

Martin Fischer<sup>1)</sup>

Photochemische Reaktionen, IX<sup>2)</sup>

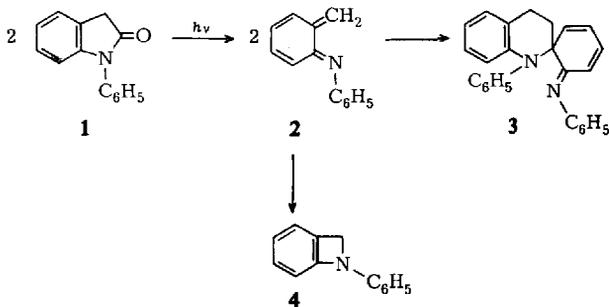
## Lichtreaktionen von *N*-Aryl-oxindolen mit nucleophilen Agentien

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 25. April 1969)

Die Bestrahlung von *N*-Phenyl-oxindol (**1**) in Gegenwart von nucleophilen Reaktionspartnern wie Äthanol, Essigsäure oder Aminen führt unter Abspaltung von Kohlenoxid zu den Additionsprodukten **5**. Der Anwendungsbereich der neuen Lichtreaktion wird abgesteckt.

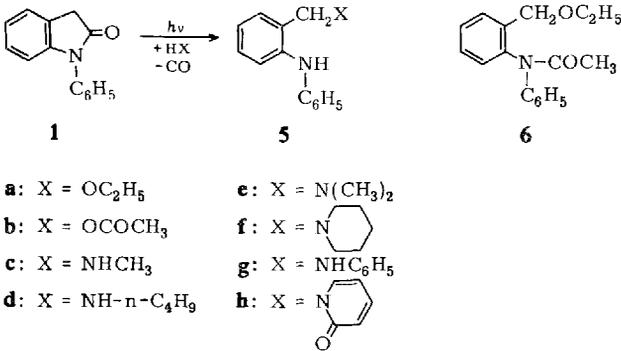
*N*-Phenyl-oxindol (**1**) wird photochemisch zu dem *o*-Chinonmethid-anil **2** decarboxyliert<sup>2)</sup>, das in inerten Lösungsmitteln wie Äther, Cyclohexan oder Acetonitril zu der Spiroverbindung **3** dimerisiert und teilweise zu **4** cyclisiert.



Bestrahlt man **1** in Äthanol mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe, so entsteht nicht das Dimere **3**, sondern ein flüssiges Produkt, das man aufgrund von Massenspektrum und Elementaranalyse als Additionsprodukt von Äthanol an **2** aufzufassen hat. Das IR-Spektrum des Äthanoladdukts enthält eine scharfe Bande bei 3390/cm, die für eine NH-Gruppe spricht. Im NMR-Spektrum findet man neben einem Multiplett von neun aromatischen Protonen ( $\tau$  2.55–3.41) ein Singulett von zwei gleichen Benzylprotonen bei  $\tau$  5.5 und die für eine OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe charakteristischen Signale  $\tau$  6.6 ( $J = 7$  Hz, 2H);  $\tau$  8.82 ( $J = 7$  Hz, 3H). Diese Daten sprechen für die Formel **5a**. Durch Acetylierung mit Acetylchlorid erhält man das *N*-Acetylderivat **6**, das im IR-Spektrum eine Amidbande bei 1670/cm zeigt.

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

<sup>2)</sup> VIII. Mitteil.: M. Fischer und F. Wagner, Chem. Ber. 102, 3486 (1969), vorstehend.



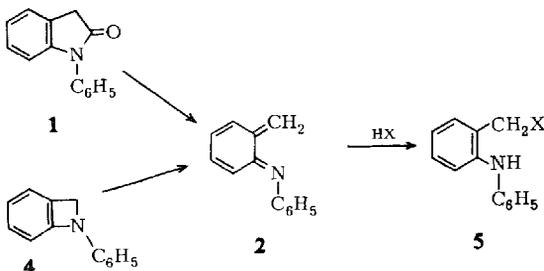
Die Bestrahlung von **1** in Eisessig unter Zusatz von 0.1*n* Natriumacetat liefert ein Additionsprodukt von Essigsäure an **2** mit der Formel **5b**<sup>3)</sup>.

