

Beiträge zum Mechanismus der photochemischen Reaktionen von Phenylsydnones

Hans Gotthardt* und Friedemann Reiter¹⁾

FB 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Gesamthochschule Wuppertal,
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 30. August 1978

Der lichtinduzierte Zerfall des Diphenylsydnons (**1a**) in verschiedenen Lösungsmitteln sowie in Gegenwart von Benzonitril oder 4-Chlorbenzonitril liefert unter Kohlendioxid-Abspaltung eine Nitrilimin-Zwischenstufe **4a**, deren Folgeprodukte teilweise isoliert und identifiziert werden. Beispielsweise werden bei der Bestrahlung von **1a** in Aceton die isomeren Triazole **5** (2.5 %) und **7** (7.9 %) neben dem Oxadiazolinon **6a** (0.9 %) und dem Phenylhydrazin **8a** (29 %) gebildet. Das Phenanthridinon-Derivat **22** und das *N*-Phenylbenzohydrazid **24** entstehen bei der Aufarbeitung des Belichtungsansatzes aus **1a** in reinem Acetylchlorid. Weiterhin werden die Photolysen von **1b**, **c** in Aceton und von **1b** oder **6b** in Methanol beschrieben. Die Bildungsweisen der isolierten Produkte werden diskutiert.

Contributions to the Mechanism of the Photochemical Reactions of Phenylsydnones

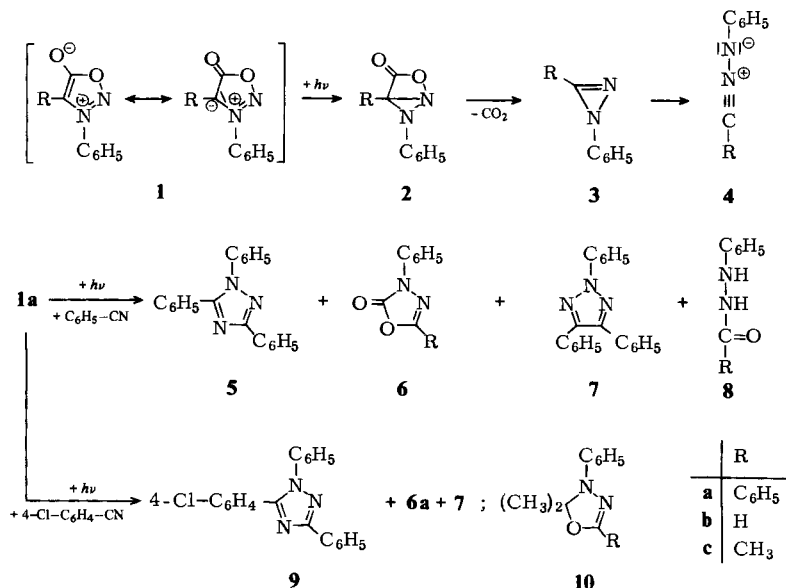
The light-induced decay of diphenylsydnone (**1a**) in various solvents and in the presence of benzonitrile or 4-chlorobenzonitrile with evolution of carbon dioxide leads to the formation of a nitrile imine intermediate **4a**, whose products are partially isolated and identified. For example, the isomeric triazoles **5** (2.5 %) and **7** (7.9 %) beside the oxadiazolinone **6a** (0.9 %) and the phenylhydrazine **8a** (29 %) are formed during the irradiation of **1a** in acetone. The phenanthridinone derivative **22** and the *N*-phenylbenzohydrazide **24** are formed during working up of the irradiation mixture from **1a** in pure acetyl chloride. Furthermore, the photolyses of **1b**, **c** in acetone and of **1b** or **6b** in methanol are described. The formation of the isolated products is discussed.

Unlängst berichteten wir über den lichtinduzierten Zerfall der Sydnone vom Typ **1**²⁾ in Gegenwart von Alkinen, bei dem intermediär eine Nitrilimin-Zwischenstufe **4** freigesetzt und durch [3+2]-Cycloaddition unter Pyrazol-Bildung abgefangen wurde³⁾. Die dabei in guten Ausbeuten isolierten Pyrazol-Derivate erwiesen sich als isomer zu den bei analogen thermischen Cycloadditionen von Sydnones entstehenden Pyrazolen⁴⁾. Über den in früheren Publikationen^{5–9)} postulierten Weg der 4-Bildung aus **1** über **2** und das 1*H*-Diazirin **3** informieren ausführlich die Einleitungen von Lit.³⁾ und einer jüngst erschienenen Veröffentlichung¹⁰⁾. Nachstehend wird über einige mechanistische Aspekte der photochemischen Reaktionen von **1** berichtet.

A. Lichtinduzierte Reaktionen des Diphenylsydnons

Die Bestrahlung von Diphenylsydnon (**1a**) in einer 1:2-Mischung aus Benzonitril/Methylenchlorid mit 300-nm-Licht führte zu einer sehr komplexen Reaktionsmischung, aus der destillativ und dünnschichtchromatographisch die beiden isomeren Triazole **5** (1.6 %) und **7** (5.0 %), das Oxadiazolinon **6a** (3.7 %) sowie das Phenylhydrazin **8a** (2.0 %) isoliert

werden konnten. Die Konstitutionen **5**, **6a**, **7** und **8a** erschloß man durch Vergleich mit authentischen bzw. unabhängig synthetisierten Materialien. Eine mögliche wechselseitige lichtinduzierte Isomerisierung der Triazole **5**, **7** wurde unter unseren Bestrahlungsbedingungen und auch von anderen Autoren¹⁰⁾ ausgeschlossen.

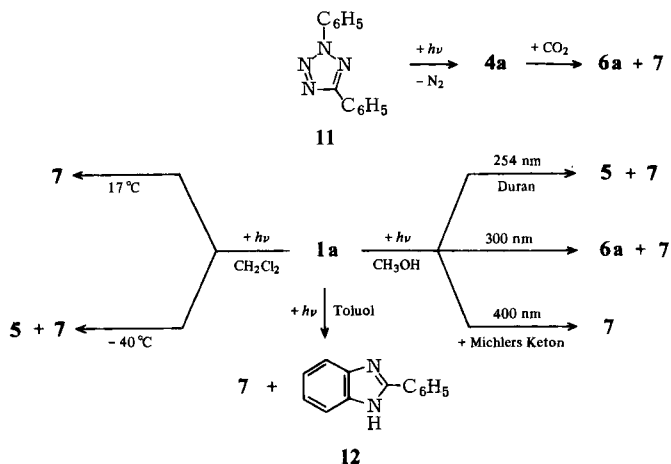


Obwohl die Triazole **5** und **7** Ergebnis einer [3+2]-Cycloaddition des photochemisch aus **1a** gebildeten Diphenylnitrilimins (**4a**) an Benzonitril sein könnten, ist ihr Bildungsweg sicher komplexerer Natur. **5** ist zwar das bekannte Addukt, das bei thermischer Freisetzung des Diphenylnitrilimins in Benzonitril bei 100°C oder darüber in 64–72proz. Ausbeute anfällt¹¹⁾, die gleichen Triazole **5**, **7** wurden aber auch bei der Belichtung von **1a** in Aceton ohne Benzonitril-Zusatz in 2.5- bzw. 7.9proz. Ausbeute neben **6a** (0.9%) und **8a** (29%) erhalten. Ein analoger Ansatz lieferte bei Belichtung durch ein zusätzlich angebrachtes Aceton-Filter, also bei Verhinderung einer direkten Anregung des Lösungsmittels, ebenfalls die Produkte **7** (9%) und **8a** (24%). Als Besonderheit zeigte in beiden Fällen das ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) des rohen Eindampfrückstands unter anderem ein Methyl-Singulett bei $\tau = 8.33$, das wir dem Aceton-Diphenylnitrilimin-Addukt **10a** zuordneten. Da dieses Singulett bei den isolierten Produkten nicht mehr auftrat, nehmen wir an, daß **10a** im Zuge der DC-Trennung auf der Kieselgelplatte hydrolytische Spaltung zur Hauptkomponente **8a** erlitt.

Ein echtes Cycloaddukt des Nitrilimins **4a** ist dagegen das Triazol **9**, das bei der Bestrahlung von **1a** in Gegenwart von 4-Chlorbenzonitril in 4.1proz. Ausbeute neben **6a** (1.7%) und **7** (6.4%) anfiel. **9** stimmte überein mit einer nach Lit.¹¹⁾ aus dem Diphenyltetrazol **11** und 4-Chlorbenzonitril bereiteten Probe.

