

Dietrich Döpp

Photochemie aromatischer Nitroverbindungen, IV<sup>1)</sup>

## Die Produkte der Bestrahlung des 2-Nitro-1.4-di-tert.-butylbenzols in aliphatischen Aminen<sup>2)</sup>

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Marburg und dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe<sup>3)</sup>

(Eingegangen am 14. Dezember 1970)

Bei der Photolyse des sterisch gehinderten 2-Nitro-1.4-di-tert.-butylbenzols (**2**) in Diäthyl- und Triäthylamin werden drei konkurrierende Prozesse beobachtet: 1. Photoreduktion der Nitrogruppe durch das Lösungsmittel zum Hydroxylamin und in geringem Umfang zum Amin, 2. Intramolekulare Cyclisierung zu **1**, ein Prozeß, der vordem als einzige Reaktion von **2** bei Bestrahlung in verschiedenen anderen Lösungsmitteln beobachtet worden war, und 3. die Isomerisierung von **2** zum 2.5-Di-tert.-butylbenzochinon-monoxim (**20**).

**Photochemistry of Aromatic Nitro Compounds, IV<sup>1)</sup>**

**The Products of Irradiation of 1.4-Di-tert-butyl-2-nitrobenzene in Aliphatic Amines<sup>2)</sup>**

Upon photolysis of the sterically hindered 1.4-di-tert-butyl-2-nitrobenzene (**2**) in diethyl- and triethylamine three competing processes are observed: 1. photoreduction by the solvent of the nitro group to the hydroxylamine and to a small extent to the amine, 2. intramolecular cyclisation to **1**, a process which was previously observed as the sole reaction when **2** was irradiated in various other solvents, and 3. isomerisation of **2** into 2.5-di-tert-butylbenzoquinone monoxime (**20**).

Die Photoreduktion von Nitrobenzol wurde schon früh beobachtet<sup>4)</sup> und wird unter Einbeziehung zahlreicher Derivate in neuerer Zeit von mehreren Arbeitskreisen<sup>5–9)</sup> untersucht.

Als Wasserstoff liefernde Lösungsmittel werden Isopropylalkohol<sup>5,6,8)</sup>, Di- und Triäthylamin<sup>5)</sup>, Tri-n-butylstannan in Benzol<sup>7)</sup> sowie konzentrierte Salzsäure<sup>8)</sup> verwendet und als

<sup>1)</sup> III. Mittel.: *D. Döpp*, Chem. Ber. **104**, 1043 (1971), vorstehend.

<sup>2)</sup> Teil der Habilitationsschrift *D. Döpp*, Universität Karlsruhe 1970.

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

<sup>4)</sup> *G. Ciamician* und *P. Silber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 2899 (1886).

<sup>5)</sup> <sup>5a)</sup> *J. A. Bartrop*, *N. J. Bunce* und *A. Thomson*, J. chem. Soc. [London] **C** **1967**, 1142;

<sup>5b)</sup> *J. A. Bartrop* und *N. J. Bunce*, ebenda **1968**, 1467.

<sup>6)</sup> *R. Hurley* und *A. C. Testa*, a) J. Amer. chem. Soc. **88**, 4330 (1966); b) ebenda **89**, 6917 (1967); c) ebenda **90**, 1949 (1968).

<sup>7)</sup> *W. Trotter* und *A. C. Testa*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 7044 (1968).

<sup>8)</sup> *R. L. Letsinger* und *G. G. Wubbels*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5041 (1968).

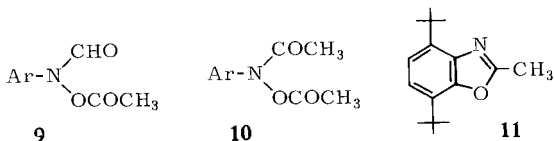
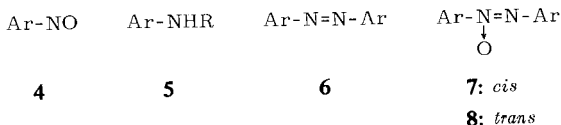
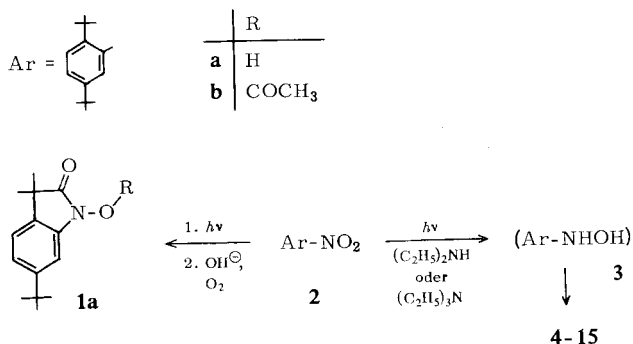
<sup>9)</sup> *S. Hashimoto* und *K. Kano*, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 3509.

