

Dietrich Döpp

Photochemie aromatischer Nitroverbindungen, III¹⁾

Über den Mechanismus der lichtinduzierten Bildung von 1-Hydroxy-3.3-dimethyl-3*H*-indolonen-(2) aus *o*-Nitro-*tert*-butylbenzolen²⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Marburg, der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum und dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe³⁾

(Eingegangen am 14. Dezember 1970)

Die Photolyse der *o*-Nitro-*tert*-butylbenzole **1a–e** liefert bei alkalisch-oxydativer Aufarbeitung die 1-Hydroxy-3.3-dimethyl-3*H*-indolone-(2) **2a–e**, während 2-Nitro-4-amino-*tert*-butylbenzol (**1f**) photostabil ist. Die Modells substanz **1b** wird in verschiedenen Lösungsmitteln belichtet. Spektroskopische Befunde und die Sensibilisierung durch Benzophenon legen nahe, daß der unterste angeregte Triplettzustand von **1b** mit $n-\pi^*$ -Charakter für die Reaktion verantwortlich ist. Die Quantenausbeute für die Bildung des Produktes **2b** aus **1b** beträgt $(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ mMol/mEinstein. Ein Reaktionsmechanismus, der alle gefundenen Produkte berücksichtigt, wird vorgeschlagen.

Photochemistry of Aromatic Nitro Compounds, III¹⁾

On the Mechanism of Light-Induced Formation of 1-Hydroxy-3.3-dimethyl-2(3*H*)-indolones from *o*-Nitro-*tert*-butylbenzenes²⁾

Irradiation of *o*-nitro-*tert*-butylbenzenes **1a–e** followed by alkaline and oxidative workup affords 1-hydroxy-3.3-dimethyl-2(3*H*)-indolones **2a–e**, whereas 4-amino-2-nitro-*tert*-butylbenzene (**1f**) is photostable. The photolysis of model compound **1b** in several solvents is investigated. Spectroscopic data and the sensitisation by benzophenone suggest that the lowest triplet of **1b** with $n-\pi^*$ -character is the reactive species. The quantum yield for the formation of product **2b** from **1b** is $(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ mmoles/mEinstein. A reaction mechanism accounting for all products found is suggested.

Beim Belichten der *o*-Nitro-*tert*-butylbenzole **1a–e** in methanolischer Lösung erhält man jeweils als Hauptprodukte die 1-Hydroxy-3.3-dimethyl-3*H*-indolone-(2) **2a–e**. Über die Photolyse von **1a** ist an anderer Stelle¹⁾, von **1b** in vorläufiger Form⁴⁾ schon früher berichtet worden. In Anwesenheit von Alkali bei der Photolyse entstehen aus **1a–c** außerdem in kleiner Menge die *o*-Hydroxy-azobenzole **3a–c**. Die

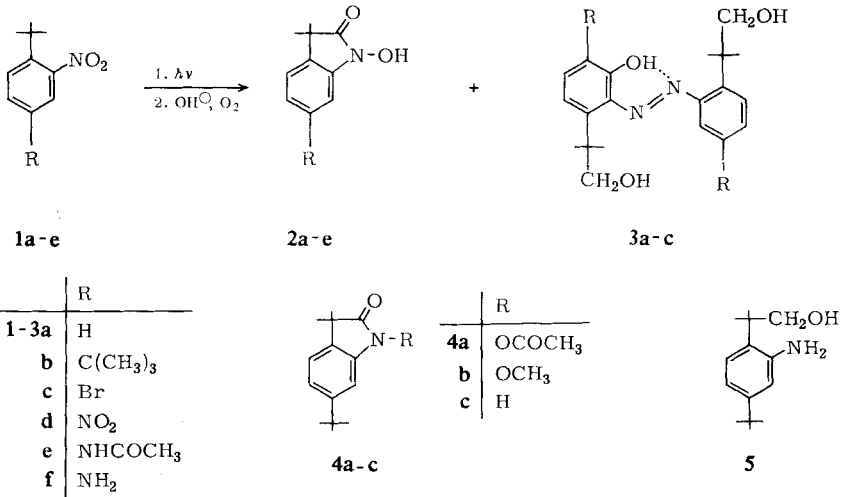
¹⁾ II. Mittel.: *D. Döpp*, Chem. Ber. **104**, 1035 (1971), vorstehend.

²⁾ Teil der Habilitationsschrift *D. Döpp*, Universität Karlsruhe 1970.

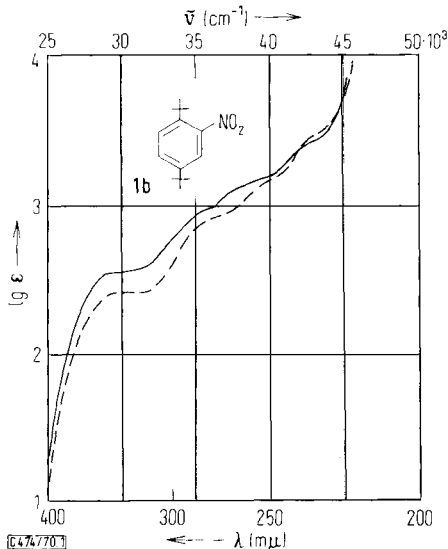
³⁾ Derzeitige Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität, 75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee.

⁴⁾ *D. Döpp*, Chem. Commun. **1968**, 1284.

Hauptprodukte **2a–e** werden auch erhalten, wenn Lösungen von **1a–e** ohne Alkali-zusatz belichtet, anschließend alkalisiert und dann belüftet werden, bis die Lösungs-farbe sich nicht mehr ändert.



2a–e geben die für 1-Hydroxy-3*H*-indolone charakteristische blaue Farbe mit Eisen(III)-chlorid⁵⁾ und zeigen die bereits für das unsubstituierte 1-Hydroxy-3*H*-indolon-(2) gefundene¹⁾ Labilität der *N*-Hydroxygruppe im Massenspektrometer. Da das UV-Spektrum von **1b** (Abbild. 1) nur wenig von dem von **1a** abweicht, wurde zur



Abbild. 1. UV-Spektrum des 2-Nitro-1,4-di-tert-butyl-benzols (**1b**) in Äthanol (—) und in *n*-Hexan (---)

⁵⁾ A. Reissert, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3921 (1908).

eingehenden Untersuchung der Photoreaktionen von **1** die kristalline und leicht zugängliche⁶⁾ Modellverbindung **1b** ausgewählt. Das Hauptprodukt **2b** wurde als Acetylderivat **4a** und Methyläther **4b** charakterisiert und, wie für **2a** beschrieben¹⁾, zum Lactam **4c** reduziert. Zusätzlich isolierte man aus den sauren Auszügen eines Rohphotolysats in geringer Menge das Amin **5**.

Lösungsmiteleinfluß

Die intramolekulare Cyclisierung zu **2b** als stabilem Endprodukt (bei alkalisch-oxydativer Aufarbeitung) findet in allen untersuchten Lösungsmitteln bei Bestrahlung von **1b** mit UV-Licht ($\lambda > 280$ nm) statt (Tab. 1). n-Hexan und Benzol sind weniger

Tab. 1. Bestrahlung von 2-Nitro-1.4-di-tert.-butyl-benzol (**1b**) in verschiedenen Lösungsmitteln

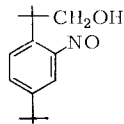
Lösungsmittel	Lichtabsorption (nm) der bestrahlten Lösung	Umsatz %	2b %
n-Hexan	sh 460, sh 435	11.5	12
Benzol	Max. 468, Max. 440	15.8	28.0
Dioxan	Max. 465, Max. 440	17.9	33.6
Aceton	sh 475, Max. 780	16.8	47.1
Isopropylalkohol	sh 475, Max. 780	16.2	37.0
tert.-Butylalkohol ^{a)}	sh 475, Max. 780	18.1	35.0
Diäthylamin	sh 485, Max. 780 ^{b)}	48.1	2
Triäthylamin	Max. 780 ^{b)}	96.5	<1

Erläuterungen: sh = Schulter, Max. = Maximum.

