

Martin Fischer¹⁾ und Fritz Wagner

Photochemische Reaktionen, VIII²⁾

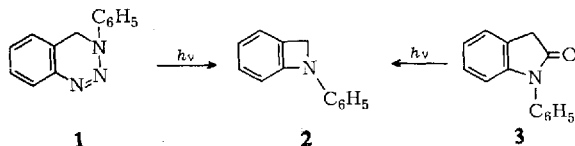
Photodecarbonylierung von *N*-Phenyl-oxindol

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 25. April 1969)

Bei der Photolyse von *N*-Phenyl-oxindol (**3**) entsteht unter Abspaltung von Kohlenoxid in hoher Ausbeute die Spiroverbindung **5**. Dasselbe Produkt bildet sich bei der Bestrahlung von *N*-Phenyl-benzazetin (**2**). Die Struktur von **5** wird durch die spektroskopischen Daten und durch chemische Reaktionen bewiesen. Das bei der Photodecarbonylierung von **3** intermediär auftretende Anil **4** läßt sich als *Diels-Alder*-Addukt **16** mit *N*-Phenyl-maleinimid abfangen. Die Belichtung des methylierten Phenylloxindols **11** führt zu dem zu **5** analogen Produkt **12**.

Kürzlich wurde die Darstellung von *N*-Phenyl-benzazetin (**2**) durch Photolyse des Triazins **1** beschrieben³⁾. Ein präparativ einfacherer Weg zu dem Heterocyclus **2** sollte in der photochemischen Decarbonylierung des leicht zugänglichen⁴⁾ *N*-Phenyl-oxindols (**3**) liegen.



Obwohl photochemische Ringverengungen von Lactamen noch nicht bekannt sind, findet man in der lichtinduzierten Decarbonylierung von 2-Indanonon zu Benzocyclobutenen⁵⁾ einen Präzedenzfall für die geplante Reaktion.

Bei der Bestrahlung von *N*-Phenyl-oxindol (**3**) in Äther, Cyclohexan oder Acetonitril mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (Licht der Wellenlänge 2537 Å) färbt sich die Reaktionslösung nach kurzer Zeit intensiv gelb. Chromatographisch läßt sich in 98proz. Ausbeute ein kristallines gelbes Belichtungsprodukt isolieren, dem aufgrund von Massenspektrum und Elementaranalyse die Bruttoformel $C_{26}H_{22}N_2$ zukommt. Das Photoprodukt ist danach ein Dimeres des erhofften Benzazetins **2**.

1) Neue Anschrift: Hauptlabor der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rhein.

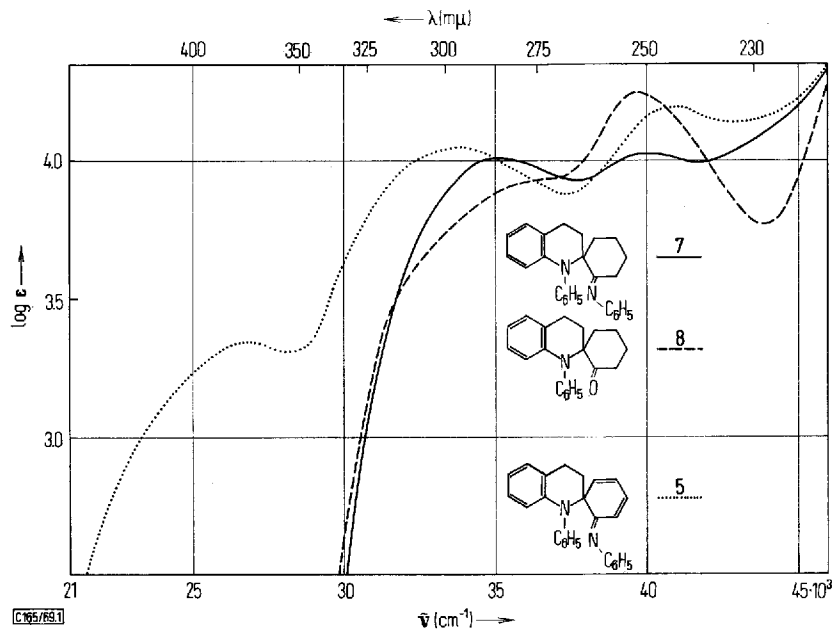
2) VII. Mitteil.: M. Fischer, Tetrahedron Letters [London] 1969, 2281.