Reduktionsprodukte werden Aniline<sup>5b,9)</sup>, kernchlorierte Aniline<sup>6b,8)</sup>, Azo-, Azoxy- und *o*-Hydroxy-azobenzol<sup>5)</sup> sowie Phenylhydroxylamine<sup>6a,9)</sup> erhalten. Im weiteren Sinne gehören auch die lichtinduzierten Entoxygenierungen aromatischer Nitroverbindungen dazu<sup>10)</sup>. Bei Belichtung von Nitrobenzol in Anwesenheit von Basen wird das Nitrobenzol-Radikal-Anion erhalten<sup>11-13)</sup>, jedoch wurde bestritten<sup>5b)</sup>, daß es Zwischenprodukt der Photoreduktion sein könne.

In diesem Zusammenhang erschien es von Interesse, daß die Photoreduktion des sterisch gehinderten 2-Nitro-1,4-di-*tert*-butyl-benzols (**2**) zum 2,5-Di-*tert*-butyl-phenylhydroxylamin (**3**) in Isopropylalkohol als gutem Wasserstoffdonator *nicht* gelingt, wohl aber in Di- bzw. Triäthylamin<sup>1)</sup>. Die Fähigkeit der benutzten Lösungsmittel, als Wasserstoffdonatoren zu wirken, kann also nicht allein von Bedeutung sein.

Das UV-Spektrum von **2** in Di- und Triäthylamin zeigt gegenüber dem in Äthanol<sup>1)</sup> keine zusätzlichen Banden und nur sehr geringe Verschiebungen.

Das Schwergewicht dieser Arbeit soll auf der Isolierung von Produkten liegen, die sich von **3** ableiten lassen. Für eine Diskussion des Mechanismus der Photoreduktion von Nitrobenzolen sei auf die Literatur<sup>5b,12)</sup> verwiesen.

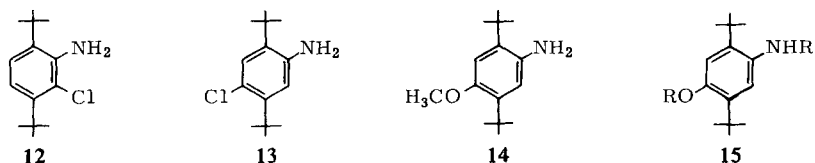


<sup>10)</sup> R. J. Sundberg, R. H. Smith jr. und J. E. Bloor, J. Amer. chem. Soc. **91**, 3392 (1969).

<sup>11)</sup> B. P. Ayscough, F. P. Sargent und R. Wilson, J. chem. Soc. [London] **1963**, 5418.

<sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> G. A. Russell und E. J. Geels, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1333; <sup>12b)</sup> G. A. Russell, E. J. Geels, F. J. Smentowski, K. Y. Chang, J. Reynolds und G. Kraupp, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3821 (1967).

<sup>13)</sup> A. van Vliet, J. Cornelisse und E. Havinga, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **88**, 1339 (1969).