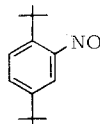
a) + 10% Wasser.

b) Erscheint erst bei Luftzutritt.

geeignet als polare protische und aprotische Solventien, in denen sich während und nach der Belichtung eine bei 780 nm absorbierende Substanz nachweisen läßt, der die Struktur des Nitrosoalkohols **6** zugeordnet wird. Auf Zusatz von Alkali bleicht diese Absorption sofort vollständig und irreversibel aus. Kommen unter Stickstoff photolytisierte Lösungen von **1b** in Di- bzw. Triäthylamin mit Luftsauerstoff in Berührung, so beobachtet man ebenfalls bei 780 nm eine Absorption, die jedoch von 2-Nitroso-1.4-di-tert.-butyl-benzol (**7**)⁷⁾ stammt. Monomere, sterisch gehinderte Nitrosobenzole absorbieren längerwellig⁸⁾ (Nitrosomesitylen: 797 nm^{8a)}) als Nitrosobenzol



6



7

⁶⁾ D. J. Legge, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2086 (1947).

⁷⁾ D. Döpp, Chem. Ber. **104**, 1058 (1971), nachstehend.

⁸⁾ ^{8a)} V. v. Keussler und W. Lüttke, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63**, 614 (1959); ^{8b)} W. J. Mijs, S. E. Hoekstra, R. M. Ulmann und E. Havinga, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **77**, 746 (1958).

(755 nm^{8a)}). Die geringen Ausbeuten an **2b** bei gleichzeitig hohem Umsatz von **1b** in Di- bzw. Triäthylamin zeigen, daß in diesen beiden Lösungsmitteln eine grundsätzlich andersartige Reaktion, nämlich die Photoreduktion der Nitrogruppe durch das Lösungsmittel ohne Beteiligung der Seitenkette, bevorzugt ist, worüber gesondert berichtet wird⁷⁾.

Sensibilisierung durch Benzophenon

Die Energie des untersten angeregten Triplettzustandes von **1b** ist nicht bekannt, jedoch erscheint es statthaft, als Näherungswert die Triplettenergie von Nitrobenzol ($E_T = 62$ kcal/Mol⁹⁾ heranzuziehen. Wenn die Umwandlung **1b**→**2b** vom untersten angeregten Triplettzustand von **1b** aus beginnt, dann sollte sich Benzophenon ($E_T = 69$ kcal/Mol¹⁰⁾) als Sensibilisator eignen. Im Bereich seiner langwelligen n- π^* -Bande absorbiert Benzophenon nur halb so intensiv wie **1b**, bei 254 nm jedoch zehnmal stärker.

Im präparativen Maßstab ergab die sensibilisierte Photolyse von 10 mMol **1b** in Gegenwart von 100 mMol Benzophenon in tert.-Butylalkohol/Wasser mit dem Licht einer Hg-Niederdrucklampe die doppelte Ausbeute an Photoprodukt **2b** wie die direkte Photolyse unter den gleichen Bedingungen, die mehr nicht identifizierte Nebenprodukte lieferte als direkte Photolysen mit langwelligem (>280 nm) UV-Licht. Da es nicht gelang, das unverbrauchte Ausgangsmaterial vom Sensibilisator abzutrennen, kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß Triplett-Benzophenon außer als Sensibilisator noch als dehydrierendes Agens auf Zwischenprodukte wirkt. Die maximal erreichbare Geschwindigkeit der Photoreduktion von Benzophenon z. B. in Isopropylalkohol ist aber 100mal kleiner¹¹⁾ als die Geschwindigkeit der diffusionskontrollierten Energieübertragung.

Bei Belichtung einer Lösung von 100 mMol Benzophenon und 30 mMol Benzhydrol in 250 ccm tert.-Butylalkohol/Wasser war nach acht Stunden 35% des Benzhydrols verbraucht. Der gleiche Ansatz lieferte bei Zusatz von 10 mMol **1b** kein Benzpinakol, sondern das Photoprodukt **2b**. Man darf also davon ausgehen, daß **1b** die Wasserstoffabstraktion aus Zwischenprodukten ebenso löscht wie die aus Benzhydrol. Die Löschung der Pinakolbildung durch geeignete Akzeptoren¹²⁾ wurde schon zum Nachweis des Transfers von Triplett-Energie herangezogen, wenn Triplets als reaktive Spezies ausgeschlossen werden sollten¹³⁾. Sie kann aber ebensogut benutzt werden, um die Beteiligung von Triplets wahrscheinlich zu machen. Aus den beschriebenen Experimenten folgt jedoch nicht zwingend, daß bei der direkten Photolyse der unterste angeregte Triplettzustand von **1b** durchlaufen werden muß.

⁹⁾ G. N. Lewis und M. Kasha, J. Amer. chem. Soc. **66**, 2100 (1944).

¹⁰⁾ W. G. Herkstroeter, A. A. Lamola und G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4537 (1964).

¹¹⁾ N. J. Turro, Molecular Photochemistry, S. 142 ff., W. A. Benjamin, New York und Amsterdam 1965, und dort zitierte Literatur.

¹²⁾ W. M. Moore, G. S. Hammond und R. P. Foss, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2789 (1961).

¹³⁾ H. E. Zimmermann und G. Samuelson, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5971 (1967); H. E. Zimmermann, P. Hackett, D. F. Juers und B. Schröder, ebenda **89**, 5973 (1967); R. M. Kellogg und H. Wynberg, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 5895.

Quantenausbeute der Produktbildung

Ein ungefähres Maß für die Effizienz des untersuchten Photoprozesses stellt die Quantenausbeute der Produktbildung

$$\Phi_p = \frac{\text{Anzahl Moleküle des Produktes } \mathbf{2b}}{\text{Zahl der von } \mathbf{1b} \text{ absorbierten Lichtquanten}}$$

dar, die bei 366 nm in tert.-Butylalkohol (mit 10% Wasser) zu

$$\Phi_p = (1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ mMol/mEinstein}$$

bestimmt wurde. Dieser Wert ist von der gleichen Größenordnung wie die Quantenausbeute des Verschwindens von Nitrobenzol bei 366 nm in Isopropylalkohol, die mit $(1.14 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$ mMol/mEinstein angegeben wird¹⁴⁾. Da die präparativen Ausbeuten etwa 50% des umgesetzten Ausgangsmaterials betragen, kann man abschätzen, daß die Quantenausbeute des Verschwindens von **1b** etwa doppelt so groß sein wird wie die der Produktbildung.

Diskussion des Reaktionsablaufes

Die Oxydation einer Methylgruppe der Seitenkette in **1b** zur Carboxystufe, die mit einer Reduktion der Nitrogruppe zum substituierten Hydroxylamin einhergeht, verläuft über mehrere Stufen und wird mit großer Wahrscheinlichkeit mit einer Wasserstoffabstraktion durch die angeregte Nitrogruppe eingeleitet. Da die β -H-Atome der Seitenkette keinerlei Aktivierung erfahren, bedarf es hierzu eines energischen Abstraktors, und diese Eigenschaft ist für einen $n-\pi^*$ -Zustand typischer als für einen $\pi-\pi^*$ -Zustand. Da aber im UV-Spektrum von **1b** (s. Abbild. 1) beim Übergang zu Äthanol als Lösungsmittel für keine Absorption eine Blauverschiebung zu erkennen ist, und außerdem die Nitrogruppe um 65° ¹⁵⁾ aus der Ebene des Benzolringes hinausgedreht ist, dürfte eine Unterscheidung von $n-\pi^*$ - und $\pi-\pi^*$ -Zuständen problematisch sein.

2-Nitro-4-amino-tert.-butylbenzol (**1f**) ist im Gegensatz zu seinem Acetylderivat **1e** photostabil. In seinem Elektronenspektrum (Abbild. 2) zeigt neben dem kürzestwelligen auch das längstwellige Maximum in Äthanol die für $\pi-\pi^*$ -Übergänge typische Rotverschiebung. Die Aminogruppe senkt die Anregungsenergie des untersten $\pi-\pi^*$ -relativ zu der des untersten $n-\pi^*$ -Überganges. Wird die Aminogruppe acetyliert, so verschwindet jede Rotverschiebung im untersuchten Spektralbereich (Abbild. 3) und die intramolekulare Photocyclisierung **1e**→**2e** ist realisierbar. Diese Befunde sprechen für einen $n-\pi^*$ -Charakter des reagierenden angeregten Zustandes.