Besonders geeignet für die Decarbonylierungs-Additionsreaktion sind Amine, die man am besten gelöst in Acetonitril mit **1** umsetzt. Unbeeinflusst von der Struktur der eingesetzten Amine sind die Ausbeuten von **5** hoch, wenn man die Belichtung vor dem vollständigen Verbrauch des Ausgangsstoffs abbricht. Die Produkte liefern die erwarteten analytischen und spektroskopischen Daten.

Die Umsetzung von Aminen, die bei 2537 Å Licht absorbieren, erfordert wegen eines inneren Filtereffekts längere Bestrahlungszeiten als die Reaktion mit Aminen, die für die eingestrahlte Wellenlänge transparent sind. Nach herkömmlichen Synthesen sind die Photolyseprodukte **5c—h** nur schwer zugänglich.

Ungeeignet für die Lichtreaktion mit *N*-Phenyl-oxindol (**1**) sind Wasser, Glycin-äthylester, Valin-äthylester und Ammoniak. Während bei Versuchen mit Wasser oder den Aminoestern Lampenbeläge und untrennbare Produktgemische entstehen, bildet sich bei Verwendung von Ammoniak in Acetonitril oder Äther statt des erwarteten Additionsprodukts das gelbe Dimere **3**, das immer dann auftritt<sup>2)</sup>, wenn kein genügend nucleophiler Reaktionspartner gegenwärtig ist.

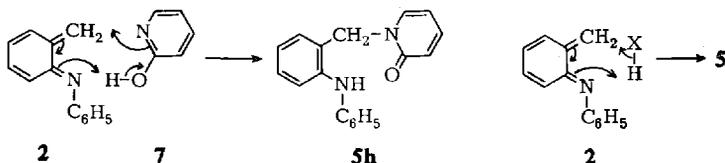
Die Struktur **5** der Photolyseprodukte spricht dafür, daß die Photoreaktion von **1** zu **5** über das Anil **2** verläuft, das in Analogie zu *o*-Chinonmethiden bereitwillig nucleophile Reaktionspartner addiert. Da das Benzazetin **4** photochemisch zu **2** isomerisiert<sup>2,3)</sup>, entsteht auch bei der Bestrahlung von **4** in Gegenwart von Piperidin das erwartete Additionsprodukt **5f**<sup>4)</sup>.



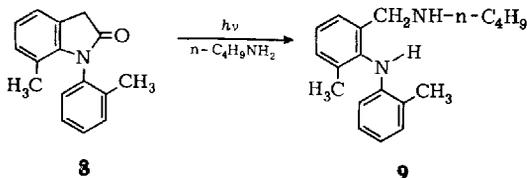
<sup>3)</sup> E. M. Burgess und L. McCullagh, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1580 (1966).

<sup>4)</sup> Während der üblichen Bestrahlungszeiten findet keine merkliche Dunkelreaktion statt.

Einen Hinweis auf den Mechanismus des letzten Reaktionsschritts erhält man beim Vergleich der Reaktivitäten von Pyridon-(2) und Pyridon-(4). Während die Lichtreaktion von **1** mit Pyridon-(2) zu dem erwarteten Produkt **5h** führt<sup>5)</sup>, bildet sich in Gegenwart von Pyridon-(4) nur das Dimere **3**. Die begünstigte Addition von Pyridon-(2) ist verständlich, wenn man annimmt, daß der Heterocyclus in der tautomeren Form **7** in einem Synchronprozeß an **2** addiert wird. Dazu ist das mit Pyridon-(4) tautomere 4-Hydroxy-pyridin aus räumlichen Gründen nicht geeignet. Als synchrone Addition läßt sich auch die Umsetzung von **2** mit Alkohol, Essigsäure und Aminen formulieren.



Die neue Lichtreaktion läßt sich auch auf das substituierte *N*-Phenyl-oxindol **8** anwenden. Die Ausbeute (45%) an **9** ist jedoch niedriger als die von **5**.