3) E. M. Burgess und L. McCullagh, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1580 (1966).

4) M. S. Kisteneva, J. allg. Chem. (russ.) **26**, 1169 (1956), C. A. **50**, 16 747b (1956).

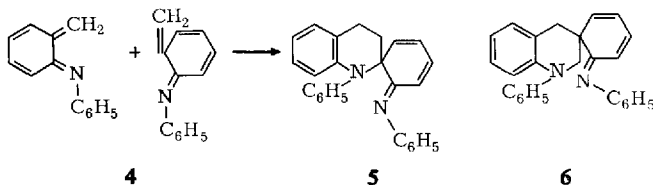
5) G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff und M. Finke, Liebigs Ann. Chem. **693**, 44 (1966); G. Quinkert, W.-W. Wiersdorff, M. Finke, K. Opitz und F.-G. von der Haar, Chem. Ber. **101**, 2302 (1968).

Die langwellige Absorptionsbande im UV-Spektrum (Abbild. 1) des Dimeren deutet auf die Gegenwart eines *o*-Chinonmethid-anil-Chromophors hin⁶⁾. Im Einklang mit einer Phenyliminogruppe, die mit zwei Doppelbindungen linear konjugiert ist, steht auch die Valenzschwingung im IR-Spektrum bei der sehr niedrigen Frequenz 1587/cm⁶⁾. Das Kernresonanzspektrum zeigt Multipletts bei τ 2.6–4.2 (18H) und bei τ 6.8–7.9 (4H).



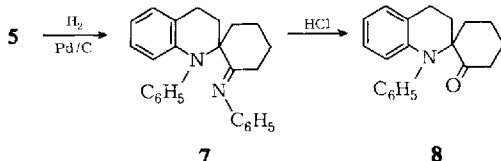
Abbild. 1. UV-Spektren von 5, 7 und 8 in Methanol

Alle spektroskopischen Daten sprechen für die Struktur 5, zu der man formal durch *Diels-Alder-Addition* von zwei Molekülen 4, dem Valenzisomeren von 2, gelangt. Für die isomere Formel 6 wären im NMR zwei AB-Spektren im Absorptionsbereich der aliphatischen CH₂-Gruppen zu erwarten. Der wesentlich komplexere Charakter der Signale um τ 7 schließt diese Struktur aus.

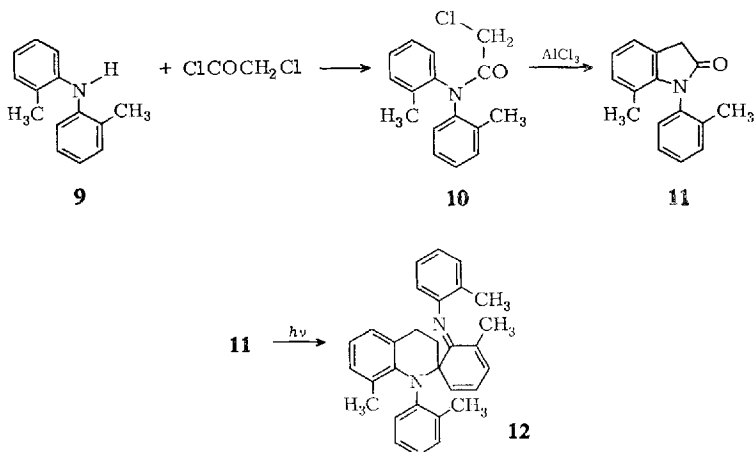


⁶⁾ Vgl. UV- und IR-Daten von Chinolimidacetaten, R. Adams und K. R. Brower, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4770 (1956).

Zur Dimerisierung von **4** analoge Dienreaktionen wurden bei *o*-Chinonmethiden bereits mehrfach beobachtet⁷⁾. Bei der Hydrierung von **5** mit Palladium/Kohle-Katalysator werden die Doppelbindungen unter Bildung von **7** abgesättigt. Das Anil **7** ist daher farblos (vgl. UV-Spektrum, Abbild. 1) und zeigt im IR-Spektrum die erwartete C=N-Bande bei 1652/cm. Durch 1*n* HCl in Äthanol/Wasser wird **7** zum Keton **8** gespalten. Der Fortfall des Anilchromophors bewirkt eine Schwächung der langwelligen UV-Bande (vgl. Abbild. 1) und eine weitere Verschiebung der C=X-Valenzschwingungsbande nach 1700/cm.