Die bei verschiedenen Ansätzen beobachtete photochemische Bildung des Oxadiazolions **6a** entspricht der schon früher berichteten Isomerisierung des Sydmons **1b** zu **6b**⁵⁾; letztere wurde als Ergebnis einer Cycloaddition des Nitrilimins **4b** an Kohlendioxid

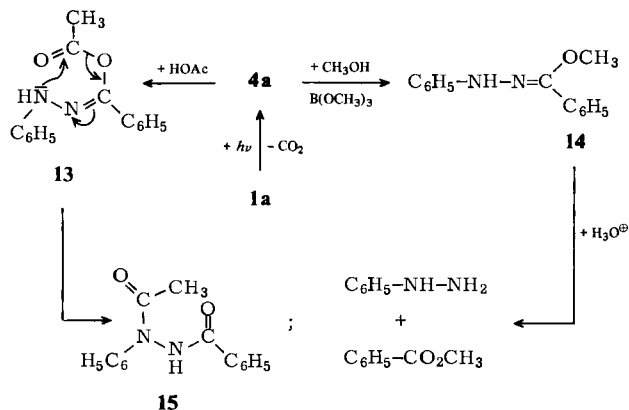
interpretiert. In unserem Falle fanden wir tatsächlich bei der photochemischen Freisetzung des Nitrilimins **4a** aus dem Diphenyltetrazol **11** in Gegenwart von Kohlendioxid neben 29 % **7** noch **6a** in allerdings sehr bescheidener Ausbeute (1.2 %).



Hauptprodukt der Photolyse von **1a** in verschiedenen Lösungsmitteln war stets das 1,2,3-Triazol **7**. So erbrachte die Bestrahlung von **1a** in Methylenchlorid bei 17°C 33 % **7** und bei -40°C 1.9 % **5** neben 23 % **7**. In Methanol lieferte **1a** mit 254-nm-Licht (Duran-Filter) ebenfalls **5** (1.9 %) und **7** (22 %), während mit 300-nm-Licht **6a** (2.5 %) und **7** (16 %) gebildet wurden. Auch der Zusatz von Michlers Keton als Triplett-Sensibilisator und Bestrahlung mit 400-nm-Licht hatte keinen wesentlichen Einfluß auf die Produktbildung; es ließen sich nur 19 % **7** isolieren. Ein etwas anderes Ergebnis erbrachte dagegen die Photolyse von **1a** in Toluol; hier isolierte man neben **7** (29 %) noch das Benzimidazol **12** (0.8 %), das wir schon früher bei Photocycloadditionen von **1a** an Acrylsäureester als Nebenprodukt in 1.1- bis 1.4proz. Ausbeute erhalten hatten.

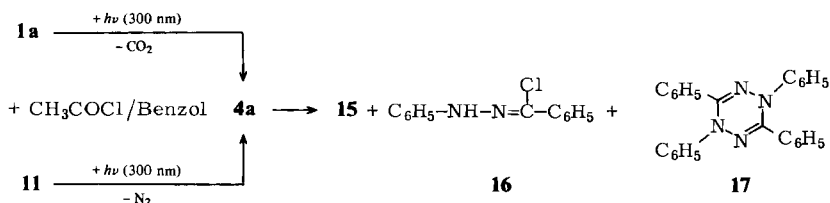
Auch andere Bearbeiter fanden bei der **1a**-Photolyse in Acetonitril, Benzol oder Dioxan das Triazol **7** in Ausbeuten von 14–28 %^{7–10}. Nicht gefunden wurden von diesen Arbeitskreisen allerdings die in geringen Mengen und weitgehend unabhängig vom Lösungsmittel auftretenden Nebenprodukte **5**, **6a** und **12**, das bei der Photolyse von **1a** in Aceton auf Kosten von **7** zum Hauptprodukt wurde, entsteht nach einem jüngsten Bericht¹⁰) auch bei der Belichtung von **1a** in Dioxan/Wasser in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure als Ergebnis einer formalen Wasseraddition an das Nitrilimin **4a**. Andererseits wurde aus dem Sydnon-Photolysat in 3proz. Ausbeute noch Benzilosazon isoliert⁷), das in unseren Belichtungsansätzen auch mit authentischer Vergleichssubstanz chromatographisch nicht nachweisbar war.

Die Photolyse von **1a** in wasserfreier Essigsäure erbrachte quantitativ das konstitutionell gesicherte Acetylphenylhydrazin **15** als Ergebnis einer schon länger bekannten O→N-Acylgruppenwanderung^{12, 13}) im Primäraddukt **13**. Solche lichtinduzierten Additionen von Sydnonen an Essigsäure und Propionsäure wurden unabhängig von uns kürzlich beschrieben; **13** ist beispielsweise in 56proz. Ausbeute isoliert worden¹⁰).



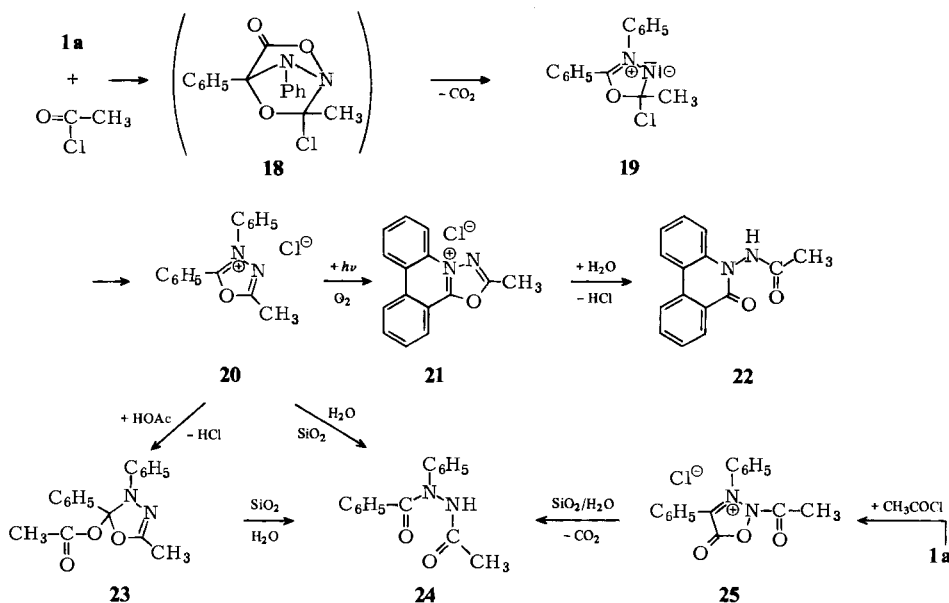
Entstanden bei der Belichtung von **1a** mit 300-nm-Strahlung in absolutem Methanol **6a** und **7**, so führte Zusatz von Borsäure-trimethylester infolge Aciditätserhöhung zur Bildung des glasigen Methanol/Nitrilimin-Addukts **14** (64 %), dessen 1H -NMR-Spektrum ein *anti/syn*-Isomere ngemisch im 82:18-Verhältnis nahelegte. Spektroskopische Daten und das Ergebnis der partiellen Hydrolyse zu Phenylhydrazin und Benzoesäure-methylester sind in Einklang mit der skizzierten Konstitution. Jüngst wurde auch eine Reihe weiterer *N*-Arylbenzohydrazonsäure-alkylester beschrieben¹⁴⁾.

Versuchen, die beim lichtinduzierten Sydnon-Zerfall früher postulierte antiaromatische 1*H*-Diazirin-Zwischenstufe vom Typ **3**⁵⁻⁹⁾ mit hochreaktiven Reagenzien abzufangen, blieb der Erfolg versagt. So führte die Belichtung von **1a** in Gegenwart von Hexafluorophosphorsäure, Perchlorsäure bzw. Bortrifluorid-etherat nicht zur Blockierung des freien Elektronenpaares an N-1 von **3** durch Salzbildung, was mit einer Aufhebung des antiaromatischen Charakters verbunden wäre; aus den rasch gebildeten schwarzen Belichtungslösungen ließen sich nur geringe Mengen **1a** zurückgewinnen. Mit Acetylchlorid gelangte man dagegen zu definierten Produkten.