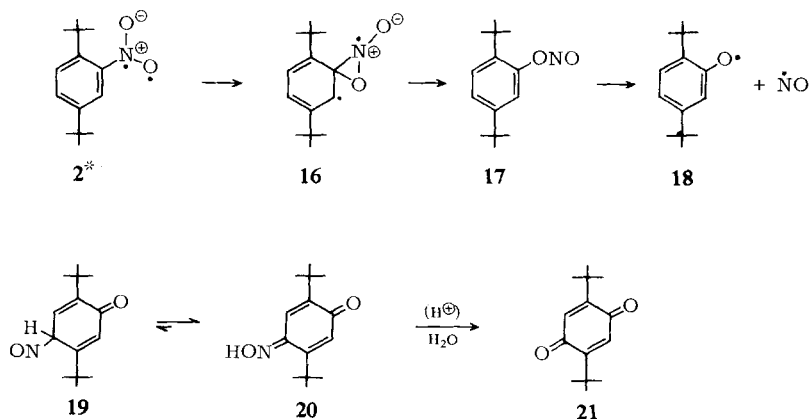


Die Photolyse von 2-Nitro-1.4-di-tert.-butyl-benzol (**2**) in Kohlenwasserstoffen, Dioxan, Methanol, Isopropylalkohol und tert.-Butylalkohol liefert nach alkalisch-oxydativer Aufarbeitung als Hauptprodukt 1-Hydroxy-3.3-dimethyl-3*H*-indolon-(2) (**1a**)<sup>1)</sup>, während aus Photolyseansätzen von **2** in Di- und Triäthylamin überwiegend je nach Aufarbeitung verschiedene (thermische) Folgeprodukte **4**, **6**–**15** des Phenylhydroxylamins **3** erhalten werden.

Es ist bisher nicht gelungen, das offenbar sehr empfindliche Hydroxylamin **3** aus den Photolysaten zu isolieren. Für alle beschriebenen Folgeprodukte gibt es jedoch analoge Beispiele aus den Arbeiten von *Bamberger*<sup>14)</sup> über die Reaktionen des Phenylhydroxylamins, nämlich dessen Oxydation in Gegenwart und bei Abwesenheit von Lauge<sup>14a)</sup>, die Kondensation mit Nitrosobenzol<sup>14b)</sup>, die Reaktionen mit Mineralsäuren in Gegenwart von Alkoholen<sup>14c,d)</sup> (die zu *o*- und *p*-Alkoxy- bzw. -Hydroxyanilinen und kernhalogenierten Anilinen führen) und schließlich die Acetylierung<sup>14e)</sup> zu *N*-Acetyl- bzw. *O,N*-Diacetyl-phenylhydroxylamin. Aus fast allen Ansätzen konnte auch das Amin **5a** bzw. sein Acetylderivat **5b** isoliert werden.

Die intramolekulare Photoreduktion von **2** zu **1** läßt sich jedoch auch in Di- und Triäthylamin nicht völlig unterdrücken, wie die Isolierung von **1b** aus einigen Ansätzen beweist (s. Tab.).

Eine dritte konkurrierende Photoreaktion, nämlich die Umwandlung von **2** in **20**, läßt sich nach *Chapman*<sup>15)</sup> als Isomerisierung der angeregten Nitroverbindung **2**



<sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> *E. Bamberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 113 (1900); <sup>14b)</sup> *E. Bamberger* und *E. Renauld*, ebenda **30**, 2278 (1897); <sup>14c)</sup> *E. Bamberger* und *J. Lagutt*, ebenda **31**, 1500 (1898); <sup>14d)</sup> *E. Bamberger*, ebenda **33**, 3600 (1900); <sup>14e)</sup> *E. Bamberger*, ebenda **51**, 636 (1918).

<sup>15)</sup> *O. L. Chapman*, *A. A. Griswold*, *E. Hoganson*, *G. Lenz* und *J. Reasoner*, Pure appl. Chem. **9**, 585 (1964).

über **16** zum Salpetrigsäureester **17**, dessen photolytische oder thermische Homolyse zu **18** und Stickstoffmonoxid mit anschließender Rekombination zu **19** verstehen. Dimerisierungsprodukte von **18** wurden bisher nicht gefunden.

Die Tab. gibt eine Übersicht über die Photolyse- und Aufarbeitungsbedingungen sowie über die Ausbeuten aller Produkte. Einige davon bedürfen eines kurzen Kommentars.