Herrn Prof. Dr. Eugen Müller danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit und Fräulein A. Mattheus für experimentelle Hilfe. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Görres-Gesellschaft sei für finanzielle Unterstützung gedankt.

## Beschreibung der Versuche

### Photolysen

Für Belichtungen von 2 g Substanz diente eine 100-Watt-Quecksilber-Niederdrucklampe aus Vycor-Quarzglase (Emission von Licht der Wellenlänge 254 m $\mu$ ) der Fa. Alfred Gränzel, Karlsruhe. Ansätze von 0.5 g Ausgangsstoff wurden mit der Niederdrucklampe TNN 15/32 der Quarzlampen GmbH, Hanau, durchgeführt. Die Reaktionslösungen wurden durch Einleiten von Reinststickstoff sauerstofffrei gehalten und gerührt. Das für die Chromatographie verwandte Aluminiumoxid hatte die Aktivität II.

**2-Äthoxymethyl-diphenylamin (5a):** 2.0 g (9.6 mmol) *N*-Phenyl-oxindol (**1**) in 500 ccm Äthanol werden 5 Stdn. bestrahlt. Nach dem Abdampfen chromatographiert man an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Petroläther/Benzol (1:1). Sobald 530 mg (61%) **5a** eluiert sind, werden mit Benzol 50 mg eines kristallinen Nebenprodukts und mit Benzol/Äther (4:1) 1.20 g Ausgangsstoff herausgewaschen. Zur Analyse destilliert man bei 150°(Bad)/0.4 Torr im Kugelrohr.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO (227.3) Ber. C 79.26 H 7.54 N 6.16

Gef. C 79.21 H 7.67 N 6.40 Mol.-Gew. 227 (Massenspektrum)

<sup>5)</sup> Die CO-Bande bei 1650/cm im IR-Spektrum beweist, daß der Stickstoff und nicht der Sauerstoff des Pyridons alkyliert wird<sup>6)</sup>.

<sup>6)</sup> P. Sensi und G. G. Gallo, Ann. Chimica **44**, 232 (1954).

IR (als Film): 3390; 1540; 1080/cm.

NMR (in  $\text{CCl}_4$ ):  $m$   $\tau$  2.55–3.41 (9H);  $s$  5.5 (2H);  $q$  6.6 ( $J = 7$  Hz; 2H);  $t$  8.82 ( $J = 7$  Hz; 3H). — Massenspektrum ( $m/e$ ):  $M - (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H})$  180.

*N*-Acetyl-2-äthoxymethyl-diphenylamin (**6**): 100 mg (0.44 mMol) **5a** und 100 mg (0.83 mMol) *Dimethylanilin* in 3 ccm absol. Äther werden mit 1 ccm *Acetylchlorid* versetzt und über Nacht stehengelassen. Nach dem Abdampfen nimmt man in Äther auf, schüttelt mit verd. Salzsäure und Natriumhydrogencarbonat-Lösung aus, trocknet und destilliert bei 160°(Bad)/0.4 Torr im Kugelrohr.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (269.3) Ber. C 75.81 H 7.11 N 5.20

Gef. C 76.01 H 7.30 N 4.98 Mol.-Gew. 269 (Massenspektrum)

IR (als Film): 1670/cm.

Massenspektrum ( $m/e$ ):  $M - (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{COCH}_3)$  180.

2-Acetoxyethyl-diphenylamin (**5b**)<sup>3)</sup>: Man bestrahlt 500 mg (2.4 mMol) **1** und 615 mg (7.5 mMol; 0.1  $m$ ) *Natriumacetat* in 75 ccm reinem *Eisessig* 1.5 Stdn. lang, dampft ab, suspendiert in Benzol und filtriert das *Natriumacetat* ab. Durch Chromatographie des Filtrats an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Benzol werden 250 mg (75%) **5b** isoliert und durch Elution mit Benzol/Äther (4:1) 210 mg **1** zurückgewonnen. Schmp. von **5b** 56° (Methanol). Lit.<sup>3)</sup>: 57–58°.