Bestrahlte man eine Benzol/Methylenchlorid-Lösung aus **1a** in Gegenwart von 9.1 Vol-% Acetylchlorid mit 300-nm-Licht, so lieferte die chromatographische Trennung **15** (16 %), das Hydrazidchlorid **16** (20 %) und das Dihydotetrazin **17** (2.1 %). Mit Diphenyltetrazol **11** als Nitrilimin-Generator erhielt man bei analoger Belichtung neben **15** (16 %), **16** (11 %) und **17** (24 %) noch das Phenylhydrazin-Derivat **8a** (9 %). Letzteres ist wohl durch partielle Hydrolyse von **16** während der Aufarbeitung entstanden. Demgegenüber führte die Bestrahlung von **11** in reinem Acetylchlorid in wesentlich langsamerer Reaktion nur zur Bildung von **15** (66 %). Die dabei beobachtete Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit – der Photoumsatz betrug hier nur 10 % – geht vermutlich auf das Konto eines internen Filtereffekts durch das Lösungsmittel Acetylchlorid.

Eine zwanglose Erklärung der beobachteten Produktbildung bietet wiederum die gemeinsame Nitrilimin-Zwischenstufe **4a**. Das Hydrazidchlorid **16** resultiert aus einer Addition des in der Lösung zweifellos vorhandenen Chlorwasserstoffs an **4a**, und das Hydrazid **15** ist Ergebnis einer Acetylierung von **4a** mit nachfolgender partieller Hydrolyse im Zuge der chromatographischen Aufarbeitung. Die bekannte Kopf-Schwanz-Dimerisierung des Nitrilimins **4a** zum Dihydro-tetrazin **17**^{13, 15, 16)} erfolgt wahrscheinlich über einen durch das stark polare Medium begünstigten ionischen Mehrstufenprozeß; die synchrone $[4_s + 4_s]$ -Cycloaddition ist nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie thermisch nicht-erlaubt¹⁷⁾. Andere Autoren haben die Bildung des Dihydro-tetrazins **17** beim lichtinduzierten Zerfall von **1a** allerdings nicht beobachtet⁷⁻¹⁰⁾. Bei der Photolyse von **17** in Tetrahydrofuran¹⁸⁾, Benzol^{7, 18)} oder Dioxan¹⁰⁾ war das Hauptprodukt stets **7** neben Anilin¹⁸⁾, 1,2-Diphenyl-1,2-bis(phenylazo)ethylen¹⁸⁾, Benzilosazon⁷⁾ und dem Triazol **5**¹⁰⁾.



Einen überraschenden Verlauf nahm dagegen die Photolyse von **1a** in reinem Acetylchlorid. Schon während der Belichtung schieden sich Kristalle ab, die nach Umlösen aus Ethanol/Wasser 18 % **22** erbrachten. Die schichtchromatographische Aufarbeitung der Lösung lieferte das zu **15** isomere Phenylhydrazid **24** (43 %), identisch mit einem unabhängig bereiteten Präparat. Wie ein Dunkelvesuch lehrte, ist **24** allerdings nicht das mögliche Abfangprodukt der postulierten Diazirin-Zwischenstufe **3a**, sondern Ergebnis einer bereits bei Raumtemperatur langsam ablaufenden thermischen Reaktion; bei gleicher Aufarbeitung fiel **24** in 87proz. Ausbeute an. Ein vor der chromatographischen Aufarbeitung des Dunkelvesuchs angefallenes, sehr empfindliches, semikristallines Öl zeigte im Massenspektrum ein für **23** passendes Molekül-Ion bei $m/e = 296$ sowie die Fragment-Ionen $M^+ - 42$ und $M^+ - 84$, die zwei nachfolgende Keten-Abspaltungen aus **23** indizierten.

Ließ man **1a** in Acetylchlorid zunächst bei Raumtemperatur im Dunkeln stehen und belichtete anschließend, so kam es ebenfalls zur Abscheidung von Kristallen, die **22** (22 %) lieferten. **22** entstammt somit nicht der direkten **1a**-Photolyse, sondern ist als lichtinduziertes Folgeprodukt eines thermisch gebildeten Zwischenproduktes anzusehen. Schon die sehr gute Übereinstimmung der UV-Spektren von **22** und authentischem Phenanthridinon sowie die spektroskopischen Daten des experimentellen Teils sprachen für die skizzierte Formel **22**. Durch Behandlung des bekannten 5-Aminophenanthridiniumtosylats¹⁹⁾ mit Acetylchlorid gelang schließlich die Synthese eines mit **22** übereinstimmenden Produktes.

Die **24**-Bildung ist zwar über eine Acetylierung an N-2 des Sydmons **1a** zu **25** mit anschließender partieller Hydrolyse während des Chromatographierens formulierbar, wahrscheinlicher ist jedoch eine thermische [3 + 2]-Cycloaddition von **1a** an Acetylchlorid. Das entstandene Primäraddukt **18** verliert in üblicher Weise Kohlendioxid unter Bildung eines neuen 1,3-Dipols **19**, der sich durch Chlorid-Austritt zu **20** rearomatisiert. Eine literaturbekannte Parallele bietet die Reaktion von 4-Brom-3-phenylsydnon mit Acetanhydrid, die unter Kohlendioxid-Abspaltung 2-Methyl-4-phenyl-1,3,4-oxadiazolin-5-on lieferte²⁰⁾. Von **20** führt Photooxidation und partielle Hydrolyse über **21** zum isolierten **22**, während Addition von Essigsäure – vermutlich im Zuge der Aufarbeitung entstanden – den hydrolyseempfindlichen Halbacetalester **23** ergibt. Bei der chromatographischen Trennung spalten dann **20** und/oder **23** in das Phenylhydrazid **24**.

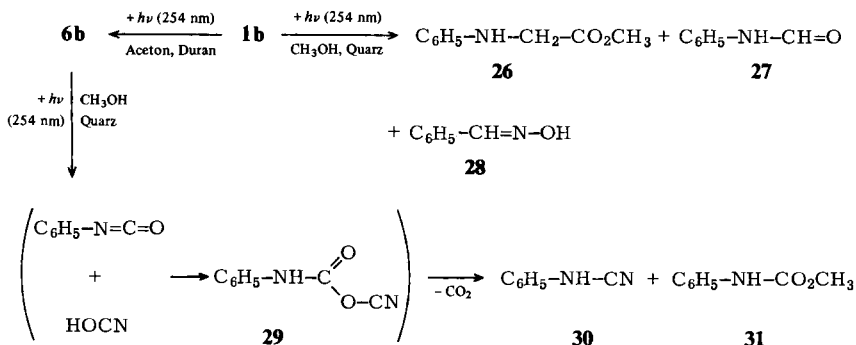
B. Photolyse der Sydnone **1b**, **c** und von **6b**

Völlig anders als **1a** verhielt sich das 3-Phenylsydnon (**1b**) bei der Photolyse in Aceton. So lieferte die Bestrahlung einer entgasten Aceton-Lösung aus **1b** in einer Duranampulle mit 254-nm-Licht in 37proz. Ausbeute das Oxadiazolinon **6b**, das schon früher bei der Photolyse von **1b** in Benzol oder Dioxan als Hauptprodukt isoliert worden war⁵⁾. **6b** stimmte mit einer aus *N*-Formyl-*N'*-phenylhydrazin und Phosgen nach Lit.²¹⁾ synthetisierten Probe überein.

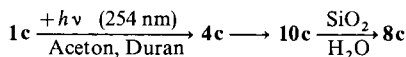
Die Frage, warum Diphenylnitrilimin (**4a**) hauptsächlich Aceton-Addition eingeht, **4b** dagegen trotz Aceton-Überschuß bevorzugt das im Zuge der Photolyse gebildete Kohlendioxid cycloaddiert, bedarf weiterer Untersuchung.

Demgegenüber führte die Bestrahlung von **1b** in absolutem Methanol mit 254-nm-Licht im Quarzgefäß zu einer außerordentlich komplexen Reaktionsmischung, in der **6b** chromatographisch nicht nachweisbar war. Nach mehrfacher Schichtchromatographie gelang es, die Verbindungen **26** (2.0 %), **27** (13 %) und **28** (2.9 %) zu isolieren und durch Vergleich der IR-Spektren mit authentischen Proben zu identifizieren. Eine Diskussion über die Bildungsweise dieser Produkte hätte wohl nur spekulativen Charakter, zumal die Stoffbilanz unbefriedigend ist. Wie ein Dunkelversuch belegte, entstammt der Glycinester **26** sicher nicht aus einer thermischen nucleophilen Ringöffnung von **1b** durch Methanol.