Versuchsbedingungen und Ausbeuten aller Produkte der Photolyse von 2-Nitro-1.4-di-tert.-butyl-benzol (**2**)

Ansatz	Umsatz %	%					Ausbeuten in %		andere
		1b	4	5	6	8	15	11	
A	100		11.8	6.4	0.3	1.7			12: 6.8; 13: 15.9; 7: 8.4
B	100			3.3			22.7		14: 20.6; 21: 2.6
C	100			19.0			(+)	2.6	25: 3.3; C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO: 1.1
D	24			3.4				6.5	40.0 C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO: 0.4
E	89	1	1	7.6	(+)	38.1			9: 0.6; 10: 0.6; C <sub>32</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> O: 3.7
F	92	2.2	0.9	5.5	(+)	12.2	0.9		
G	64	2.3	74.6			(+)	0.13		20: 8.6

Versuchsbedingungen: A – E Lösungsmittel Triäthylamin. Behandlung der Eindampfrückstände: A mit Methanol und Luftsauerstoff und anschließend mit Salzsäure; B mit Methanol und Schwefelsäure; C und D mit Acetanhydrid; E mit methanolischer Natronlauge und Luftsauerstoff. – F Lösungsmittel Triäthylamin/Methanol (1:1), Rückstand wie bei E. – G Lösungsmittel Diäthylamin, unmittelbar nach Belichtung mit Luftsauerstoff nachbehandelt. Ausbeuten <0.1% sind mit (+) gekennzeichnet.

### Oxydationsprodukte des 2.5-Di-tert.-butyl-phenylhydroxylamins (**3**)

2-Nitroso-1.4-di-tert.-butyl-benzol (**4**) wird bei der Luftoxydation des unter Stickstoff aus **2** in Diäthylamin gewonnenen Photolysats in guter Ausbeute erhalten. Es läßt sich unzersetzt im Vakuum als türkisblaues Öl destillieren und erstarrt bei 28° zu einer blauen Kristallmasse<sup>16)</sup>. Im IR-Spektrum eines Films erkennt man die intensive N=O-Valenzschwingung des Nitroso-Monomeren<sup>17a)</sup> bei 1488/cm. In 0.018 molarer Lösung in n-Hexan hat **4** einen molaren Extinktionskoeffizienten von 35 im n(N)-π\*-Maximum bei 778 nm (Nitrosomesitylen: λ<sub>max</sub> 797 nm in Benzol, ε 53.5 bei unendlicher Verdünnung<sup>17b)</sup>). Die Rotverschiebung relativ zu Nitrosobenzol (λ<sub>max</sub> 755 nm in Benzol, ε 53 bei unendlicher Verdünnung<sup>17b)</sup>) muß mit der sterischen Hinderung der Nitrosogruppe gedeutet werden, die einerseits die π-Elektronen-Delokalisierung verschlechtert, andererseits aber die Wechselwirkung des nichtbindenden Orbitals am N-Atom der Nitrosogruppe mit den π-Orbitalen des Benzolringes verbessert<sup>18)</sup>. Die Neigung sterisch gehinderter Nitrosoverbindungen zur Dimerisierung<sup>19)</sup> zeigt sich deutlich am farblosen Dimeren des Nitrosomesitylens<sup>19,20)</sup>, während man beim Abkühlen von **4** nur eine schwache Aufhellung der türkisblauen

<sup>16)</sup> Diese Verbindung ist auch auf anderem Wege dargestellt worden: *R. Okazaki, T. Hosogai, E. Iwadare, M. Hashimoto und N. Ikamoto*, Bull. chem. Soc. Japan **42**, 3611 (1969). Die dort mitgeteilten spektroskopischen Befunde und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen stimmen mit denen dieser Arbeit überein.

<sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> *W. Lüttke*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 302 (1957), <sup>17b)</sup> *V. v. Keussler und W. Lüttke*, ebenda **63**, 614 (1959).

<sup>18)</sup> *J. N. Murrell*, Elektronenspektren organischer Moleküle, S. 213, Bibliographisches Institut, Mannheim 1967.

<sup>19)</sup> *W. J. Mijs, S. E. Hoekstra, R. M. Ulmann und E. Havinga*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **77**, 746 (1958).