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen werden keine Radikal-Anionen gebildet¹⁶⁾. Die Entstehung aller bei der Photolyse von **1b** aufgefundenen Produkte soll daher wie folgt erklärt werden:

¹⁴⁾ R. Hurley und A. C. Testa, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4330 (1966).

¹⁵⁾ B. M. Wepster, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76**, 335 (1957).

¹⁶⁾ ^{16a)} R. L. Ward, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1296 (1961); ^{16b)} A. Carrington, A. Hudson und H. C. Longuet-Higgins, Molecular Physics **9**, 377 (1965); ^{16c)} D. J. Cowley und L. H. Sutcliffe, Chem. Commun. **1968**, 201; ^{16d)} D. J. Cowley und L. H. Sutcliffe, J. chem. Soc. [London] **B 1970**, 569.

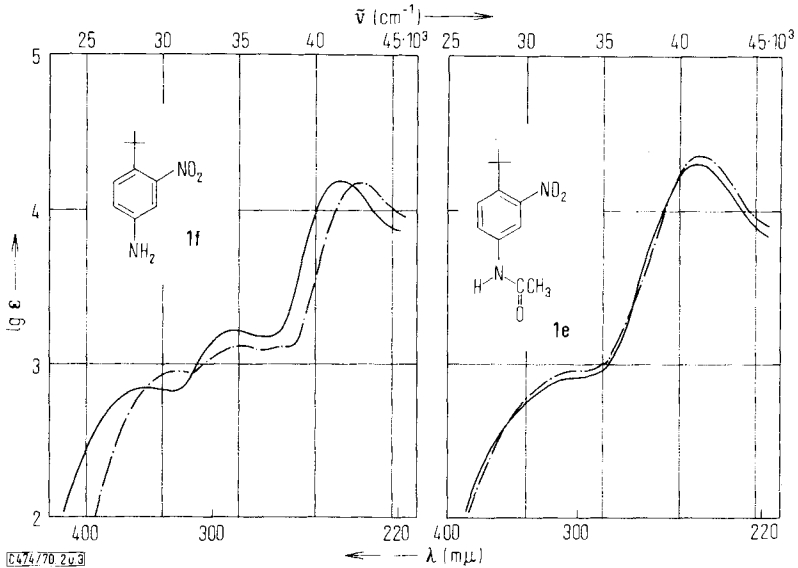


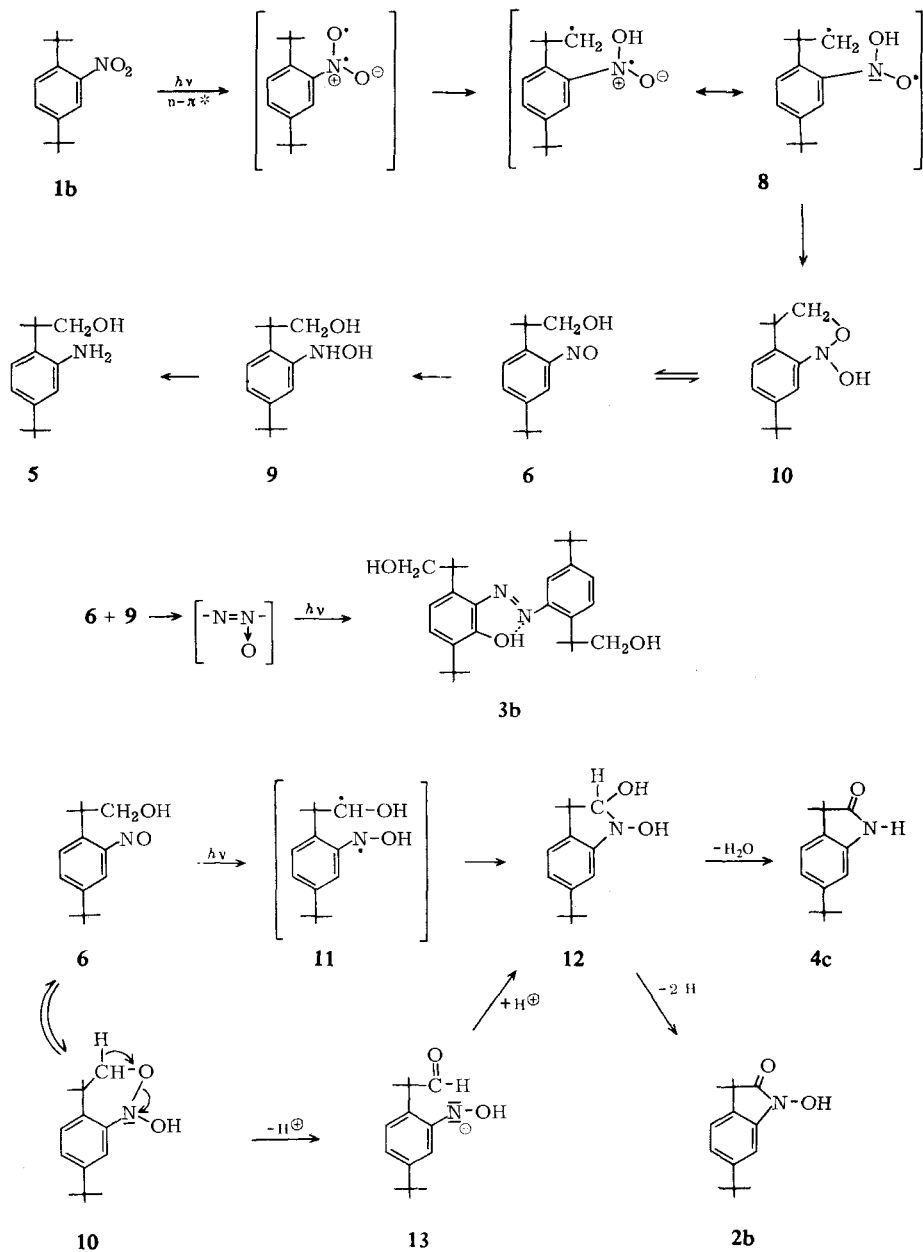
Abbildung. 2 (links). Ultravioletspektrum des 2-Nitro-4-amino-tert.-butylbenzols (**1f**)
 - - - in n-Hexan, — in Äthanol

Abbildung. 3 (rechts). Ultravioletspektrum des 2-Nitro-4-acetamino-tert.-butylbenzols (**1e**)
 - - - in Diäthyläther, — in Äthanol

1b bildet aus dem untersten angeregten $n-\pi^*$ -Triplettzustand durch eine intramolekulare Wasserstoffabstraktion über einen siebengliedrigen Übergangszustand das Diradikal **8**, das zum inneren „Halbacetal“ **10** der nicht isolierten Nitrosoverbindung **6** rekombiniert. Dieser alkaliempfindlichen Substanz **6** wird die erwähnte Absorption bei 780 nm in belichteten Lösungen (Dioxan, Aceton, Alkohole) von **1b** zugeschrieben, ihr intermediäres Auftreten wird auch durch die Isolierung von **5** und **3b** gestützt: Entweder photolytisch oder durch Dunkelreaktionen kann **6** über **9** zu **5** reduziert werden, und möglicherweise entsteht aus je einem Molekül **6** und **9** ein Azoxybenzol, dessen Photolyse analog bekannten Beispielen¹⁷⁾ zu **3b** führt. Zur Verknüpfung des Stickstoffatoms der Nitrosogruppe in **6** mit dem Carbinol-Kohlenstoffatom in der Seitenkette gibt es mehrere Möglichkeiten: In einem zweiten photolytischen Schritt kann **6** über **11** zu **12** cyclisiert werden. Dieser Weg ist der Photolyse von Nitrosobenzol in Methanol¹⁸⁾, bei der ein langlebiges, dem Radikal $C_6H_5-\dot{N}-OH$ zugeschriebenes ESR-Signal beobachtet wird und Azoxybenzol und *o*-Hydroxy-azobenzol entstehen, völlig analog. Andererseits ist auch eine ohne Licht ablaufende intramolekulare Redoxreaktion $10 \rightarrow 13 \rightarrow 12$ denkbar, bei der das bei der Aufarbeitung anwesende Alkali das Proton aus **10** übernimmt. Eine Klärung wird erst möglich sein, wenn **6** rein isoliert ist und seine Reaktionen untersucht werden können. Das auf die eine oder andere Weise gebildete labile *N*-Hydroxy-halbacetal

¹⁷⁾ G. G. Spence, E. C. Taylor und O. Burchardt, Chem. Reviews **70**, 231 (1970), und dort zitierte Literatur.