Einen interessanten Verlauf nahm die Bestrahlung des Oxadiazolinons **6b** in Methanol mit 254-nm-Licht; hier gelang die Isolierung des Cyanamids **30** (31 %) und des Carbanilsäureesters **31** (6 %), während **27** und **28** dünnschichtchromatographisch nicht nachweisbar waren. Offenbar erleidet **6b** eine lichtinduzierte Spaltung in Phenylisocyanat und ein zur Cyansäure tautomerisierendes Fragment. Anschließende Cyansäure-Addition an Phenylisocyanat führt zu dem gemischten Anhydrid **29**, und dessen Photodecarboxylierung ergibt die isolierte Hauptkomponente **30**. **31** ist dagegen das übliche Methanol-Addukt des Phenylisocyanats.



Diese Befunde sind deshalb bemerkenswert, weil die analoge Diphenylverbindung **6a** bei der Bestrahlung in Dioxan das 1,2,4-Triazol **5** (16 %) liefert, während **6c** unter Kohlenmonoxid-Abspaltung in Biacetyl-monophenylhydrazon (5.5 %) übergeht¹⁰⁾. Bei der Blitzthermolyse von **6a, b** kommt es dagegen unter Kohlendioxid-Eliminierung zur intermediären Bildung von Nitrilimin **4a, b**²²⁾.



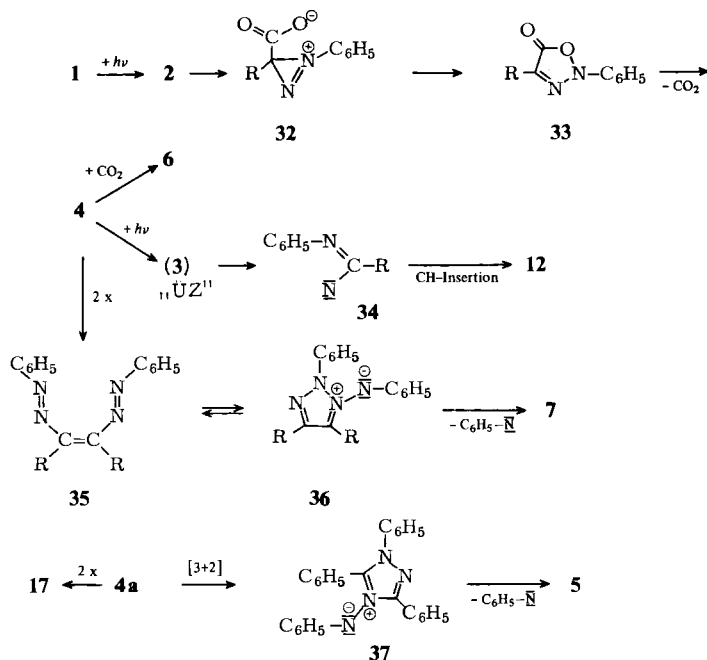
Analog **1a** führte der lichtinduzierte Zerfall (254 nm) des Sydnons **1c** in Aceton über das Nitrilimin/Aceton-Addukt **10c** zum Phenylhydrazin-Derivat **8c** (8.5 %), das mit einer auf anderem Wege bereiteten Probe übereinstimmte.

C. Diskussion der Sydnon-Photolysen

Gilt die Nitrilimin-Zwischenstufe **4** beim lichtinduzierten Zerfall der Sydnone **1** als ausreichend gesichert^{3, 5-10)}, so ist ihr Bildungsweg durchaus noch offen.

Plausibel erscheint im Primärschritt ein nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie¹⁷⁾ photochemisch und sterisch erlaubter disrotatorischer Ringschluß von **1** zum Bicyclus **2**. Da es nicht gelang, die früher postulierte 1*H*-Diazirin-Zwischenstufe **3**⁵⁻⁹⁾ bei tiefer Temperatur mit 1,3-Dienen durch [4+2]-Cycloaddition abzufangen³⁾ oder durch Salzbildung zu fassen, nehmen wir einen anderen Reaktionsverlauf an. Eine vernünftige Alternative zur Hochenergie-zwischenstufe **3** bietet die von Kato et al.²³⁾ vorgeschlagene intramolekulare Umwandlung von **2** nach **33**, die man auch über ein Zwitterion vom Typ **32** formulieren kann. Die direkte Isomerisierung von **1** nach **33** durch Substituentenverschiebung von N-3 nach N-2 wurde jüngst an ¹⁵N-markiertem **1** ausgeschlossen¹⁰⁾. Als weitere Möglichkeit sei der unter Kohlendioxid-Abspaltung verlaufende Übergang von **32** nach **4** unter Umgehung des 1,2,3-Oxadiazolinons **33** angeführt. Da es gelang, bei lichtinduzierten Reaktionen in der 1,3-Dithiolylium-4-olat-Reihe die zu **33** analogen 1,2-Dithiol-3-one zu fassen²⁴⁾, und den mesoionischen Aromaten vermutlich ein gemeinsames photochemisches Verhalten zugrunde liegen dürfte, bevorzugen wir den Weg über **2**, (**32**), **33** nach **4**. Oxadiazolinone vom Typ **33** sind allerdings nicht bekannt²⁵⁾.

Das bei der **1a**-Photolyse in wenigen Fällen und in sehr geringen Mengen isolierte Phenylbenzimidazol **12** ist als intramolekulares CH-Insertionsprodukt des Azomethin-nitrens **34** wohl bekannt^{26, 27)}. Die Bildung von **34** läßt sich durch eine photochemisch erlaubte Isomerisierung des Nitrilimins **4a** über das Diazirin **3a**, das möglicherweise nur als Übergangszustand auf der Reaktionskoordinate fungiert, verstehen. Infolge der sicherlich sehr kleinen Stationärkonzentration an **4a** wäre **12** auch nur in sehr kleiner Ausbeute zu erwarten.



Da beim lichtinduzierten Zerfall von **1a** das 1,2,4-Triazol **5** sowohl in Gegenwart von Benzonitril als auch in reinem Aceton und anderen Lösungsmitteln nur in 1,6- bis 2,5prozentiger Ausbeute anfällt, andererseits bei der thermischen Generierung des Nitrilimins **4a** aus **11** in Benzonitril bei 150–160°C **5** zu 64% gebildet wird¹¹⁾, scheint die Aktivierungsschwelle für die [3+2]-Cycloaddition von **4a** an Benzonitril bei Raumtemperatur noch nicht überwindbar zu sein. Für die **5**-Bildung bei Raumtemperatur ist deshalb eine andere Reaktion von **4a** verantwortlich zu machen.

Offenbar existieren für Nitrilimine in Abwesenheit von Dipolarophilen drei verschiedene Wege der Weiterreaktion. Bei höherer Temperatur¹¹⁾ oder in stark polaren aprotischen Solventien, wie die **1a**- und **11**-Photolyse in Acetylchlorid/Benzol gezeigt hat, beobachtet man die Bildung des Dihydrotetrazins **17** als Ergebnis einer wahrscheinlich ionisch ablaufenden Kopf-Schwanz-Dimerisierung von **4a**. Bei Raumtemperatur ist dagegen die CC-Verknüpfung von zwei Molekülen **4a** zu **35**, die kürzlich im Sinne einer Singulett-Carben-Dimerisierung interpretiert wurde¹⁰⁾, offensichtlich bevorzugt. Bei thermischer²⁸⁾ oder photochemischer Anregung²⁹⁾ erleidet **35** Ringschluß zu **36**; letzteres spaltet in Phenylnitren und das 1,2,3-Triazol **7**. Ausgehend von **35** ließ sich auch **36** durch [3+2]-Cycloaddition abfangen²⁸⁾. Eine ausführliche Diskussion über die **7**-Bildung bietet Lit.¹⁰⁾.

Eine weitere, allerdings in untergeordnetem Maße ablaufende Reaktion der Nitrilimine bei Raumtemperatur bietet möglicherweise die unter maximalem Gewinn an σ -Bindungsenergie erfolgende thermische [3+2]-Cycloaddition zweier Moleküle **4a** zum Addukt **37**, dessen Phenylnitren-Abspaltung die Bildung des isolierten 1,2,4-Triazols **5** zwanglos erklärt. **5** wurde neben **7** auch bei der Photolyse des Tetrazols **11** in Dioxan im 1:19-Verhältnis beobachtet¹⁰⁾.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise durch den *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Für die Aufnahme der IR-, UV- und Massenspektren sowie für die Ausführung der Elementaranalysen danken wir den Herren *H. Huber, R. Seidel, H. Schulz* und Frau *M. Schwarz*, Universität München.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrograph 125; UV-Spektren: Zeiss-Spektrophotometer RPQ 20A; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian A-60-Gerät; Massenspektren (70 eV): AEI MS 902-Gerät. Präp. DC-Platten: 2 mm Kieselgel PF₂₅₄₊₃₆₆, Merck; wenn nicht anders angegeben, diente als Fließmittel Benzol/5% Essigester. Schmp. unkorrigiert.