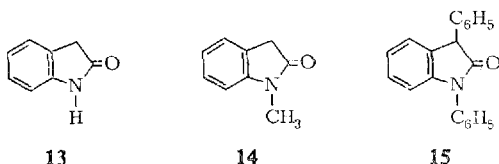
Die Photodecarbonylierung erfolgt auch bei dem methylierten Oxindol **11**, das aus Di-*o*-tolylamin (**9**) und Chloracetylchlorid über das Amid **10** in zwei Stufen zugänglich ist. Die Ausbeute an **12** ist mit 26% jedoch wesentlich kleiner als die von **5**. Der Grund dafür liegt möglicherweise darin, daß die Photodecarbonylierung weniger glatt verläuft, wenn die *N*-Phenylgruppe wie in **11** senkrecht zur Ebene des Amidchromophors vorliegt⁸⁾.



Die *N*-Phenylgruppe scheint eine Voraussetzung für die Photodecarbonylierung von Oxindolen zu sein, denn die Verbindungen **13** und **14** sind stabil gegen UV-Licht. Erstaunlicherweise wird auch 1.3-Diphenyl-oxindol (**15**) nicht photolytisch gespalten.

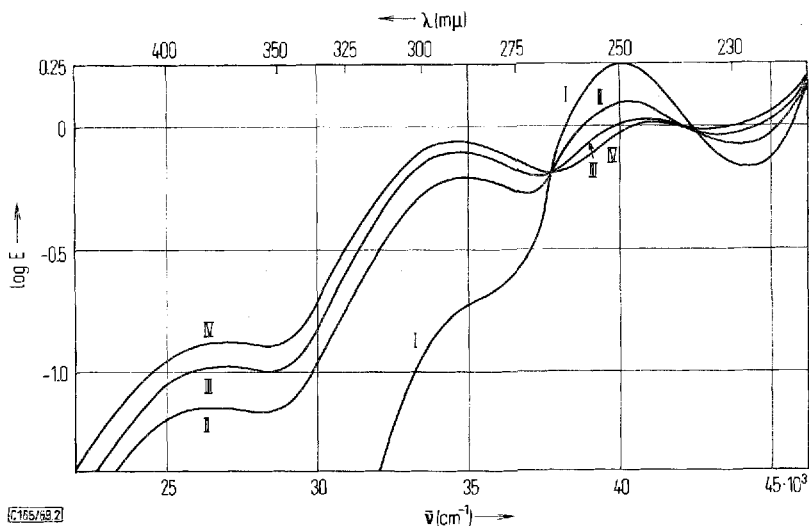
⁷⁾ P. D. Gardner und H. Sarrafzadeh R., J. org. Chemistry **25**, 641 (1960); S. B. Cavitt, H. Sarrafzadeh R. und P. D. Gardner, ebenda **27**, 1211 (1962); A. Merijan, B. A. Shoulders und P. D. Gardner, ebenda **28**, 2148 (1963).

⁸⁾ Die Methylgruppe in 7-Stellung erscheint im NMR-Spektrum bei τ 8.39, liegt also über der Ebene der *N*-Phenylgruppe.



Mechanismus der Bildung des Dimeren 5

Bei der Photolyse von **3** in *n*-Hexan bilden sich die UV-Maxima des Dimeren **5** aus (Abbild. 2). Die nach verschiedenen Bestrahlungszeiten aufgenommenen Kurven schneiden sich in zwei isosbestischen Punkten. Ein im UV-Bereich absorbierendes Zwischenprodukt scheint sich demnach bei der Umwandlung von **3** in **5** nicht anzureichern.



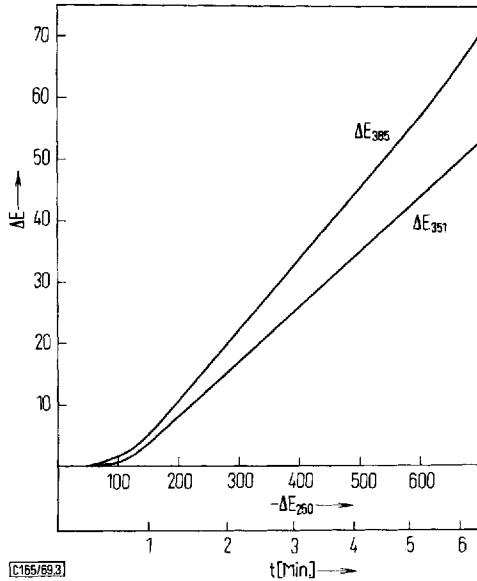
Abbild. 2. Bestrahlung von **3** mit 2537 \AA in *n*-Hexan; $c = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$.
I: **3**; II: nach 4 Min.; III: nach 8 Min.; IV: nach 12 Min.