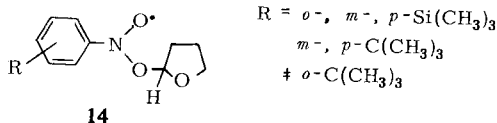
¹⁸⁾ H. Mauser und H. Heitzer, Z. Naturforsch. **20b**, 200 (1965).



12 wird leicht durch Luftsauerstoff oder andere Oxydationsmittel zu **2b** dehydriert oder kann ein Molekül Wasser abspalten, wobei **4c** entsteht. Gerade die letzte Reaktion ist ein Argument für das Auftreten von **12**. Bestrahlt man nämlich pulverisiertes

1b mit simuliertem Sonnenlicht, so entsteht bei der oxydativen Aufarbeitung bevorzugt **2b** (48%) neben 4.1% **4c**, bei der Behandlung der bestrahlten Kristalle mit Acetanhydrid jedoch bevorzugt (14.5%) **4c** neben 9% 1-Acetoxy-3.3-dimethyl-6-tert.-butyl-3*H*-indolon-(2) (**4a**).

Die ESR-Untersuchung der neutralen Radikale, die bei der Belichtung von *o*-, *m*- und *p*-Nitro-tert.-butylbenzolen bzw. den analogen Trimethylsilylbenzolen entstehen¹⁹, zeigte, daß allein aus *o*-Nitro-tert.-butylbenzol (**1a**) bei Belichtung in Tetrahydrofuran ein einheitliches Radikal vom Typ **14**^{16c}) nicht erhalten werden konnte, das beobachtete unsymmetrische ESR-Signal wurde mit der Bildung mehrerer verschiedener Radikale gedeutet¹⁹. Im Lichte der Ergebnisse dieser Arbeit ist es sehr wahrscheinlich, daß dabei Diradikale wie **8** zumindest beteiligt sind.



Herrn Dr. U. I. Záhorszky und Herrn K. Kunkel (Marburg) danke ich für die Aufnahme von Massenspektren, Fräulein D. Becker (Marburg) und Fräulein G. Hitzte für experimentelle Mithilfe. Den *Chemischen Werken Hüls* sei für eine Chemikalienspende gedankt.

Beschreibung der Versuche

Schmpp. wurden unter dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und korrigiert. Elektronenspektren: Beckman DK 2A; IR-Spektren: Perkin-Elmer 421; NMR-Spektren: Varian S-60-A und A-60 mit Tetramethylsilan (τ 10.0) als innerem Standard; Massenspektren (Wiedergabe nur auszugsweise, Intensitätsangaben in Klammern, bezogen auf den base peak = 100%): Atlas CH4 und Varian MAT CH5. Die präparative Plattenchromatographie wurde, wie vorher beschrieben¹⁾, durchgeführt. Elementaranalysen: Dr. O. Pfundt und M. Beller, Göttingen, sowie I. Gerhardt, Karlsruhe.

Bestrahlungen in Lösung

1. *Präparativ*: Es wurden folgende Tauchlampen der Firma Quarzlampengesellschaft Hanau verwendet: In Verbindung mit Kühlmänteln aus Duran- bzw. Solidex-Glas (nicht transparent unterhalb 280 nm) die Hg-Dampf-Hochdruckbrenner TQ-81 70 W (Bedingung A) und TQ-150 150 W (Bedingung B) sowie mit einem Tauchmantel aus Quarzglas ein TNN 15 W-Niederdruckbrenner (Bedingung C). Jeweils für 1/2 Stde. vor dem Einschalten der Lampe und während der Belichtung wurden die Ansätze mit reinstem N₂, der durch drei Waschflaschen mit VSO₄-Lösung geleitet wurde²⁰⁾, gespült.

2. *Teströhrchen*: Die Proben wurden in 21 cm langen und 11 mm weiten Röhren aus Pyrex-Glas mit Quickfit-Gewinde 15 Min. mit nachgereinigtem (s. o.) Stickstoff gespült, sofort fest verschlossen und radial an der Innenseite eines konischen Blechmantels befestigt. In den verbleibenden Hohlraum des waagrecht angeordneten Konus schob man eine 150 Watt-Hg-Hochdrucklampe in einem wassergekühlten Mantel aus Duran-Glas. Während der Belichtung wurde der Konus um die waagrecht stehende Lampe mit 1 U/2 Sek. gedreht, wodurch

¹⁹⁾ J. M. Lynch, P. N. Preston, R. B. Sleight und L. H. Sutcliffe, *J. organomet. Chem.* **20**, 43 (1969).

²⁰⁾ L. Meites und T. Meites, *Analytic. Chem.* **20**, 984 (1948).

eine dauernde Durchmischung der Proben gewährleistet ist. Nach der Belichtung registrierte man sofort das Spektrum der unverdünnten Lösung im sichtbaren Bereich. Den Eindampfrückstand erwärmte man mit 10 ccm 0.1 *n* methanolischer *Natronlauge* unter *Luft-Zutritt* bis zur vollständigen Lösung und ließ mindestens 3 Stdn. offen stehen. Den Eindampfrückstand versetzte man mit genau 10 ccm Wasser und je 10 ccm Cyclohexan und Äther (beide über 0.1 *n* NaOH mit Wasser gesättigt), schüttelte und ließ über Nacht verschlossen stehen. Man registrierte das UV-Spektrum der filtrierten Unterphase und ermittelte die Ausbeute an **2b** aus der Extinktion bei 285 nm.

3. *Bestimmung der Quantenausbeute*: Als Lichtquelle diente ein Bausch & Lomb-High-Intensity-Gittermonochromator mit einer Hg-Dampf-Höchstdrucklampe (Osram HBO 200 Watt) und einem Quarz-Fluorit-Kondensator. Licht der Wellenlänge 366 nm fiel auf eine zylindrische Doppelkammerzelle mit Suprasil-Fenstern und jeweils 80 ccm Inhalt bei einer Schichtdicke von jeweils 50 mm. Die vordere (thermostatisierte) Zelle wurde mit der Untersuchungslösung, die hintere mit Aktinometerlösung beschickt. Während der Bestrahlung (unter Stickstoff und magnetischem Rühren) drang kein Licht in die hintere Zelle. Die Intensität des einfallenden Lichtes wurde vor und nach der Photolyse der Nitroverbindung mit Hilfe des Ferrioxalat-Aktinometers nach *Hatchard* und *Parker*²¹⁾ bestimmt. Zur Messung der Konzentration der gebildeten Eisen(II)-Ionen wurde die Extinktion des Phenanthrolin-Komplexes eines aliquoten Teils mit einer Zeiss-Photometerkombination M4QII-PMQII bei 510 nm bestimmt und mit einer Eichkurve verglichen. Alle Operationen wurden in einem nur von einer gelben 60 Watt-Lampe beleuchteten Raum vorgenommen. Der Eindampfrückstand der belichteten Lösung wurde ebenso wie der einer Blindprobe, wie für die Ansätze in Teströhrchen beschrieben, aufgearbeitet. Der angegebene Wert für die Quantenausbeute der Bildung von **2b** aus **1b** in tert.-Butylalkohol (mit 10% Wasser) ist der Mittelwert aus vier praktisch gleichen Experimenten.