Wenn nicht anders angegeben, erfolgten die Bestrahlungsversuche im Reyonet-Reaktor RPR-208 entweder mit $8 \times \text{RUL-3000-Å}$ - (300 nm) oder $8 \times \text{RUL-2537-Å}$ -Lampen (254 nm) unter Verwendung eines Quarzrohres mit wassergekühltem Kühlfinger unter Reinstickstoff. Bei Einsatz des Normag-Fallfilm-Photoreaktors mit Zwangsumwälzung bestrahlte man bei 17°C oder -40°C intern mit einem Hanovia-450-W-Quecksilber-Mitteldruckbrenner (Duran-Filter) unter Reinstickstoff, wobei das Gesamtvolumen der Reaktionslösung bei 17°C 250 ml betrug, bei Tieftemp.-Versuch unter Berücksichtigung der Volumenkontraktion während des Abkühlens 290 ml. In beiden Fällen erzielte man so gleiche Flüssigkeitsspiegelmassen im Lampenschacht. Das blaue Licht ($\lambda \approx 400 \text{ nm}$) isolierte man mit einer Kupfer(II)-tetrammin-sulfat-Filterlösung³⁰⁾ (Schichtdicke 1.6 cm) aus dem Emissionsspektrum des Hanovia-450-W-Quecksilber-Mitteldruckbrenners.

Bestrahlungen von Diphenylsydnon (1a)³¹⁾

1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol (**5**), 3,5-Diphenyl- Δ^4 -1,3,4-oxadiazolin-2-on (**6a**), 2,4,5-Triphenyl-2-H-1,2,3-triazol (**7**) und *N*-Benzoyl-*N'*-phenylhydrazin (**8a**)

a) *In Gegenwart von Benzonitril*: Die Mischung aus 1.00 g (4.20 mmol) **1a**³¹⁾, 10.0 g (97.1 mmol) dest. Benzonitril und 20 ml Methylenchlorid bestrahlte (300 nm) man 39 h, engte i. Vak. ein und destillierte den Rückstand bei 100–220°C (Bad)/0.002 Torr. Das braune Destillat (0.632 g) trennte man auf vier DC-Platten vor und unterwarf die beiden Hauptzonen einer erneuten DC-Trennung mit Benzol. Neben 62.0 mg **1a** erhielt man 12 Zonen, aus denen man vier Reinverbindungen isolierte. **5** fiel als gelb-braunes Öl an, das aus Methanol (Klärung mit A-Kohle) 9.6 mg (1.6%) beigefarbene Nadeln mit Schmp. 99–102°C (Lit.¹¹⁾ 104–105°C) lieferte, übereinstimmend mit authent. Material¹¹⁾ (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). – Nach Mikrodestillation eines weiteren Eluatrückstands bei 160–180°C (Bad)/0.001 Torr erhielt man 34.2 mg (3.7%) blaßgelbes, zu Nadeln erstarrendes **6a** mit Schmp. 110–111°C (aus Ethanol; Lit.²¹⁾ 113–114°C), übereinstimmend mit einem aus **8a** und Phosgen nach Lit.²¹⁾ unabhängig bereiteten Präparat (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). – **7** (29.0 mg; 5.0%) kristallisierte aus Ethanol in farblosen Blättchen mit Schmp. 120–121°C, übereinstimmend mit einem aus Benziloxim-phenylhydrazon nach Lit.³²⁾ synthetisierten Material (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). – Aus Benzol/Petrolether erhielt man schließlich 16.5 mg (2.0%) **8a**, farblose Nadeln mit Schmp. 166.5–168°C, übereinstimmend mit dem Produkt der unabhängigen Synthese³³⁾ (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

b) *In Aceton*: Einen entgasten und im Duranrohr abgeschmolzenen Ansatz aus 0.500 g (2.10 mmol) **1a**³¹⁾ in 50 ml absol. Aceton belichtete man 24 h (Hanovia 450 W, Duran-Filter), engte 20.0 ml der orangebraunen, hellblau fluoreszierenden Lösung i. Vak. ein, nahm in Kohlenstofftetrachlorid auf und rotierte das Lösungsmittel i. Vak. scharf ab. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte der Rückstand unter anderem bei $\tau = 8.33$ ein Methyl-Singulett, das wir dem Aceton-Diphenylnitrilimin-Cycloaddukt **10a** zuordnen. Den Eindampfrückstand der restlichen Lösung trennte man durch präp. DC in 17.0 mg **1a**, 4.4 mg (2.5%) **5** mit Schmp. 99–101°C (aus Ethanol), 2.6 mg (0.9%) **6a** mit Schmp. 108–110°C (aus Methanol), 14.0 mg (7.9%) **7** mit Schmp. 119.5–120°C (aus Methanol) und 72.0 mg (29%) **8a** mit Schmp. 167.5–168.5°C, übereinstimmend mit obigen Produkten (IR-Vergleich).

c) Nach Bestrahlung eines analogen Ansatzes b) durch ein Aceton-Filter (Schichtdicke 1.6 cm) bot das ^1H -NMR-Spektrum des Eindampfrückstands ebenfalls ein Singulett bei $\tau = 8.33$, und die präp. DC-Trennung erbrachte **7** (9 %) und **8a** (24 %).

d) In Methylenchlorid bei 17°C : Die Lösung aus 1.00 g (4.20 mmol) **1a**³¹⁾ in 250 ml Methylenchlorid belichtete man 25 min im Normag-Reaktor, engte i. Vak. ein und isolierte nach präp. DC-Trennung (neun Platten) 0.137 g **1a** und 0.176 g (33 %) **7**, farblose Blättchen mit Schmp. $120.5 - 121.5^\circ\text{C}$ (aus Methanol). Photoumsatz: 86 %.

e) In Methylenchlorid bei -40°C : Analog d) bestrahlte man 1.00 g (4.20 mmol) **1a**³¹⁾ in 290 ml Methylenchlorid und trennte den Eindampfrückstand durch DC in 0.516 g **1a**, 69.0 mg (23 %) **7** mit Schmp. $117.5 - 120^\circ\text{C}$ und 5.8 mg (1.9 %) **5** mit Schmp. $102.5 - 103.5^\circ\text{C}$ (aus Methanol). Photoumsatz: 48 %.

f) In Methanol mit 300-nm-Licht: 0.403 g (1.69 mmol) **1a**³¹⁾ und 50 ml absol. Methanol wurden 17 h bestrahlt, i. Vak. eingengt und ^1H -NMR-spektroskopisch gesichtet: kein Methylsignal. DC-Trennung erbrachte aus Methanol 40.3 mg (16 %) **7** mit Schmp. $120.5 - 121^\circ\text{C}$ und 9.9 mg (2.5 %) **6a** mit Schmp. $109 - 109.5^\circ\text{C}$ (aus Ethanol).

g) In Methanol mit 254-nm-Licht: 0.500 g (2.10 mmol) **1a**³¹⁾, 70 ml absol. Methanol; 26 h bestrahlt. DC lieferte 68.5 mg (22 %) **7** und 6.0 mg (1.9 %) **5** mit Schmp. $102 - 103^\circ\text{C}$ (aus Methanol).

h) In Gegenwart von Michlers Keton: Die entgaste und unter Hochvak. eingeschmolzene Lösung aus 1.00 g (4.20 mmol) **1a**³¹⁾, 0.108 g (0.40 mmol) Michlers Keton, 100 ml absol. Methanol und 30 ml Methylenchlorid bestrahlte man 35 h mit blauem Licht ($\lambda \approx 400\text{ nm}$) und unterwarf den Eindampfrückstand einer präp. DC: 0.116 g (19 %) **7** mit Schmp. $119 - 120^\circ\text{C}$ aus oberer Zone. Weitere definierte Produkte wurden nicht gefunden.

i) Bestrahlungen von je 1.00 g **1a**³¹⁾ in 20 ml Methylenchlorid unter Zusatz von 1.50 ml Hexafluorophosphorsäure-etherat oder in Gegenwart einer Mischung aus 0.60 ml 70proz. Perchlorsäure und 1.5 ml Acetanhydrid lieferten schwarzgrüne Lösungen, aus denen man nur geringe Mengen **1a** gewann. Aus einem Ansatz mit 3.0 ml Bortrifluorid-etherat in 100 ml Benzol konnte ebenfalls kein definiertes Produkt erhalten werden.

j) Parallelversuche: Nach 15 h Belichtung (300 nm) von **5** in Methylenchlorid trat keine Photo-reaktion ein. Auch **7** wurde nach 24stdg. Bestrahlung (254 nm) in Aceton unverändert zurückgewonnen; durch DC-Analyse war keine andere Verbindung nachweisbar.