2-Methylaminomethyl-diphenylamin (**5c**): 2.0 g (9.6 mMol) **1** und 1.70 g (55 mMol; 0.11  $m$ ) *Methylamin* in 500 ccm Acetonitril werden 5 Stdn. bestrahlt. Nach dem Abdampfen chromatographiert man an Kieselgel. Mit Benzol werden 100 mg Nebenprodukte, mit Benzol/Äther (9:1) 720 mg **1** und mit Äther 850 mg (65%) **5c** eluiert. Zur Reinigung nimmt man das Produkt in halbkonz. Salzsäure auf, äthert aus, macht die wäbr. Phase mit Natronlauge alkalisch und schüttelt mit Methylenchlorid aus. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, abgedampft und im Kugelrohr bei 155°(Bad)/0.4 Torr destilliert.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (212.3) Ber. C 79.21 H 7.60 N 13.20

Gef. C 79.15 H 7.44 N 12.91 Mol.-Gew. 212 (Massenspektrum)

IR (als Film): 3250; 1590/cm.

NMR (in  $\text{CCl}_4$ ):  $m$   $\tau$  2.5–3.5 (9H);  $s$  6.39 (2H);  $s$  7.72 (3H).

Massenspektrum ( $m/e$ ):  $M - (\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H})$  180.

2-*n*-Butylaminomethyl-diphenylamin (**5d**): 2.0 g (9.6 mMol) **1** und 3.65 g (50 mMol; 0.1  $m$ ) *n*-Butylamin in 500 ccm Acetonitril werden bei 45° 3 Stdn. bestrahlt. Nach dem Abdampfen chromatographiert man an basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mit Petroläther/Benzol (1:1) werden 100 mg eines öligen Nebenprodukts, mit Benzol 780 mg (92%) **5d** und mit Benzol/Äther (4:1) 1.3 g **1** eluiert. Das Produkt wird wie vorstehend gereinigt und im Kugelrohr bei 160° (Bad)/0.4 Torr destilliert.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$  (254.4) Ber. C 80.27 H 8.72 N 11.01

Gef. C 80.17 H 8.69 N 10.85 Mol.-Gew. 254 (Massenspektrum)

Massenspektrum ( $m/e$ ):  $M - (\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 + \text{H})$  180.

Durch Behandlung mit äthanolischer *Chlorwasserstofflösung* erhält man das *Hydrochlorid*, das aus Äthanol/Äther umkristallisiert wird, Schmp. 138°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}$  (290.9) Ber. C 70.22 H 7.97 Cl 12.19 N 9.63

Gef. C 70.22 H 7.83 Cl 12.04 N 9.60

2-Dimethylaminomethyl-diphenylamin (**5e**): Man bestrahlt 2.0 g (9.6 mMol) **1** und 2.3 g (51 mMol; 0.1  $m$ ) *Dimethylamin* in 500 ccm Acetonitril 5 Stdn. Nach vorstehender Aufarbeitung erhält man 1.40 g (92%) **5e** vom Sdp.<sub>0.4</sub> 150°(Bad) und 600 mg Ausgangsstoff.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2$  (226.3) Ber. C 79.60 H 8.02 N 12.38

Gef. C 79.88 H 7.91 N 12.29 Mol.-Gew. 226 (Massenspektrum)

IR (als Film): 3240; 1590/cm.

NMR (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $m \tau$  1.6 (1H);  $m$  2.6–3.2 (9H);  $s$  6.52 (2H);  $s$  7.77 (6H).

Massenspektrum ( $m/e$ ):  $M-\text{CH}_3$  211;  $M-(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}$  180.