2-Nitro-1.4-di-tert.-butyl-benzol (1b) nach *Legge*⁶⁾, Schmp. 88–89° (Lit.⁶⁾: 88–88.7°, zeigte beim Schütteln seiner Lösung in n-Hexan mit *Natronlauge* keine Färbung.

Bestrahlung in alkalischer Lösung: Eine Lösung von 2.0 g NaOH p.a. in 3 ccm Wasser gab man zu einer Lösung von 5.01 g (21.29 mMol) **1b** in 147 ccm Methanol und 100 ccm Dioxan und bestrahlte 5 Stdn. unter Bedingung A. Die resultierende gelborangefarbene Lösung wurde beim Durchleiten eines lebhaften CO₂-freien *Luft*-Stromes nach 1 Stde. schmutzig braun. Den Eindampfrückstand schüttelte man mit 30 ccm Wasser und 150 ccm Äther, die Ätherphase sodann zweimal mit verd. *Natronlauge* und viermal mit verd. Schwefelsäure.

1-Hydroxy-3.3-dimethyl-6-tert.-butyl-3H-indolon-(2) (2b): Die vereinigten alkalischen Auszüge kochte man mit Aktivkohle und fällte im Filtrat durch Ansäuern 343 mg Kristalle, die aus Äthanol/Wasser 314 mg (52.4%) vom Schmp. 179–180° (teilw. Zers.) gaben. Zur Analyse wurde i. Hochvak. sublimiert.

C₁₄H₁₉NO₂ (233.3) Ber. C 72.07 H 8.21 N 6.00
Gef. C 72.15, 72.05 H 8.18, 8.10 N 5.85, 6.13

IR (CCl₄, 10⁻³ *m*)²²⁾: OH breit 3500–2300/cm, Maximum bei 3100/cm, unabhängig von Verdünnung. – In CHCl₃ (0.1 mm): C=O 1690/cm. – In KBr: 2958, 2927, 2898, 2860, 1694, 1664, 1635, 1625, 1499, 1482, 1450, 1431, 1383, 1363, 1293, 1232, 1198, 1140, 1108, 1091, 1043, 984, 862, 857, 814, 735, 715, 683, 650, 608, 558/cm.

²¹⁾ C. G. *Hatchard* und C. A. *Parker*, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **235**, 518 (1956).

²²⁾ Hauptbanden kursiv.

NMR (CDCl_3): τ -0.3 (breit, 1), m 3.23 (3), s 8.72 (9), s 8.75 (6); in Pyridin- d_5 : τ 1.86 (1), m 3.0 (1), m 3.26 (2), s 8.70 (6), s 8.76 (9).

UV, λ in nm ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) (Cyclohexan): Max. 261.0 (8.6), Min. 231 (2.5), 220 (19); in 0.1 n NaOH: Max. 285.0 (12.6), Min. 242 (2.8), 220 (23).

Massenspektrum: Mit Direkteinlaßsystem: m/e 233 (base peak, M^+), 218 (20, $M-15$, m^* 204), 217 (2), 202 (2), 190 (63, 217-27, m^* 166 oder 233 - 43, m^* 155), ferner mit $>5\%$: m/e 188 (6), 132 (43), 86.5 (8), 72.5 (28), 57 (41), 41 (14). Metastabile Peaks (m^*) bei 180.5 (233 - 28) und 176.2 (233 - 30). Mit Hochtemperatur-Einlaß (160°): $>10\%$ bei m/e 217 (60), 202 (base peak, 217 - 15, m^* 188), 174 (202 - 28, m^* 150).

6-Hydroxy-2,2'-bis-[2-hydroxy-1,1-dimethyl-äthyl]-5,5'-di-tert.-butyl-azobenzol (3b): Die neutrale Fraktion chromatographierte man über eine 3 cm \times 3 cm-Kieselgelsäule mit Cyclohexan. Die ersten 800 ccm des Eluats enthielten 4.404 g (88%) **1b**, Schmp. 88° . An den oberen 2 cm der Kieselgelschicht hafteten die Nebenprodukte als dunkle Zone. Mit Essigester eluierte man 122 mg, die an einer Platte mit Benzol/Essigester (10:1) in 11 Zonen unterschiedlicher Intensität und Beständigkeit getrennt wurden. Aus der langsamen intensiv orangefarbenen Zone isolierte man 11.0 mg orangefarbene Kristalle, die nach Kristallisation aus Cyclohexan 6.0 mg (1%) vom Schmp. $209-210^\circ$ gaben.

$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_3$ (454.6)	Ber. C 73.97	H 9.31	N 6.16
	Gef. C 73.92, 74.06	H 9.29, 9.21	N 6.08, 6.09
	Mol.-Gew. 454 (massenspektrometr.)		

IR (10^{-3} m in CCl_4)²²⁾: OH 3612, 3598, 3457 (breit), 3400-2300/cm (sehr breit). — In KBr: 3454 (breit), 2962, 2911, 2866, 1595, 1572, 1492, 1482, 1461, 1443, 1423, 1391, 1368, 1360, 1344, 1296, 1276, 1226, 1197, 1132, 966, 902, 830, 747/cm.

NMR (CDCl_3): τ -4.75 (1), m 2.05-3.34 (5), 6.67 (2), 6.82 (2), m 8.1 (2), 8.55 (12), 8.63 (9), 8.72 (9).

UV, λ in nm ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) (Cyclohexan): Max. 353.3 (18.5), Min. 273 (1.4), sh 255 (6.8), Plateau 246 (8.3), 220 (23.0).

Die Mutterlaugen enthielten sehr geringe Mengen einer roten Verbindung (λ_{max} 496, 357 nm), die nicht kristallisiert werden konnte. Aus den übrigen teilweise diffusen Zonen des Chromatogramms konnten bisher ebenfalls keine definierten Produkte erhalten werden.

In einem anderen Versuch bestrahlte man 4.143 g **1b** (18.05 mMol) in einer Lösung von 4 g NaOH in 400 ccm Methanol 4 Stdn. unter Bedingung B. Man ließ über Nacht offen stehen und schüttelte den Eindampfrückstand mit Äther und Wasser und anschließend die Ätherphase einmal mit verd. Natronlauge und dreimal mit verd. Schwefelsäure. Man erhielt aus dem Alkaliauszug 203 mg (60%) **2b**, Schmp. $176-179^\circ$, aus der neutralen Fraktion 3.801 g **1b** (91.8%) und 61 mg Nebenprodukte, in denen Verbindung **3b** nach dem Dünnschichtchromatogramm vorhanden war, und aus den sauren Auszügen nach Alkalisieren, Ätherextraktion und Sublimation des Rückstandes 6.8 mg basische Produkte, die an $1/2$ Platte mit Benzol/Essigester (4:1) getrennt wurden.

Verbindung 5, vermutlich 2,2-Dimethyl-2-[2-amino-4-tert.-butyl-phenyl]-äthanol: Aus der mittleren ($R_F \approx 0.3$) Zone isolierte man 4.1 mg, die, i. Hochvak. sublimiert, bei $87.5-89^\circ$ schmolzen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}$ (221.3) Mol.-Gew. Gef. 221 (massenspektrometr.)

IR (KBr)²²⁾: 3380, 3210 (breit), 2967, 2935, 2869, 1623 (breit, δNH_2), 1573, 1511, 1475, 1460, 1393, 1379, 1360, 1285, 1240, 1199, 1142, 969, 937, 900, 879, 829, 795, 773, 750 (breit, γNH_2), 721/cm. — In 10^{-3} m CCl_4 -Lösung: OH 3615, 3584, NH_2 3453, 3361/cm.