5: IR (KBr): 3055 (CH), 1590, 1512 (C=C), 784, 767, 733, 723, 690 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1492, 1476, 1439, 1349, 988 cm^{-1} . — **6a**: IR (KBr): 3060 (CH), 1776 (C=O), 1623, 1593, 1575 (C=C), 1372, 1352 (C—O), 753, 734, 682 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1502, 1492, 1460, 1450, 1142, 1068, 945 cm^{-1} . — **7**: IR (KBr): 3050 (CH), 1598, 1576 (C=C), 776, 756, 740, 700, 692 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1494, 1442, 1267, 974 cm^{-1} . — **8a**: IR (KBr): 3315, 3260 (NH), 3045 (CH), 1638 (C=O), 1600, 1576 (C=C), 1520 (Amid II), 1250 (Amid III), 745, 710 (C_6H_5 -Wagging), 684 cm^{-1} (N—H-Deformation).

5-(4-Chlorphenyl)-1,3-diphenyl-1,2,4-triazol (**9**), **6a** und **7**: 1.00 g (4.20 mmol) **1a**³¹⁾, 10.0 g (72.7 mmol) 4-Chlorbenzonitril, 20 ml Methylenchlorid; 23 h belichtet (300 nm). Nach Absublimieren des Nitrils (Bad bis $150^\circ\text{C}/0.001\text{ Torr}$) destillierten bei $160 - 250^\circ\text{C}$ (Bad)/0.005 Torr 0.712 g braunes, semikristallines Öl, das durch präp. DC in 0.242 g **1a** und drei weitere Produkte aufgetrennt wurde. Die zweite Hauptzone erbrachte aus Ethanol 43.3 mg (4.1 %) **9**, farblose Nadeln mit Schmp. $138 - 138.5^\circ\text{C}$, übereinstimmend mit einem aus 2,5-Diphenyl-2H-tetrazol (**11**) nach Lit.¹¹⁾ hergestellten Präparat (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). Hochvak.-Destillation des Elutionsrückstands einer weiteren Zone lieferte bei $160 - 180^\circ\text{C}$ (Bad)/0.001 Torr 39.7 mg blaßgelbes Öl, das aus Ethanol 13.1 mg (1.7 %) **6a** mit Schmp. $108 - 109^\circ\text{C}$ lieferte. **7** (30.5 mg, 6.4 %) kristallisierte aus der ethanolschen Lösung des Roheluatrückstands mit Schmp. $120 - 120.5^\circ\text{C}$.

9: IR (KBr): 3060, 3040 (CH), 1600, 1593, 1571 (C=C), 830 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 770, 748, 710, 699, 688 (C₆H₅-Wagging), 732 cm⁻¹ (CCl); starke Banden bei 1498, 1477, 1445, 1353, 1097, 1013, 992 cm⁻¹.

2-Phenylbenzimidazol (12) und 7: 1.00 g (4.20 mmol) **1a**³¹⁾ und 390 ml absol. Toluol bestrahlte man 30 min bei Raumtemp. im Normag-Reaktor, engte i. Vak. ein und unterwarf den dunklen Rückstand einer präp. DC. Neben 0.120 g **1a** und 0.161 g (29 %) **7**, Schmp. 120–121.5°C (aus Methanol), isolierte man aus einer unmittelbar über der Startlinie liegenden Zone 6.0 mg (0.8 %) **12**, farblose Nadeln mit Schmp. 295–296°C (aus Benzol; Lit.³⁴⁾ 294°C), übereinstimmend mit einer authent. Probe³⁾ (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

N'-Acetyl-N'-phenylbenzohydrazid (15): 1.00 g (4.20 mmol) **1a**³¹⁾, 35 ml absol. Essigsäure; 21 h bestrahlt (300 nm). Präp. DC-Trennung des Eindampfrückstands ergab 0.128 g **1a** und 0.930 g (100 %) **15** als zähes, braunstichiges, nichtkristallisierendes Öl, übereinstimmend mit einem aus Acetylchlorid und **8a** bereiteten Präparat³⁵⁾ (IR-, ¹H-NMR-Vergleich).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.93 (breites s, CH₃), 3.00–2.47 (m, 8 arom. H), 2.32–2.04 (m, 2 arom. H), 0.43 (breites s, NH).

N-Phenylbenzohydrazonsäure-methylester (14): 0.811 g (3.41 mmol) **1a**³¹⁾, 5.0 ml (45 mmol) Borsäure-trimethylester, 125 ml absol. Methanol; 42 h bestrahlt (300 nm). Hochvak.-Destillation des Eindampfrückstands bei 120–150°C (Bad)/0.001 Torr lieferte 0.491 g (64 %) tiefgelbes, nicht kristallisierendes Öl, das man zur Analyse noch dreimal bei 125–130°C (Bad)/0.001 Torr redestillierte. An der Luft erlitt **14** rasche Verfärbung.

Bei chromatographischer Trennung des Eindampfrückstands nahm die Ausbeute an **14** stark ab, und gleichzeitig wurde Benzoessäure-methylester gefunden. Ein Dunkelfersuch (gleicher Ansatz) erbrachte nach 65 h nur unverändertes **1a**.

IR (Film): 3350 (NH), 3050, 3020, 2970, 2940, 2840 (CH), 1600 (C=N), 1500, 1490 (C=C), 1244, 1130 (CO), 768, 747, 690 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); starke Banden bei 1430, 1330, 1290, 1068 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.40, 6.12 (2 s, OCH₃, Verhältnis 4.6:1, vermutlich *anti*- und *syn*-**14**), 3.33–2.17 (m, 2 C₆H₅), 2.03 (breites s, NH). – MS: *m/e* = 226 (17%, M⁺), 194 (20), 105 (41), 91 (100), 77 (83).

C₁₄H₁₄N₂O (226.3) Ber. C 74.31 H 6.24 N 12.38 Gef. C 74.15 H 6.20 N 11.86

Partielle Hydrolyse von 14: 80.0 mg (0.35 mmol) **14** in 1.0 ml Methanol versetzte man mit einigen Tropfen Wasser, dann mit 0.25 ml 2N HCl und bis zur klaren Lösung mit weiterem Methanol. Nach 6 h bei Raumtemp. verdünnte man mit Wasser und arbeitete über die Methylenchloridphase auf. Vak.-Destillation des Rückstands erbrachte bei 85°C (Bad)/12 Torr 24.0 mg (50 %) Benzoessäure-methylester, nach IR-Spektrum übereinstimmend mit einer authent. Probe.

Bestrahlungen von **1a** bzw. **11** in Gegenwart von Acetylchlorid

N-Phenylbenzohydrazid-chlorid (16), 1,4-Dihydro-1,3,4,6-tetraphenyl-1,2,4,5-tetrazin (17), 5-Acetyl-amino-6(5H)-phenanthridinon (22) und N'-Acetyl-N-phenylbenzohydrazid (24)

a) **1a** in Acetylchlorid/Benzol: 1.00 g (4.20 mmol) **1a**³¹⁾, 10.0 ml dest. Acetylchlorid, 90 ml absol. Benzol und 10 ml Methylenchlorid belichtete (300 nm) man 47 h, engte die schmutzig grüne Reaktionslösung i. Vak. ein und trennte den Rückstand durch präp. DC mit Benzol/25 % Essigester. Aus zwei mittleren Banden erhaltene gelbe Öle färbten sich rasch dunkelgrün und verharzten. Die untere Zone enthielt 0.168 g (16 %) **15** als hochviskoses Öl, übereinstimmend mit dem oben isolierten Material (IR-Vergleich). Die obere Bande lieferte aus Benzol/Petrolether insgesamt 0.198 g (20 %) **16** mit Schmp. 128.5–129.5°C, übereinstimmend mit einem unabhängig bereiteten Präparat³⁶⁾ (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). Eine tiefgelbe Zone erbrachte aus Benzol/Methanol 17.0 mg (2.1 %) **17**, orangefarbene Nadeln mit Schmp. 205–207°C (Lit.¹⁶⁾ 205–207°C).