**2-Piperidinomethyl-diphenylamin (5f)**

a) 2.0 g (9.6 mMol) **1** und 4.3 g (50 mMol; 0.1 *m*) Piperidin in 500 ccm Acetonitril werden 3 Stdn. bestrahlt und wie bei **5d** aufgearbeitet. Man erhält 1.87 g (97%) **5f** (Sdp.<sub>0,4</sub> 165° (Bad) und 480 mg Ausgangsstoff.

b) 2.0 mg *N*-Phenyl-benzazetin (**4**) und 30 mg Piperidin in 3.5 ccm Acetonitril werden in einer 1-cm-UV-Küvette 1.5 Stdn. mit der Niederdrucklampe NK 3/12 der Quarzlampen GmbH, Hanau, bestrahlt. Nach dem Abdampfen bleibt **5f** zurück, das sich massenspektrometrisch identifizieren läßt.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2$  (266.4) Ber. C 81.16 H 8.33 N 10.52

Gef. C 81.03 H 8.01 N 10.46 Mol.-Gew. 266 (Massenspektrum)

IR (als Film): 3220; 1590/cm.

NMR (in  $\text{CCl}_4$ ):  $m \tau$  1.2 (1H);  $m$  2.5–3.5 (9H);  $s$  6.56 (2H);  $m$  7.5–7.8 (4H);  $m$  8.3–8.6 (6H).

Massenspektrum ( $m/e$ ):  $M-\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}$  180;  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$  84.

**2-Anilinomethyl-diphenylamin (5g)**<sup>3)</sup>: Man bestrahlt 2.0 g (9.6 mMol) **1** und 2.0 g (22 mMol; 0.04 *m*) Anilin in 500 ccm Acetonitril 5 Stdn. bei 45°. Nach dem Abdampfen wird das Anilin i. Vak. abdestilliert und nach der Vorschrift für **5d** aufgearbeitet. Man erhält 1.1 g (94%) **5g**, Schmp. 79–80° (Äthanol) (Lit.<sup>3)</sup>: 80–81°), und 1.1 g Ausgangsstoff.

*N*-[2-Anilino-benzyl]-pyridon-(2) (**5h**): 500 mg (2.4 mMol) **1** und 355 mg (3.7 mMol; 0.05 *m*) Pyridon-(2) in 75 ccm Acetonitril werden 2 Stdn. bestrahlt. Nach dem Abdampfen chromatographiert man an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mit Benzol/Äther (9:1) werden 190 mg Ausgangsstoff und mit Benzol/Äther (1:1) 400 mg (98%) **5h** eluiert. Das Produkt wird nach der Vorschrift für **5c** gereinigt, bei 220°(Bad)/0.4 Torr destilliert und aus Äther umkristallisiert. Schmp. 74–75°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$  (276.3) Ber. C 78.23 H 5.84 N 10.14

Gef. C 78.14 H 6.01 N 10.39 Mol.-Gew. 276 (Massenspektrum)

IR (in KBr): 3270; 1650/cm.

NMR (in  $\text{CCl}_4$ ):  $m \tau$  2.6–4.2 (14H);  $s$  5.11 (2H).

Massenspektrum ( $m/e$ ):  $M-\text{C}_5\text{H}_6\text{NO}$  180.

**2,2'-Dimethyl-6-butylaminomethyl-diphenylamin (9)**: Man bestrahlt 500 mg (1.5 mMol) **7-Methyl-1-[*o*-tolyl]-oxindol (8)**<sup>2)</sup> und 550 mg (7.5 mMol; 0.1 *m*) *n*-Butylamin in 75 ccm Acetonitril 2.5 Stdn. Nach der Vorschrift für **5d** erhält man 160 mg (45%) **9**, Sdp.<sub>0,4</sub> 150° (Bad) und 200 mg Ausgangsstoff.

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2$  (282.4) Ber. C 80.80 H 9.28 N 9.92

Gef. C 80.97 H 9.20 N 9.89 Mol.-Gew. 282 (Massenspektrum)

IR (als Film): 3270/cm.

NMR (in  $\text{CCl}_4$ ):  $m \tau$  2.6–3.3 (7H);  $s$  6.30 (2H);  $m$  7.4 (3H);  $s$  7.73 (3H);  $m$  8.3–9.2 (9H).

Massenspektrum ( $m/e$ ):  $M-\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$  209;  $M-(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 + \text{H})$  208;  $M-(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 + \text{CH}_3)$  194.

[166/69]