Bestrahlung von 1b in neutraler Lösung: Eine Lösung von 8.10 g (34.10 mMol) **1b** in 190 ccm Dioxan und 190 ccm Methanol bestrahlte man 2 Stdn. unter reinstem N₂ mit einer 500 W-Hanovia-Hg-Dampf-Mitteldrucklampe durch einen wassergekühlten Tauchmantel aus Pyrex-Glas. Die vorher bis 380 nm transparente Lösung ($E_{380} = 1$) zeigte nach der Belichtung in 1 cm Schichtdicke ein Maximum bei 780 nm ($E = 0.3$) sowie eine Kante bei 475 nm ($E = 0.5$) und erreichte $E = 1$ bei 420 nm. Man versetzte mit 25 ccm 2*n* NaOH (Ausbleichen der 780 nm-Bande), leitete 2 Stdn. einen lebhaften CO₂-freien Luft-Strom durch, engte stark ein und schüttelte mit 100 ccm Wasser und 300 ccm Äther. Der Ätherauszug gab bei der Chromatographie mit Cyclohexan an einer 3.5 cm dicken und 10 cm hohen Kieselgelsäule 5.94 g (73.4%) **1b**, Schmp. 87–88°. Mit Essigester eluierte man 413 mg, die nach dem Dünnschichtchromatogramm aus 15 Komponenten bestanden und nicht weiter aufgetrennt wurden.

Der alkalische Auszug gab beim Ansäuern 1.429 g eines ockerbraunen Niederschlags, der einmal aus verd. Natronlauge umgefällt und aus Äthanol/Wasser kristallisiert wurde. Man erhielt 1.315 g (61.9%) **2b**, Schmp. 177–179°.

1-Acetoxy-3.3-dimethyl-6-tert.-butyl-3H-indolon-(2) (4a): Eine Mischung von 121 mg (0.51 mMol) **2b**, 1 ccm Pyridin und 1 ccm Acetanhydrid ließ man bei Raumtemp. über Nacht stehen. Der kristalline Rückstand gab aus Cyclohexan 117.2 mg (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 122.5–123.5°, die zur Analyse i. Hochvak. sublimiert wurden.

C₁₆H₂₁NO₃ (275.3) Ber. C 69.79 H 7.69 N 5.09 Gef. C 69.93 H 7.68 N 5.18

IR (KBr)²²⁾: 2964, 2931, 2867, 1798, 1737, 1627, 1490, 1435, 1379, 1364, 1355, 1297, 1252, 1213, 1171, 1139, 1039, 999, 981, 906, 879, 858, 836, 820, 717, 703, 649, 606/cm. — In CHCl₃: 1808 (C=O) und 1727/cm (C=O).

NMR (CDCl₃): τ m 3.31 (2), m 3.64 (1), s 7.76 (3), s 8.65 (6), s 8.77 (9).

Massenspektrum: *m/e* 275 (M⁺, 1.5%), 233 (base peak, M – C₂H₂O).

1-Methoxy-3.3-dimethyl-6-tert.-butyl-3H-indolon-(2) (4b): Überschüssige ätherische Diazomethan-Lösung ließ man bei Raumtemp. 5 Stdn. auf 492 mg (2.11 mMol) **2b** einwirken, vernichtete den Überschuß mit Ameisensäure und extrahierte mit Natronlauge 228 mg (46%) **2b** zurück. Den Eindampfrückstand der Ätherphase chromatographierte man an 2 Platten mit Benzol/Essigester (6:1). Vorn laufende schwache Zonen und das am Start haftende Material wurden verworfen. Aus der Hauptzone, die mit J₂ sichtbar gemacht wurde, eluierte man 250 mg, die bei der Kristallisation aus Methanol/Wasser 139 mg (49.6%) vom Schmp. 86–87° gaben. Die Mutterlaugen gaben nach Wiederholung der Chromatographie nochmals 53 mg (19%).

C₁₅H₂₁NO₂ (247.3) Ber. C 72.84 H 8.56 N 5.66

Gef. C 72.85 H 8.44 N 5.71 Mol.-Gew. 247 (massenspektrometr.)

IR (KBr)²²⁾: 2960, 2934, 2865, 1723, 1620, 1485, 1460, 1433, 1379, 1359, 1290, 1245, 1212, 1138, 1104, 1087, 1045, 983, 956, 892, 864, 851, 825, 753, 736, 712, 691, 651/cm. — In CHCl₃: C=O 1712/cm.

NMR (CDCl₃): m τ 3.35 (3), s 6.23 (3), s 8.70, 8.74 (6+9).

Analog erhielt man aus 620 mg (2.66 mMol) **2b** bei Zusatz von 0.2 ccm BF₃·Äthyläther-Komplex (Merck) 45 mg Ausgangsmaterial zurück, 370 mg (60.6%) **4b** vom Schmp. 86–87° sowie eine zweite Fraktion von 110 mg mit einer öligen Beimengung.

3.3-Dimethyl-6-tert.-butyl-3H-indolon-(2) (4c)

a) Eine Mischung von 496 mg (2.13 mMol) **2b** und 560 mg (2.13 mMol) Triphenylphosphin erhitzte man 5 Stdn. im Einschmelzrohr auf 180° und chromatographierte an 2 Platten mit

Benzol/Essigester (1 : 1). Mit der Front lief eine rote Zone (23 mg Öl + Kristalle, verworfen). Die zweite Zone gab 417 mg vom Schmp. 191 – 193°, aus Cyclohexan/n-Pentan 393 mg (85 %) vom Schmp. 195 – 196°.

b) Eine Lösung von 107 mg (0.39 mMol) **4a** in 2.5 ccm *Eisessig* und 1.5 ccm Wasser kochte man 1 Stde. mit 500 mg *Zn-Staub*. Der Benzolextrakt des Eindampfrückstandes gab 82 mg vom Schmp. 188 – 193°. Aus der ätherischen Lösung extrahierte man geringe Mengen **2b** (durch Verseifung entstanden) und erhielt nach Kristallisation aus Cyclohexan 65 mg (71 %) vom Schmp. 195 – 196°.

c) Eine Lösung von 233 mg (1.0 mMol) **2b** in 7 ccm *Eisessig* und 3 ccm Wasser kochte man mit 3.0 g *Zn-Staub* 8 Stdn., engte das Filtrat auf $\frac{1}{4}$ ein, verdünnte mit 30 ccm Wasser und erhielt 190 mg vom Schmp. 194 – 196°, aus Cyclohexan 170.3 mg (78 %) vom Schmp. 195 – 196°. Zur Analyse wurde i. Hochvak. sublimiert, Schmp. 196 – 197°.

$C_{14}H_{19}NO$ (217.3) Ber. C 77.38 H 8.81 N 6.45 Gef. C 77.50 H 8.89 N 6.43

IR (KBr)²²: 3177 (breit), 2965, 2928, 2905, 2867, 1704, 1625, 1496, 1463, 1445, 1392, 1377, 1361, 1337, 1305, 1273, 1233, 1203, 1169, 1141, 1103, 950, 864, 835, 823, 795 (breit), 737 (breit), 692, 650, 580/cm. -- In $CHCl_3$: C=O 1713/cm. -- In CCl_4 , 10^{-3} m: NH 3450/cm.

NMR ($CDCl_3$): τ 0.2 (breit, 1), m 2.94 (3), s 8.58 (6), s 8.69 (9).

UV, λ in nm ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) (Äthanol): sh 288 (1.2), Plateau 278 (1.7), Max. 251 (7.2); in Cyclohexan Max. 291 (1.4), Max. 281.6 (1.8), Max. 247.0 (7.0), Min. 227.4 (3.6), 220 (8.5).

Massenspektrum: m/e 217 (M^+ , 60%), 202 ($M-15$, base peak).

Lösungsmiteleinfluß auf die Photolyse von 1b: Jeweils 1.4 mMol **1b** wurden in 16 ccm des in Tab. 2 angegebenen Lösungsmittels 10.5 Stdn. in verschlossenen Röhrchen aus Pyrex-Glas in der angegebenen Weise bestrahlt und aufgearbeitet. Das unumgesetzte Ausgangsmaterial wurde bei den Ansätzen 1–6 durch Chromatographie des neutralen Teils über 6 cm hohe Kieselgelsäulen von 1 cm Durchmesser mit Cyclohexan zurückgewonnen. Mit Essigester eluierte man die neutralen Nebenprodukte bis auf geringe Mengen farbiger Substanzen, die selbst mit Äthanol nicht eluiert werden konnten. Die neutralen Fraktionen der Ansätze 7 und 8 chromatographierte man an je 1 Platte mit Cyclohexan. Dabei wanderte eine grüne Zone mit und hinter der Fließmittelfront, gefolgt von der farblosen Zone des Ausgangsmaterials und den (teilweise am Start verbliebenen) Nebenprodukten. Ausb. von **2b** und weitere Einzelheiten s. Tab. 1.