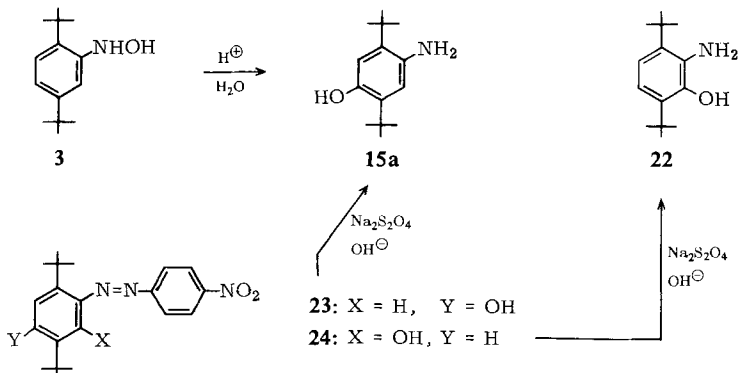
<sup>20)</sup> *E. Bamberger und A. Rising*, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 3623 (1900).

Farbe beobachtet. Die Dimerisierung von **4** scheint durch den sperrigen Alkylrest stärker gehindert als durch die Verdrillung der Nitroso-Gruppe erleichtert zu sein. Andererseits zeigt die Existenz des *cis*-2.5.2'.5'-Tetra-tert.-butyl-azoxybenzols (**7**), daß eine Dimerisierung nicht ganz unmöglich sein sollte.

Verbindung **7** entsteht (neben dem stabileren *trans*-Isomeren **8**), wenn bei der Zersetzung von **3** keine Hydroxyl-Ionen anwesend sind, beim Erwärmen wandelt sie sich unterhalb des Schmelzpunktes in **8** um. Die Massenspektren beider Verbindungen sind identisch, die charakteristischen UV-Spektren erlauben jedoch eine Zuordnung durch Vergleich mit den Spektren des *cis*- und *trans*-Azoxybenzols<sup>21)</sup>.

### „Umlagerungsprodukte“ des Hydroxylamins **3**

Bei der Aufarbeitung mit Schwefelsäure in Methanol wurden 2-Amino-5-methoxy-1.4-di-tert.-butyl-benzol (**14**) und das bekannte<sup>22)</sup> 2-Amino-5-hydroxy-1.4-di-tert.-butyl-benzol (**15a**) gefunden. Authentisches **15a** ließ sich bequem durch Dithionion-spaltung<sup>23)</sup> aus dem Azofarbstoff **23**<sup>22)</sup> darstellen. Das als Produkt der sauer kataly-



lysierten Umlagerung von **3** ebenfalls vermutete und bekannte<sup>24)</sup> 2-Amino-3-hydroxy-1.4-di-tert.-butyl-benzol (**22**) wurde bisher unter den gewählten Bedingungen nicht gefunden. Bei der Aufarbeitung mit Acetanhydrid fällt jedoch 2-Methyl-4.7-di-tert.-butyl-benzoxazol (**11**) an, das sich auch aus authentischem **22** durch gelindes Erwärmen mit Acetanhydrid darstellen läßt.

### Acylderivate des Hydroxylamins **3**

Die Struktur der Verbindung **9** folgt aus der massenspektrometrischen Molekulargewichtsbestimmung und dem Auftreten eines Signals für das Proton der Formylgruppe im NMR-Spektrum bei  $\tau$  1.79. Die *O*-Acetylgruppe gibt sich durch ein scharfes Singulett bei  $\tau$  7.79 und eine C=O-Valenzschwingungsbande bei 1779/cm

<sup>21)</sup> H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, S. 431, J. Wiley & Sons, New York und London 1962.

<sup>22)</sup> K.-H. Bantel und H. Musso, Chem. Ber. **102**, 696 (1969).

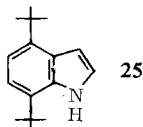
<sup>23)</sup> L. F. Fieser und M. Fieser, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1565 (1934).

<sup>24)</sup> H. Musso und K.-H. Bantel, Chem. Ber. **102**, 686 (1969).

(Formyl-C=O: 1710/cm) zu erkennen. Die Formylgruppe entstammt sehr wahrscheinlich dem bei der Aufarbeitung anwesenden Methanol. Verbindung **10** zeigt im IR-Spektrum zwei C=O-Absorptionen bei 1679 und 1792/cm. Die erste kommt der an Stickstoff, die zweite der an Sauerstoff gebundenen Acetylgruppe zu. Abnorm hohe Werte für die O—C=O-Absorption in *O,N*-Diacylverbindungen des Hydroxylamins werden mit dem Einfluß der elektronegativen [*N*-Acetyl-arylamino]-Gruppe am Ester-Sauerstoffatom erklärt<sup>25</sup>. Die O—C=O-Absorption im *O,N*-Diacetylphenylhydroxylamin wird bei 1800/cm (in der Schmelze) gefunden<sup>25</sup>, und bei den 1-Acetoxy-3*H*-indolonen (z.B. **1b**), in denen der Stickstoff in einem benzokondensierten fünfgliedrigen Ring steht, um 1810/cm<sup>1</sup>.