Da das Auftreten von isosbestischen Punkten die Anreicherung von Zwischenprodukten nicht eindeutig widerlegt⁹⁾, nahmen wir ein Extinktionsdifferenzendiagramm⁹⁾ auf (Abbild. 3). Man sieht, daß die Kurven nach einer Induktionsperiode von ca. 0.5 Min. linear werden, sich also schon nach kurzer Zeit ein photostationäres Gleichgewicht ausbildet¹⁰⁾. Die anfängliche Abweichung von der Linearität deutet auf den Aufbau einer stationären Konzentration eines Zwischenprodukts hin. Zu demselben Schluß führen Bestimmungen der Quantenausbeuten von **5** in Abhängigkeit vom Umsatzgrad (Tab.): Die Quantenausbeuten erreichen den Maximalwert von 0.10 erst, wenn 1.9% **3** verbraucht sind¹¹⁾.

⁹⁾ H. Mauser, Z. Naturforsch. **23b**, 1021, 1025 (1968).

¹⁰⁾ Die Kurven von Abbild. 2 fallen in den linearen Bereich der Kurven von Abbild. 3.

¹¹⁾ Der schwache Abfall der Quantenausbeute bei höherem Umsatzgrad ist vermutlich auf Filter- und Löschungseffekte zurückzuführen.



Abbild. 3. Extinktionsdifferenzdiagramm

Quantenausbeuten für die Bildung von **5** aus **3** in n-Hexan^{a)}

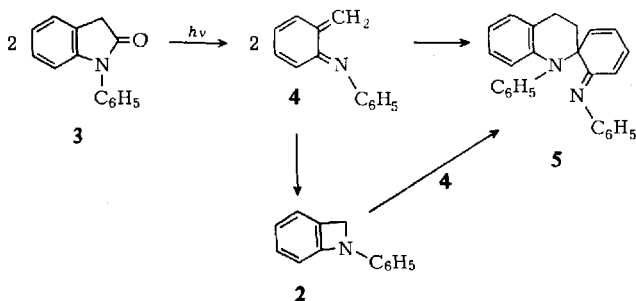
% Umsatzgrad	Quantenausbeute
0.15	0.063
0.31	0.073
0.67	0.079
1.90	0.100
2.54	0.094
3.30	0.089

a) 2537-Å-Strahlung; $c = 2.9 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

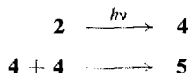
Die Struktur des Photolyseprodukts **5** läßt vermuten, daß die Photoreaktion von **3** zu **5** über das Chinonmethid-anil **4** verläuft. Da **4** bei Raumtemperatur nicht stabil ist³⁾, dürfte es sich bei dem durch Abbild. 3 angedeuteten Zwischenprodukt um das Benzazetin **2** handeln, das durch Cyclisierung von **4** entsteht¹²⁾. Zu Beginn der Photolyse von **3** läßt **2** sich tatsächlich dünnschichtchromatographisch neben viel **5** nachweisen. Mit der Dimerisierung von **4** zu **5** konkurriert somit der Ringschluß zu **2**. Da **2** in einer nur sehr geringen stationären Konzentration auftritt, wird es offenbar laufend in **5** übergeführt.

Daß die photochemische Umwandlung von **2** in **5** möglich ist, läßt sich leicht durch UV-Bestrahlung von **2** zeigen. **5** wird mit der Quantenausbeute 0.48 ± 0.05 aus **2** gebildet. Der Wert ist im Bereich von 0.55–3.3 mMol/l konzentrationunabhängig.

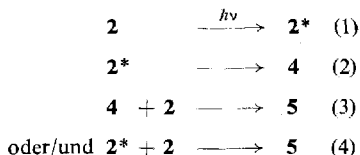
¹²⁾ Eine Anreicherung von **4** müßte eine langwellige Absorptionsbande zur Folge haben, die nicht beobachtet wurde.