Tab. 2. Einwaagen und Auswaagen von **1b** und neutralen Nebenprodukten der Ansätze zur Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses

Ansatz Nr.	Lösungsmittel	Einwaage (mg)	Auswaage (mg)	Auswaage Neutrale Nebenprodd. (mg)
1	n-Hexan	329.7	294.6	11.6
2	Benzol	329.5	281.5	19.4
3	Dioxan	329.9	275.6	21.5
4	Aceton	327.7	276.0	11.6
5	Isopropylalkohol	329.1	280.0	12.8
6	tert.-Butylalkohol	327.7	272.3	8.7
7	Diäthylamin	329.8	171.0	40.3 (+ 74 mg 7 ¹)
8	Triäthylamin	330.4	12.0	206.5 (+ 76 mg 7 ¹)

Sensibilisierung: *Benzophenon* (Merck) wurde zweimal aus Äthanol kristallisiert, Schmp. 48°. Lösungen der unter a) bis i) angegebenen Zusammensetzung in tert.-Butylalkohol mit 3% Wasser (Gesamtvol. jeweils 330 ccm) spülte man 1 Stde. mit reinstem N₂ und bestrahlte unter Bedingung C 8 Stdn. Bei den Ansätzen b), c) und d) mußte im Abstand von jeweils 1.5 Stdn. der Belag aus Benzpinakol vom Tauchmantel entfernt werden. Die Ansätze b), c), g) bis i) wurden zur Trockne eingedampft, mit 5 ccm 2*n* NaOH und 50 ccm Methanol unter Luft-Zutritt und Rühren 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, eingengt, mit 30 ccm Wasser versetzt und ausgeäthert. In den Ansätzen g), h) und i) konnte kein Benzpinakol nachgewiesen werden.

a) Blindversuch mit 18.24 g (0.1 Mol) *Benzophenon*. Kristallisation der stark eingengten Lösung und Chromatographie der Mutterlauge mit Cyclohexan/Essigester (10 : 1) an Kiesgelgabeln gaben 17.28 g (94.5%) *Benzophenon* zurück. Das Dünnschichtchromatogramm der langsam wandernden Zonen zeigte 5 Komponenten.

b) Die sensibilisierte Photolyse von 2.430 g (10.34 mMol) **1b** in Anwesenheit von 18.37 g (0.1 Mol) *Benzophenon* gab 302 mg **2b**, Schmp. 179°. Es gelang nicht, das unverbrauchte Ausgangsmaterial vom Sensibilisator zu trennen.

c) Die direkte Photolyse von 2.366 g **1b** (10.08 mMol) unter sonst gleichen Bedingungen gab 1.673 g (70.7%) vom Schmp. 88° zurück sowie 154 mg (22.4%) **2b**, Schmp. 179°.

d) bis i) s. Tab. 3, Isolierung des Benzpinakols durch Kristallisation.

Tab. 3. Einwaagen und Auswaagen der Sensibilisierungsversuche d) bis i)

Versuch	Einwaagen			Auswaagen	
	Benzo-phenon (g)	Benz-hydröl (g)	1b (g)	Benzpinakol (g)	2b (mg)
d)	18.29	1.89	—	1.455 (39%)	—
e)	18.24	3.70	—	3.19 (43%)	—
f)	18.24	5.64	—	3.93 (35%)	—
g)	18.44	1.84	2.415	—	180
h)	18.25	3.68	2.375	—	159
i)	18.34	5.71	2.403	—	170

Bestrahlung von pulverisiertem 2-Nitro-1,4-di-tert.-butyl-benzol (1b): Portionen zu 10 g belichtete man 8 Stdn. aus 40 cm Entfernung mit 2 Osram Vitalux 300 W-Lampen. Nach jeweils 2, 4 und 6 Stdn. wurde das Kristallpulver fein verrieben.

a) *Alkalischoxydative Aufarbeitung:* Eine 10.13 g-Probe erwärmte man bis zur vollständigen Lösung mit 300 ccm Methanol, versetzte mit 25 ccm 2*n* NaOH und leitete 2 Stdn. einen lebhaften CO₂-freien Luft-Strom durch die dunkle Mischung, die bald kristallines Ausgangsmaterial ausschied. Man engte stark ein, schüttelte mit je 200 ccm Wasser und Äther und extrahierte die wäßrige Phase noch zweimal mit Äther. Den Rückstand der vereinigten Ätherauszüge chromatographierte man über eine 6 cm hohe und 5 cm dicke Kieselsäule mit Cyclohexan. Die ersten 1000 ccm gaben 8.52 g (84%) **1b**, Schmp. 87–88°. Vom Säulenkopf eluierte man mit Essigester 464 mg eines braunroten Lacks, der an 2 Platten mit Benzol/Essigester (5 : 1) in 10 Zonen getrennt wurde, von denen die ersten 8 diffusen jeweils nur sehr wenig Material enthielten und verworfen wurden. Die neunte (intensivste) Zone gab 60.7 mg (4.1%) **4c**, Schmp. 197° (aus Cyclohexan). Die zehnte Zone gab 14.4 mg farblose Kristalle vom Schmp. 157–158°. Die alkalische Phase säuerte man an und kristallisierte die Fällung aus Äthanol/Wasser um. Man erhielt 762 mg (47.7%) **2b**, Schmp. 179°.

b) *Acetylierung des Photolysats*: Eine Probe von 7.950 g ließ man mit je 20 ccm *Acetanhydrid* und *Pyridin* über Nacht bei Raumtemp. stehen und chromatographierte den Rückstand an einer 3.3 cm dicken und 15 cm hohen Kieselsäule. Man eluierte mit 1300 ccm Cyclohexan 6.535 g (82.2%) **1b** vom Schmp. 87–88°, danach mit 200 ccm Cyclohexan/Benzol (4:1) (kein Rückstand) und 300 ccm 1:1 (wenig schmieriger Rückstand). Bei Übergang zu reinem Benzol wurden mit den nächsten 400 ccm (gelb) 228.5 mg eluiert, die bei der Kristallisation aus n-Hexan 154 mg (9.0%) **4a** vom Schmp. 122° gaben. Mit 400 ccm Benzol/Essigester (1:1) eluierte man 1.088 g Öl, das beim Stehenlassen 200 mg Kristalle ausschied, aus Cyclohexan erhielt man 192.6 mg (14.5%) **4c**, Schmp. 197°. Weitere definierte Produkte wurden nicht erhalten, ebensowenig bei weiterer Elution mit Essigester.

Bestrahlung der o-Nitro-tert.-butylbenzole 1c–f

4-Brom-2-nitro-tert.-butylbenzol (1c) wurde nach Literaturangaben²³⁾ dargestellt. Sdp._{0.9} 108°, n_D^{20} 1.5501 (Lit.²³⁾; Sdp.₄ 115–116°, n_D^{20} 1.4933). Das Gaschromatogramm (50 m-Golay-Säule IG1, Apiezonfett L, 180°, 0.7 atü, N₂) zeigt 14 Min. Ret.-Zeit und keine Verunreinigungen.

Photolyse in alkalischer Methanollösung: Zu einer klaren Lösung von 1.2 g *Natrium* in 250 ccm *Methanol* gab man 5.12 g (19.85 mMol) **1c** und bestrahlte 4.5 Stdn. unter Bedingung A. Den Rückstand der rotbraunen Lösung säuerte man mit 25proz. *Salpetersäure* an, extrahierte fünfmal mit Äther, kochte mit Aktivkohle auf und fällte im Filtrat 143 mg Silberbromid. Die vereinigten Ätherauszüge färbten sich beim Schütteln mit verd. *Natronlauge* tief rot, diese Färbung ging beim Waschen mit gesätt. Natriumsulfatlösung in orange über. Der ölige Eindampfrückstand schied 35 mg Kristalle aus (Schmp. 224–225°, aus Benzol), bei denen es sich nach den Spektren um *5.5'-Dibrom-6-hydroxy-2.2'-bis-[2-hydroxy-1.1-dimethyl-äthyl]-azobenzol (3c)* handelt. Eine befriedigende Elementaranalyse wurde nicht erhalten.