b) **11** in *Acetylchlorid/Benzol*: 0.700 g (3.15 mmol) 2,5-Diphenyl-2*H*-tetrazol (**11**)¹³⁾, 7.50 ml dest. Acetylchlorid, 67.5 ml absol. Benzol und 7.50 ml Methylenchlorid bestrahlte (300 nm) man 32 h und arbeitete die dunkelgrüne Lösung wie im vorstehenden Versuch auf. Auch hier erhielt man neben schnell verharzenden Ölen die Produkte **15** (16 %), **16** (11 %) und **17** (24 %). Außerdem ließen sich 60.0 mg (9 %) **8a**, farblose Nadeln mit Schmp. 167.5–168.5°C (aus Methylenchlorid), gewinnen.

c) **11** in *Acetylchlorid*: 1.00 g (4.51 mmol) **11**¹³⁾ belichtete (300 nm) man 22.5 h in 30 ml dest. Acetylchlorid und engte i. Vak. ein. Direkte Kristallisation aus Methanol und DC-Trennung des Mutterlaugenrückstands erbrachte 0.896 g (90 %) unverändertes **11** und 79.0 mg (66 %, bezogen auf umgesetztes **11**) **15**, farbloses Glas.

d) **1a** in *Acetylchlorid (300-nm-Photolyse)*: Während 62stdg. Bestrahlung von 1.00 g (4.20 nmol) **1a**³¹⁾ in 30 ml dest. Acetylchlorid schied sich ein ockergelber, kristalliner Belag ab, der nach Umlösen aus Ethanol/wenig Wasser 0.185 g (18 %) **22**, farblose Nadeln mit Schmp. 208–209°C, lieferte. Die i. Vak. eingeeengte Belichtungs-lösung erbrachte nach DC-Reinigung aus der einzigen starken Zone 0.461 g (43 %) **24** mit Schmp. 152–153°C (aus Benzol/Petrolether), übereinstimmend mit einem unabhängig bereiteten Präparat³⁷⁾ (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

e) **1a** in *Acetylchlorid (Dunkelversuch)*: Die Lösung aus 0.250 g (1.05 mmol) **1a**³¹⁾ und 7.50 ml dest. Acetylchlorid ließ man 6 d bei Raumtemp. im Dunkeln stehen, engte i. Vak. ein und arbeitete über DC auf. Neben 74.0 mg **1a** erhielt man als einziges Produkt 0.164 g (87 %) **24** mit Schmp. 152.5–154°C.

Bei einem zweiten Versuch zog man nach 62 h das Acetylchlorid i. Vak. ab, versetzte den harzigen Rückstand zweimal mit je 5.0 ml absol. Tetrahydrofuran, rührte gut durch und rotierte das Lösungsmittel i. Vak. wieder ab. Jedesmal fielen dabei farblose Kristalle, vermutlich von **23**, aus, die beim Versuch des Absaugens sowie während des Abziehens des Solvens wieder zu einem zähen Öl zerflossen. Ein von der Kristallsuspension aufgenommenes Massenspektrum zeigte folgende Daten: $m/e = 296$ (5 %, M^+), 254 (5, $M^+ - C_2H_2O$), 212 (4, $254^+ - C_2H_2O$), 128 (5), 105 (100, $C_6H_5CO^+$, $C_6H_5N_2^+$), 77 (39).

f) *Belichtung des Dunkelversuchs*: 1.00 g (4.20 mmol) **1a**³¹⁾ ließ man in 30 ml dest. Acetylchlorid 7 d im Dunkeln bei Raumtemp. stehen und bestrahlte (300 nm) anschließend 62 h. Auch hier bildeten sich 0.234 g (22 %) **22** als Kristallniederschlag.

17: IR (KBr): 3060, 3030 (CH), 1596, 1580, 1490 (C=C), 1562 (C=N), 770, 767, 760, 756, 702, 693 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$C_{26}H_{20}N_4$ (388.5) Ber. C 80.39 H 5.19 N 14.42 Gef. C 80.58 H 5.19 N 14.45
Molmasse 388 (MS)

22: 3250 (NH), 3070, 3010, 2930 (CH), 1690, 1660 (C=O), 1608, 1590 (C=C), 1316 (CN), 745, 721 cm^{-1} (*o*-disubst. C_6H_4 -Wagging). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 232 (4.63), 239 (4.64), 251 (4.13), 260 (4.20), 273 (sh, 3.93), 303 (sh, 3.73), 321 (3.87), 334 nm (3.80); 6(5*H*)-Phenanthridinon (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 231 (4.47), 236 (4.41), 251 (4.13), 259.5 (4.21), 272 (3.99), 308 (3.81), 321 (3.94), 336 nm (3.86). – 1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): $\tau = 7.82$ (s, CH_3), 6.68 (s, NH), 2.85–1.33 (m, 8 arom. H). – MS: $m/e = 252$ (38 %, M^+), 210 (100), 152 (14).

$C_{15}H_{12}N_2O_2$ (252.3) Ber. C 71.42 H 4.80 N 11.11 Gef. C 71.54 H 4.74 N 10.87

24: IR (KBr): 3300, 3235 (NH), 3060, 3020, 2930 (CH), 1680, 1677 (C=O), 1598, 1580 (C=C), 1348, 1310 (Amid III), 755, 720, 692 (C_6H_5 -Wagging), 700 (Amid IV?).

Unabhängige Synthese von 22: 0.100 g (0.273 mmol) 5-Aminophenanthridinium-tosylat¹⁹⁾ kochte man mit 3.0 ml Acetylchlorid 1 h unter Rückfluß (Kristallabscheidung), engte i. Vak. ein, löste den Rückstand in 5.0 ml 2*N* NaOH, filtrierte von Ungelöstem ab und säuerte das Filtrat mit 2*N* HCl bis pH 4 an. Der abgeschiedene flockige Niederschlag erbrachte aus Ethanol 31.0 mg

(45 %) farblose Nadeln mit Schmp. 207 – 208.5°C, übereinstimmend mit obigem Produkt (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

Kohlendioxid-Addition an 4a: Unter Durchleiten von über P₂O₅ getrocknetem Kohlendioxid bestrahlte man 1.00 g (4.51 mmol) **11** in 250 ml Methylenchlorid 40 min im Normag-Reaktor bei Raumtemp., wobei sich die Lösung rasch nach Rotbraun verfärbte. Der Eindampfrückstand lieferte aus Methanol 0.524 g unverändertes **11**. Den Mutterlaugenrückstand trennte man durch DC mit Benzol in zwei Zonen. Die obere Zone ergab aus Methanol 73.0 mg (29 %) **7** mit Schmp. 120 – 121.5°C, die untere ein Gemisch aus **6a** und **11**, das einer erneuten DC-Trennung mit Benzol/60 % Petrolether unterworfen wurde. Neben weiteren 96.0 mg **11** erhielt man 5.0 mg (1.2 %) **6a** mit Schmp. 109 – 110.5°C, übereinstimmend mit oben isoliertem Material (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

Bestrahlungen von **1b** und **6b**

3-Phenyl- Δ^4 -1,3,4-oxadiazolin-2-on (**6b**), *N*-Phenylglycin-methylester (**26**), Formanilid (**27**) und Benzaldoxim (**28**)

a) **1b** in Aceton: Die entgaste und unter Hochvak. abgeschmolzene Lösung aus 1.00 g (6.17 mmol) 3-Phenylsydnon (**1b**)³⁸⁾ und 100 ml Aceton belichtete (254 nm, Duranampulle) man 25 h bei Raumtemp., engte den orangefarbenen Ansatz i. Vak. ein und erhielt aus Ethanol 0.170 g **1b**. DC-Trennung des Mutterlaugenrückstands erbrachte aus der unteren Zone weitere 88.0 mg **1b**, und die starke obere Bande lieferte aus Ethanol (Klärung mit Aktivkohle) 0.275 g (37 %) **6b**, farblose Blättchen mit Schmp. 71.5 – 72°C, übereinstimmend mit einem unabhängig aus *N*-Formyl-*N'*-phenylhydrazin und Phosgen synthetisierten Material²¹⁾.

b) **1b** in Methanol: 1.00 g (6.17 mmol) **1b**³⁸⁾ und 100 ml absol. Methanol bestrahlte (254 nm, Quarzrohr) man 28 h, wobei eine sehr komplexe Reaktionsmischung entstand, die jedoch kein **6b** enthielt (DC). Nach DC-Trennung eluierte man nur die drei Hauptzonen, unterwarf das aus der oberen Zone erhaltene rotbraune Öl einer Hochvak.-Destillation bei 120°C (Bad)/0.001 Torr und reinigte erneut durch DC. Man erhielt 19.5 mg (2.0 %) öliges **26** mit Sdp. 65 – 75°C (Bad)/0.002 Torr, übereinstimmend mit einer unabhängig bereiteten Probe³⁹⁾. – Die unterste Zone erbrachte nach Hochvak.-Destillation bei 85 – 90°C (Bad)/0.002 Torr 97.5 mg (13 %) kristallin erstarrendes **27** mit Schmp. 38 – 42°C (Lit.⁴⁰⁾ 46°C), übereinstimmend mit authent. Material⁴⁰⁾ (IR-Vergleich). Die mittlere Bande lieferte 22.0 mg (2.9 %) **28**, nach IR-Spektrum übereinstimmend mit einer unabhängig bereiteten Probe⁴¹⁾.