Da durch jedes absorbierte Lichtquant ein Molekül 2 verbraucht wird, erscheint es plausibel, daß 2 photochemisch zu 4 isomerisiert, das dann eine thermische *Diels-Alder*-Reaktion zu 5 eingeht¹³⁾.



Voraussetzung für diesen Mechanismus ist, daß 4 mit einem gleichartigen Molekül zusammenstößt, bevor es Zeit findet, zu 2 zu cyclisieren, d. h. daß 4 eine beträchtliche Lebensdauer besitzt. Dagegen spricht, daß bei der Bestrahlung von 2 in einer Iso-pentan-Methylcyclohexan-Matrix bei -185° keine nachweisbare Menge 4¹²⁾ entsteht und daß die Quantenausbeute der Dimerisierung im Bereich von $5.0 \cdot 10^{14}$ – $5.4 \cdot 10^{15}$ quanta/sec unabhängig von der Intensität ist. In besserer Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen als die Dimerisierung von 4 ist folgender Reaktionsmechanismus, der ein Molekül unverändertes 2 in den Dimerisierungsschritt einbezieht:

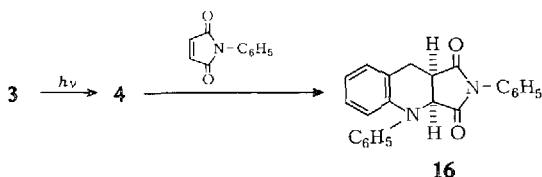


Die Induktionsperiode bei der Photolyse des Oxindols 3, die auf eine Anreicherung von 2 hinweist, spricht dafür, daß auch die Überführung von 3 in 5 über die Schritte (3) oder (4) verläuft. Gleichung (4), die Reaktion von lichtangeregtem 2 mit 2 im Grundzustand läßt sich hier jedoch aus folgenden Gründen ausschließen: a) 2 kann wegen des großen Überschusses an 3 höchstens 1% der eingestrahelten Lichtquanten absorbieren. b) Eine Übertragung der Lichtenergie von 3 auf 2 findet nicht statt, wie folgende Versuche zeigen: In $5.5 \cdot 10^{-4}$ molarer Lösung dimerisiert 2 bei direkter Bestrahlung mit der Quantenausbeute 0.48 (s. o.). Bestrahlt man die gleiche Lösung von 2 in Gegenwart der zehnfachen Menge 3, wobei 2 nur 8% des Lichts absorbiert, so sinkt die Quantenausbeute auf 0.11, also nahezu auf den Wert, den man bei der

¹³⁾ Unter Lichtausschluß dimerisiert 2 bei Raumtemperatur nicht. Erst bei 100° wird innerhalb der üblichen Bestrahlungszeiten thermisch eine geringe Menge des Dimeren 5 gebildet.

Belichtung von **3** allein findet. Die Dimerisierung von **2** wird demnach nicht durch *N*-Phenyl-oxindol (**3**) sensibilisiert, Lichtenergie also nicht von **3** auf **2** übertragen.

Wie zu erwarten, läßt sich das reaktive Zwischenprodukt **4** mit *N*-Phenyl-maleinimid als Addukt **16**³⁾ abfangen.



Herrn Prof. Dr. Eugen Müller danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr. Heinz Mauser für wertvolle Diskussionen. Fräulein A. Mattheus sei für experimentelle Hilfe und der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Görres-Gesellschaft für finanzielle Unterstützung gedankt.

Beschreibung der Versuche

N-Chloracetyl-di-*o*-tolylamin (**10**): Zu 24.0 g (0.12 Mol) *Di-o*-tolylamin (**9**)¹⁴⁾ in 75 ccm Chloroform werden unter Rühren und Kühlen mit Leitungswasser 13.8 g (0.12 Mol) *Chloracetylchlorid* in 20 ccm Chloroform getropft. Man rührt noch eine Stde., engt auf ein Drittel ein und versetzt mit 50 ccm Äther. Das ausgeschiedene Hydrochlorid wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und das Filtrat mit NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der organischen Phase dampft man ab und kristallisiert aus Äthanol um: 13.1 g (40%) **10**, Schmp. 129°.

