produktgemisches aus 1,2% **1**, 90% der diastereoisomeren 5-Methoxy-2,4-dipropyl-5-trifluormethyl-3-oxazoline (**3a**, **b**[2]) im Verhältnis 1:2,1) und geringen Mengen nicht identifizierter Produkte. Ausbeute an **3**: 72%. Ein Aliquot des Produktgemisches wurde durch präp. GC. nachgereinigt. Nachstehend sind die spektralen Daten des reinen **3a**,**b**-Gemisches angegeben. – IR. (CCl_4): 1668 und 1660 (C=N), 1190, 1178, 1136, 1120 und 1023 (CF_3 und OCH_3). – NMR.: 5,75–5,45 (*m*; 1H an C(2)); 3,22 und 3,17 (2*s* im Verhältnis 1:2; OCH_3 in **3a**,**b**); 2,45–2,15 (*m*; 2H); 2,0–1,3 (*m*; 6 H); 1,02 (*t*, J = 7 Hz; 2 CH_3). – MS.: kein M^+, 234 (1), 222 (5), 210 (6), 184 (18), 151 (5), 125 (18), 96 (100), 70 (15), 69 (10), 57 (23), 56 (40), 55 (49), 43 (42), 41 (60).

2.3. *Bestrahlung mit Aceton.* 0,63 g (5,0 mmol) **1** und 0,29 g (5,0 mmol) Aceton in 250 ml Pentan wurden bei –20° mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe bestrahlt (vgl. 1.3). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde bei 90–95°/60 Torr destilliert (280 mg). Das Destillat enthielt zu 80% 5,5-Dimethyl-2,4-dipropyl-3-oxazolin (**4**), das nach präp. GC. in 93% Reinheit erhalten

wurde. Ausbeute an **4**: 14%. – IR. (CCl_4): 1652 (C=N), 1375 und 1358 ($C(CH_3)_2$). – NMR.: 5,5–5,25 (*m*; 1H an C(2)); 2,25–2,0 (*m*; 2 H); 1,9–1,15 (*m*, 2*s* für CH_3 bei 1,26 und 1,19; 12 H); 0,99 (*t*-artiges *m*; 2 CH_3). – MS.: 183 (M^+, 2), 168 (11), 154 (4), 140 (56), 126 (9), 114 (51), 113 (21), 96 (28), 85 (37), 70 (27), 59 (30), 43 (100), 41 (31).

$C_{11}H_{21}NO$ (183,29) Ber. C 72,08 H 11,55 N 7,64% Gef. C 71,95 H 11,75 N 7,38%

3. Bestrahlung von 4-Benzyl-3-oxazolin-5-on (11) [9]. 7,08 mg (0,04 mmol) **11** und 61,5 mg (0,48 mmol) Trifluoressigsäuremethylester (vgl. 1.1) wurden in 3 ml Acetonitril/Cyclohexan 9:1 mit der Quecksilber-Niederdrucklampe bestrahlt, bis alles **11** verschwunden war (24 Std.). Neben einer grossen Anzahl nicht identifizierter Produkte konnte gas-chromatographisch (Standard: Pentadecan) in 5% Ausbeute 4-Benzyl-5-methoxy-5-trifluormethyl-3-oxazolin (**12**) [9] nachgewiesen werden.

4. Bestimmung der Quantenausbeuten und Tieftemperaturexperimente. – Die Bestimmung von Quantenausbeuten erfolgte durch monochromatische Bestrahlung (10 nm Bandbreite) in normalen Photometerküvetten unter Verwendung eines photoelektrischen Quantenflussmeters eigener Konstruktion [17]. Die Reaktionsumsätze nach verschiedener Bestrahlungsdauer wurden gas-chromatographisch mit Dodecan als Standard bestimmt. Die Genauigkeit der Quantenausbeuten ($\pm 10\%$) ist dabei im wesentlichen durch die Fehler der gas-chromatographischen Analyse bei geringen Reaktionsumsätzen gegeben.

Die Bestrahlungen bei – 196° erfolgten mit monochromatischem Licht (10 nm Bandbreite) in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Quarzdewar. Die Konstruktion dieses Quarzdewars erlaubt die Aufnahme von UV.-Spektren in Funktion der Temperatur auf einem *Perkin-Elmer* Spektralphotometer Modell 356.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] *N. Gakis, H. Heimgartner & H. Schmid,* Helv. *57,* 1403 (1974).
[2] *P. Claus, Th. Doppler, N. Gakis, M. Georgarakis, H. Giezendanner, P. Gilgen, H. Heimgartner, B. Jackson, M. Märky, N. S. Narasimhan, H. J. Rosenkranz, A. Wunderli, H.-J. Hansen & H. Schmid,* Pure appl. Chemistry *33,* 339 (1973).
[3] *A. Padwa, M. Dharan, J. Smolanoff & S. I. Wetmore, Jr.,* Pure appl. Chemistry *33,* 269 (1973).
[4] *W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H.-J. Hansen & H. Schmid,* Helv. *56,* 1679 (1973).
[5] *H. Giezendanner, H. Heimgartner, B. Jackson, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid,* Helv. *56,* 2611 (1973).
[6] *U. Schmid, P. Gilgen, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid,* Helv. *57,* 1393 (1974).
[7] *A. Padwa & S. I. Wetmore, Jr.,* J. Amer. chem. Soc. *96,* 2414 (1974).
[8] *P. Gilgen, H. Heimgartner & H. Schmid,* Helv. *57,* 1382 (1974).
[9] *A. Orahovats, B. Jackson, H. Heimgartner & H. Schmid,* Helv. *56,* 2007 (1973).
[10] *A. Hassner & F. W. Fowler,* J. Amer. chem. Soc. *90,* 2869 (1968); *F. W. Fowler, A. Hassner & L. A. Levy,* ibid. *89,* 2077 (1967).
[11] *K. Grob,* Helv. *48,* 1362 (1965); *51,* 718 (1968).
[12] *H. J. Hediger,* 'Infrarotspektroskopie', Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1971, S. 106.
[13] *R. Fields* in E. F. Mooney's 'Annual reports on NMR spectroscopy', Academic Press, London 1972, Vol. 5A, p. 107; *H. Fritz & T. Winkler,* Helv. *57,* 836 (1974).
[14] *H. Booth* in J. W. Emsley, J. Feeney & L. H. Sutcliffe's 'Nuclear magnetic resonance spectroscopy', Pergamon Press, Oxford 1969, Vol. 5, p. 260.
[15] *H. Schmid,* Chimia *27,* 172 (1973).
[16] *P. Gilgen, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, W. Sieber & H. Schmid,* in Vorbereitung.
[17] *W. Heinzelmann & E. Hubacher,* in Vorbereitung.