c) **Dunkelversuch:** Nach 28stdg. Aufbewahren einer Lösung aus **1b**³⁸⁾ in absol. Methanol bei Raumtemp. im Dunkeln wurde 99 % unverändertes **1b** zurückgewonnen. – 4stdg. Rückflußkochen von 0.500 g **1b** in 20 ml absol. Methanol unter Lichtausschluß lieferte nach DC-Trennung nur noch 29 % **1b**; der Methylester **26** war allerdings nicht im Gemisch der Zersetzungsprodukte nachweisbar (DC).

d) **6b** in Methanol: 0.500 g **6b** in 50 ml absol. Methanol belichtete man wie unter b) 23 h und sichtete DC-analytisch: **27** und **28** waren nicht nachweisbar. Präp. DC mit Benzol/10 % Essigester lieferte 0.112 g (31 %) *N*-Phenylcyanamid (**30**), farblose Blättchen mit Schmp. 38 – 39°C (aus Wasser), übereinstimmend mit unabhängig synthetisiertem Material⁴²⁾ (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). Eine zweite Hauptzone erbrachte nach Hochvak.-Destillation bei 65 – 75°C (Bad)/0.002 Torr 27.0 mg (6 %) Carbanilsäure-methylester (**31**) als farbloses Öl, übereinstimmend mit einer authent. Probe (IR- und MS-Vergleich).

26: IR (CCl₄): 3410 (NH), 3050, 3020, 2950, 2910, 2820 (CH), 1750 (C=O), 1605, 1585, 1500 (C=C), 1210 cm⁻¹ (CO).

27: IR (CCl₄): 3430 (NH), 3080, 3050, 3030, 2870 (CH), 1695 (C=O), 1605, 1505 (C=C), 1300 cm⁻¹ (Amid III). — MS: *m/e* = 121.

28: IR (CCl₄): 3600–2700 (OH), 3080, 3065, 3030, 2950, 2910 (CH), 1600, 1575 cm⁻¹ (C=C); starke Banden bei 1260, 1210, 968, 946 cm⁻¹.

Bestrahlung von 1c (N-Acetyl-N'-phenylhydrazin (8c)): Die entgaste Lösung aus 1.00 g (5.68 mmol) 4-Methyl-3-phenylsydnon (**1c**)⁴³⁾ in 100 ml Aceton bestrahlte (254 nm, Duranampulle) man 49 h bei Raumtemp. und trennte den Eindampfdruckstand durch DC mit Benzol/10 % Essigester in 0.128 g **1c** (aus oberer Zone) und 63.0 mg (8.5 %) **8c**, hellbeige Nadeln mit Schmp. 128–129.5°C (aus Benzol/Ethanol), übereinstimmend mit einer unabhängig bereiteten Probe³³⁾ (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). — IR (KBr): 3285, 3230 (NH), 3025, 2930, 2850 (CH), 1665, 1640 (C=O), 1602, 1543 (C=C), 752, 690 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

Literatur

- ¹⁾ Auszug aus der Dissertation F. Reiter, Univ. München 1977.
- ²⁾ H. Gotthardt und F. Reiter, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 63, und dort zitierte Literatur.
- ³⁾ H. Gotthardt und F. Reiter, Chem. Ber. **112**, 1206 (1979).
- ⁴⁾ H. Gotthardt und F. Reiter, Chem. Ber. **112**, 1193 (1979), und dort zitierte Literatur.
- ⁵⁾ C. H. Krauch, J. Kuhls und H.-J. Piek, Tetrahedron Lett. **1966**, 4033.
- ⁶⁾ H. Gotthardt und F. Reiter, Tetrahedron Lett. **1971**, 2749.
- ⁷⁾ C. S. Angadiyavar und M. V. George, J. Org. Chem. **36**, 1589 (1971).
- ⁸⁾ M. Märky, H.-J. Hansen und H. Schmidt, Helv. Chim. Acta **54**, 1275 (1971).
- ⁹⁾ Y. Huseya, A. Chinone und M. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 1667 (1971); **45**, 3202 (1972).
- ¹⁰⁾ M. Märky, H. Meier, A. Wunderli, H. Heimgartner, H. Schmid und H.-J. Hansen, Helv. Chim. Acta **61**, 1477 (1978).
- ¹¹⁾ R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knapfner und R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **653**, 105 (1962).
- ¹²⁾ F. D. Chattaway und A. J. Walker, J. Chem. Soc. **127**, 975, 1687 (1925).
- ¹³⁾ R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel, Chem. Ber. **94**, 2503 (1961).
- ¹⁴⁾ J. B. Aylward und F. L. Scott, J. Chem. Soc. C **1970**, 968.
- ¹⁵⁾ R. Huisgen, E. Aufderhaar und G. Wallbillich, Chem. Ber. **98**, 1476 (1965).
- ¹⁶⁾ R. Huisgen, K. Adelsberger, E. Aufderhaar, H. Knapfner und G. Wallbillich, Monatsh. Chem. **98**, 1618 (1967).
- ¹⁷⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).
- ¹⁸⁾ R. Scheiner und J. F. Dinda, Tetrahedron **26**, 2619 (1970).
- ¹⁹⁾ Y. Tamura, Y. Miki, Y. Nishikawa und M. Ikeda, J. Heterocycl. Chem. **13**, 317 (1976).
- ²⁰⁾ F. Stansfield, J. Chem. Soc. **1958**, 4781.
- ²¹⁾ M. Freud und B. B. Goldsmith, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 2456 (1888).
- ²²⁾ W. Reichen, Helv. Chim. Acta **59**, 1636 (1976).
- ²³⁾ H. Kato, T. Shiba, E. Kitajima, T. Kiyosawa, F. Yamada und T. Nishiyama, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 863.
- ²⁴⁾ C. M. Weissbuh, Dissertation, Univ. München 1977.
- ²⁵⁾ L. C. Behr, in A. Weissberger, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. 17, S. 235, Interscience Publ., New York 1962; J. H. Boyer, in R. C. Elderfield, Heterocyclic Compounds, Bd. 7, S. 462, J. Wiley & Sons, New York 1961.
- ²⁶⁾ J. Sauer und K. K. Mayer, Tetrahedron Lett. **1968**, 325.
- ²⁷⁾ J. H. Boyer und P. J. A. Frints, J. Heterocycl. Chem. **7**, 59 (1970).
- ²⁸⁾ C. S. Angadiyavar, K. B. Sukumaran und M. V. George, Tetrahedron Lett. **1971**, 633.
- ²⁹⁾ C. Wintner, Tetrahedron Lett. **1970**, 2275.
- ³⁰⁾ H. Gotthardt und S. Nieberl, Chem. Ber. **109**, 2871 (1976).
- ³¹⁾ W. Baker, W. D. Ollis und V. D. Poole, J. Chem. Soc. **1949**, 307; **1950**, 1542.
- ³²⁾ K. v. Auwers und M. Siegfeld, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 788 (1893).
- ³³⁾ E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **190**, 67 (1878).

- ³⁴⁾ C. Gastaldi und F. Cherchi, Gazz. Chim. Ital. **43** I, 299 (1913).
³⁵⁾ W. A. F. Gladstone, J. Chem. Soc. C **1969**, 1571.
³⁶⁾ R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer, Tetrahedron **17**, 3 (1962).
³⁷⁾ A. Michaelis und F. Schmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1713 (1887).
³⁸⁾ C. J. Thoman und D. J. Voaden, Org. Synth., Coll. Vol V, 962 (1973).
³⁹⁾ P. J. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **8**, 1152 (1875).
⁴⁰⁾ G. Tobias, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 2443 (1882).
⁴¹⁾ E. Beckmann, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 7/1, S. 472, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1954.
⁴²⁾ F. Berger, Monatsh. Chem. **5**, 217 (1874).
⁴³⁾ J. C. Earl und A. W. Mackney, J. Chem. Soc. **1935**, 899.

[321/78]