C₁₆H₁₆ClNO (274.8) Ber. C 70.12 H 5.98 Cl 12.94 N 5.84
 Gef. C 70.20 H 5.94 Cl 13.00 N 5.58
 Mol.-Gew. 274 (Massenspektrum)

IR (in KBr): 1681/cm.

NMR (in CDCl₃): m τ 2.55–3.1 (8H); s 6.0 (2H); s 7.60 (3H); s 7.73 (3H).

7-Methyl-1-[*o*-tolyl]-oxindol (**11**): 500 mg (1.8 mMol) *N*-Chloracetyl-di-*o*-tolylamin (**10**) werden mit 500 mg AlCl₃ gut vermischt und 1 Stde. auf 120–130° erhitzt. Nach dem Abkühlen hydrolysiert man mit Eiswasser, äthert aus, schüttelt die Ätherphase mit einer NaHCO₃-Lösung und trocknet über MgSO₄. Nach dem Abdampfen wird aus Äthanol umkristallisiert: 425 mg (95%) **11** vom Schmp. 106°.

C₁₆H₁₅NO (237.3) Ber. C 80.98 H 6.37 N 5.90
 Gef. C 80.86 H 6.51 N 5.78 Mol.-Gew. 237 (Massenspektrum)

IR (in KBr): 1710/cm.

UV (in Methanol): λ_{max} 250 mμ; log ε 3.91.

NMR (in CDCl₃): m τ 2.5–3.1 (7H); s 4.29 (2H); s 7.80 (3H); s 8.39 (3H).

α-Chlor-phenyllessigsäure-diphenylamid: Zu 49.9 g (0.295 Mol) *Diphenylamin* in 150 ccm CCl₄ werden unter Rühren und Kühlen mit Leitungswasser in 1 Stde. 27.7 g (0.147 Mol)

¹⁴⁾ C. L. Enge, G. A. Vincent und G. L. Hauschildt, J. Amer. chem. Soc. **88**, 2727 (1966).

α -Chlor-phenylelessigsäurechlorid¹⁵⁾ getropft. Man rührt noch 1 Stde., filtriert das inzwischen ausgeschickene Diphenylamin-hydrochlorid ab und wäscht mit Chloroform nach. Das Filtrat wird abgedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 42.5 g (90%) *Amid* vom Schmp. 143°.

$C_{20}H_{16}ClNO$ (321.8) Ber. C 74.63 H 5.01 Cl 12.02 N 4.35
Gef. C 74.81 H 5.21 Cl 12.09 N 4.43
Mol.-Gew. 321 (Massenspektrum)

1,3-Diphenyl-oxindol (**15**): 37.6 g (0.12 Mol) α -Chlor-phenylelessigsäure-diphenylamid und 25 g $AlCl_3$ werden 1 Stde. auf 120–130° erhitzt. Nach dem Abkühlen zersetzt man mit Eis, filtriert das Produkt ab und kristallisiert es aus Äthanol um: 28.6 g **15** (86%), Schmp. 114° (Lit.¹⁶⁾: 113–114°).

Photoprodukt 5: 2.0 g (9.6 mMol) *N-Phenyl-oxindol* (**3**) in 500 ccm Äther werden 6 Stdn. mit der 100-Watt-Quecksilber-Niederdrucklampe der Fa. Gränzel, Karlsruhe, unter Durchleiten von reinem Stickstoff bestrahlt. Alle 2 Stdn. entfernt man einen schwachen Lampenbelag. Nach dem Abdampfen chromatographiert man an Al_2O_3 (Akt.-St. II). Mit Petroläther/Benzol (1:1) werden 594 mg (98%) **5** und mit Benzol/Äther (4:1) 1.3 g Ausgangsstoff eluiert. Schmp. 118° (Äther).

$C_{26}H_{22}N_2$ (362.5) Ber. C 86.16 H 6.12 N 7.73
Gef. C 86.13 H 6.13 N 7.89 Mol.-Gew. 362 (Massenspektrum)

UV (in Methanol): λ_{max} 244; 294; 371 m μ ; log ϵ 4.19; 4.04; 3.36.

Hydrierungsprodukt 7: 400 mg **5** werden in 10 ccm Benzol über 10proz. Pd/C bei Normaldruck hydriert, bis 2 val H_2 aufgenommen sind. Man filtriert den Katalysator ab, dampft ab und kristallisiert aus Äther um. 250 mg (62%) **7**, Schmp. 154°.