IR (KBr): 1588, 1563, 1474, 1449, 1411, 1369, 1287, 1221, 1191, 1139, 1119, 967, 887, 877, 864, 831, 783, 754/cm. — In CCl₄, 10⁻³ m: 3609, 2971, 2925, 2867/cm.

NMR (DMSO-d₆): τ -3.57 (1), m 2.0–3.2 (5), 5.70 (breit, 2 OH), 6.76 (2), 6.97 (2), 2 s 8.85, 8.92 (12).

C₂₀H₂₄Br₂N₂O₃ (500.3) Molekül-Ion: *m/e* 498, 500, 502 (1:2:1).

Das überstehende Öl chromatographierte man mit Petroläther (40–60°) über eine 3 cm dicke und 6 cm hohe Kieselsäule. Die ersten 800 ccm enthielten 4.095 g (80%) **1c**. Mit Essigester eluierte man 259 mg eines 13-Komponenten-Gemisches, das nicht weiter getrennt wurde.

6-Brom-1-hydroxy-3.3-dimethyl-3H-indolon-(2) (2c): Den alkalischen Auszug des Photolysats von **1c** filtrierte man heiß mit Aktivkohle und fällte beim Ansäuern 392 mg, die nach zweimaliger Kristallisation aus Cyclohexan 300 mg (29.4%) vom Schmp. 172–173° ergaben.

C₁₀H₁₀BrNO₂ (256.1) Ber. C 46.90 H 3.94 Br 31.20 N 5.47

Gef. C 46.76 H 3.81 Br 30.73 N 5.53

Molekül-Ion *m/e* 255, 257

IR (KBr)²²⁾: 1695, 1605, 1518, 1470, 1421, 1381, 1222, 1119, 1056, 1039, 977, 958, 912, 849, 734, 708, 678/cm. — In CCl₄, 10⁻³ m: OH 3500–2300; 2971, 2936, 2861/cm.

NMR (CDCl₃): τ -0.64 (breit, 1), m 2.6–3.1 (3), s 8.68 (6).

UV, λ in nm ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) (Äther): sh 298 (2.2), Plateau 289 (2.8), Max. 261.4 (8.4), Min. 236.4 (3.2), 226 (11.5). — In 0.1 n NaOH: Max 291.4 (10.8), Min. 249 (2.1), Max. 222.0 (20.4).

²³⁾ M. S. Carpenter, W. M. Easter und T. F. Wood, J. org. Chemistry **16**, 586 (1951).

6-Nitro-1-hydroxy-3.3-dimethyl-3H-indolon-(2) (**2d**): Eine Lösung von 3.89 g (17.35 mMol) *2,4-Dinitro-tert.-butylbenzol*²⁴ (**1d**) in 400 ccm tert.-Butylalkohol (mit 10% Wasser) bestrahlte man 3 Stdn. unter Bedingung B. Den Rückstand der gelben Lösung schüttelte man mit Äther und dann dreimal mit verd. *Natronlauge* unter *Luft*-Zutritt. Den Rückstand der Ätherphase chromatographierte man über eine 2 cm hohe Kieselgelschicht von 5.5 cm Durchmesser mit Petroläther (40–60°) und erhielt aus den ersten 1100 ccm 3.580 g **1d**, Schmp. 63–64°, zurück. Mit Äther wurden 120 mg dunkles Öl eluiert, das noch 40 mg **1d** enthält. Die alkalischen Auszüge gaben nach Ansäuern und Ätherextraktion 100 mg eines öligen Rückstands, der beim Stehenlassen teilweise kristallisierte. Aus Benzol 75.0 mg (27.6%) gelbliche Kristalle, Schmp. 199–200° (Zers.). Zur Analyse wurde i. Hochvak. sublimiert.

C₁₀H₁₀N₂O₄ (222.2) Ber. C 54.05 H 4.54 N 12.61

Gef. C 54.05 H 4.75 N 12.58 Mol.-Gew. 222 (massenspektrometr.)

IR (KBr)²²): 1717, 1693, 1612, 1526, 1459, 1436, 1382, 1341, 1264, 1222, 1037, 985, 866, 790, 784, 730, 709, 680/cm. — In CCl₄, 10⁻³ m: 3400–2300/cm (OH).

NMR (CDCl₃): τ –0.33 (breit, 1), m 1.97, 2.56 (zusammen 3), s 8.58 (6).

UV, λ in nm (ε · 10⁻³) (Äther): Max. 348.0 (2.0), Min. 303 (0.6), Max. 247.0 (25.5), 220 (6.2). — In 0.1 n NaOH: breites Max. 396.0 (0.9), Max. 274.2 (19.4), 220 (4.9).

6-Acetamino-1-hydroxy-3.3-dimethyl-3H-indolon-(2) (**2e**): Eine Lösung von 32.60 g (0.14 Mol) *2-Nitro-4-acetamino-tert.-butylbenzol*²⁴ (**1e**) (Schmp. 116.5–117.5°, Lit.²³): 115–116°) in 1500 ccm Methanol bestrahlte man in 4 Portionen jeweils 4 Stdn. unter Bedingung B. Die ätherische Lösung des Eindampfrückstandes schüttelte man fünfmal mit verd. *Natronlauge* unter *Luft*-Zutritt. Aus der Ätherphase kristallisierten beim Einengen 31.87 g **1e**, das durch braune Nebenprodukte verunreinigt war. Aus den vereinigten alkalischen Auszügen fiel beim Ansäuern ein Teil des Produkts aus. Die Mutterlauge wurde siebenmal ausgeäthert und der Eindampfrückstand zusammen mit der Kristallfraktion aus Äthanol/Wasser dreimal umkristallisiert: 220 mg (max. 30%) vom Schmp. 235–238° (Zers.). Zur Analyse wurde i. Hochvak. bei 120–130° getrocknet.

C₁₂H₁₄N₂O₃ (234.2) Ber. C 61.52 H 6.02 N 11.96

Gef. C 61.75 H 6.22 N 11.76 Mol.-Gew. 234 (massenspektrometr.)

IR (KBr)²²): Sehr breite OH-Bande um 2900; 3292, 3228, 3150, 3120, 2936, 2923, 1702, 1606, 1558, 1432, 1380, 1281, 1222, 1189, 1122, 1038, 1014, 988, 964, 859, 824, 769, 732, 712, 665, 611, 597, 558/cm. — Wegen der äußerst geringen Löslichkeit in CCl₄ ist die Ermittlung der OH- und NH-Absorptionen in Lösung nicht möglich.

UV, λ in nm (ε · 10⁻³) (0.1 n NaOH): Max. 293.5 (9.8), Min. 268 (5.7), Max. 241.6 (23.9), 220 (11.3).

Versuchte Photolyse von 2-Nitro-4-amino-tert.-butylbenzol (**1f**): Eine Lösung von 3.0 g *Natriummethylat* und 2.574 g (13.28 mMol) **1f**²⁴ (Schmp. 57.5–58.5°, Lit.²⁴): 58.5–59°) in 250 ccm Methanol bestrahlte man 8 Stdn. unter Bedingung A. Die Farbe der Lösung vertiefte sich bei Bestrahlung nur geringfügig, das UV-Spektrum einer verdünnten Probe wies im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Veränderung auf. Der Eindampfrückstand wurde mit Wasser und Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der Ätherphase (2.559 g, >99%) bestand aus praktisch reinem **1f** (Schmp. 57.5–58°). Die Unterphase gab nach Ansäuern und Ätherextraktion wenige mg eines dunklen Öls, das nicht kristallisierte und auch mit FeCl₃ keine Farbreaktion gab.

²⁴ H. J. B. Biekart, H. B. Dessens, P. E. Verkade und B. M. Wepster, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **71**, 321 (1952).