$C_{26}H_{26}N_2$ (366.5) Ber. C 85.20 H 7.15 N 7.65
Gef. C 85.06 H 7.31 N 7.68 Mol.-Gew. 366 (Massenspektrum)

UV (in Methanol): λ_{max} 250; 285 m μ ; log ϵ 4.02; 4.01.

Hydrolyseprodukt 8: 110 mg **7** in 8 ccm Äthanol werden mit 2 ccm halbkonz. Salzsäure versetzt. Nach 20 Stdn. neutralisiert man mit Na_2CO_3 -Lösung, dampft das Äthanol ab und äthert aus. Die Ätherphase wird über $MgSO_4$ getrocknet, abgedampft und an Al_2O_3 mit Petroläther/Benzol (1:1) chromatographiert. Man erhält 72 mg (83%) **8** vom Schmp. 118° (Äther).

$C_{20}H_{21}NO$ (291.4) Ber. C 82.44 H 7.26 N 4.81
Gef. C 82.62 H 7.34 N 4.95 Mol.-Gew. 291 (Massenspektrum)

UV (in Methanol): λ_{max} 252 m μ ; log ϵ 4.25.

N-Phenyl-maleinimid-Addukt 16: 500 mg (2.4 mMol) *N-Phenyl-oxindol* (**3**) und 415 mg (2.4 mMol) *N-Phenyl-maleinimid* in 75 ccm absol. Äther werden 2 Stdn. mit dem Niederdruckbrenner TNN 15/32 der Quarzlampen GmbH, Hanau, bestrahlt. Nach dem Abdampfen chromatographiert man an Al_2O_3 . Mit Petroläther/Benzol (4:1) werden 37 mg des Dimeren **5** und mit Benzol 122 mg **16** (14%) eluiert. Schmp. 156° (Äther) (Lit.³⁾: 155–156°).

Photoprodukt 12: 500 mg (2.1 mMol) *7-Methyl-1-[o-tolyl]-oxindol* (**11**) in 75 ccm Acetonitril werden 2.5 Stdn. mit dem Brenner TNN 15/32 bestrahlt. Nach dem Abdampfen chromatographiert man an Al_2O_3 . Mit Petroläther/Benzol (4:1) wird ein Nebenprodukt eluiert, mit

¹⁵⁾ J. A. King und F. H. McMillan, J. Amer. chem. Soc. **72**, 833 (1950).

¹⁶⁾ J. C. Sheehan und J. W. Frankenfeld, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4792 (1961).

Petroläther/Benzol (1 : 1) werden 80 mg (26 %) **12** und mit Benzol/Äther (4 : 1) 145 mg Ausgangsstoff herausgewaschen. **12** bleibt auch nach erneuter Chromatographie amorph. Schmp. 166–169°.

$C_{30}H_{30}N_2$ (418.6) Ber. C 86.08 H 7.22 N 6.69

Gef. C 85.89 H 7.10 N 6.75 Mol.-Gew. 418 (Massenspektrum)

IR (in CCl_4): 1586/cm.

UV (in Methanol): λ_{max} 253; 270 m μ ; log ϵ 4.28; 4.08; $\lambda_{Schulter}$ 380 m μ ; log ϵ 2.81.

Bestimmung von Quantenausbeuten: Für die Bestrahlungen diente der Quecksilber-Niederdruck-Brenner NK 3/12 der Quarzlampen GmbH, Hanau, der die Wellenlänge 254 m μ ausstrahlt. Der in das Reaktionsgefäß eintretende und mit einem Eisenoxalat-Aktinometer¹⁷⁾ gemessene Quantenstrom betrug $5.4 \cdot 10^{15}$ quanta/sec. 3.5 ccm einer Lösung von *N*-Phenyl-oxindol (**3**) oder von *N*-Phenyl-benzazetin (**2**) in n-Hexan werden in eine 1.0-cm-Quarzküvette gefüllt und zweimal nach der freeze-pump-thaw-Methode¹⁸⁾ entgast. Unter magnetischem Rühren bestrahlt man anschließend bei 20°. Die Menge des Photoprodukts **5** wird mit Hilfe von Eichkurven aus den Absorptionen der belichteten Lösung bei 370, 385 und 400 m μ berechnet.

¹⁷⁾ C. G. Hatchard und C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **235**, 518 (1956).

¹⁸⁾ S. G. Cohen, S. Orman und D. A. Laufer, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3905 (1962).