Die Isolierung geringer Mengen **1b** legte nahe, die Abhängigkeit der Ausbeute an **1** von der Aminkonzentration im Lösungsmittel zu untersuchen. Geringe Mengen Triäthylamin ( $10^{-1}$  Mol/Liter) in Methanol erhöhen die Ausbeute an **1a** um 50%. Bei Konzentrationen oberhalb 1 Mol/Liter geht sie merklich zurück, ohne jedoch ganz zu verschwinden: Selbst aus Ansätzen mit reinem Triäthylamin als Lösungsmittel werden noch 1%, mit Diäthylamin 2.3% **1b** erhalten.

Überraschend wurde auch 4.7-Di-*tert*-butyl-indol (**25**) in 3.3proz. Ausbeute bei der Aufarbeitung eines Ansatzes mit Acetanhydrid (Ansatz C, Tab.) erhalten. Seine Zusammensetzung ist durch die massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung und die Elementaranalyse belegt. Die Struktur folgt aus dem Auftreten einer scharfen intensiven NH-Valenzschwingung bei 3511/cm in  $10^{-3}$  molarer Lösung, eines breiten Resonanzsignals für das an Stickstoff gebundene Proton bei  $\tau$  1.8 (Indol: 3489/cm und  $\tau$  2.42) sowie aus seinem Ultraviolettpektrum. Mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in halbkonzentrierter Salzsäure gibt **25** eine intensiv violettrote Farbe<sup>26</sup>. Die gegenüber Indol stark erhöhte NH-Valenzschwingungsfrequenz ist ebenso wie die in Lösung bei 2990/cm beobachtete Schulter (an der intensiven Bande bei 2968/cm) ein Anzeichen dafür, daß sich in **25** eine *tert*-Butyl- und die Indol-NH-Gruppe gegenseitig behindern<sup>27</sup>.



Die Strukturen der kristallinen Substanzen  $C_{16}H_{23}NO$  (massenspektrometrisch bestimmtes Molekulargewicht: 245) und  $C_{32}H_{46}N_2O$  konnten noch nicht aufgeklärt werden.

Herrn Dr. *U. I. Záhorszky* und Herrn *K. Kunkel* (Marburg) danke ich für die Aufnahme der Massenspektren, Fräulein *G. Hitze* für experimentelle Mithilfe und den *Chemischen Werken Hüls* für eine Chemikaliengabe. Herrn Prof. Dr. *H. Musso* bin ich für die Überlassung der Azofarbstoffe **23** und **24** zu Dank verpflichtet.

<sup>25</sup> *J. P. Freeman*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5954 (1958).

<sup>26</sup> *A. Treibs* und *E. Herrmann*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **299**, 168 (1955).

<sup>27</sup> *H. Musso* und *K. Kempmann*, Chem. Ber. **102**, 706 (1969).

## Beschreibung der Versuche

Schmp. wurden unter dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und korrigiert. Elektronenspektren: Beckman DK 2A; IR-Spektren: Perkin-Elmer 421; NMR-Spektren: Varian A-60 mit Tetramethylsilan ( $\tau$  10.0) als innerem Standard; Massenspektren (Wiedergabe nur auszugsweise): Atlas CH4 und Varian MAT CH5. Elementaranalysen: I. Gerhardt, Karlsruhe.

Die präparative Plattenchromatographie wurde, wie vorher beschrieben<sup>28)</sup>, durchgeführt. Für die Bestrahlungen verwendete man eine 500 W-Hanovia-Hg-Mitteldrucklampe in Verbindung mit einem wassergekühlten Tauchmantel aus Pyrex-Glas (nicht transparent unterhalb 280 nm).  $1/2$  Stde. vor sowie während der Belichtung spülte man die Lösungen mit durch VSO<sub>4</sub>-Lösung geleitetem N<sub>2</sub>. Die Bezeichnung der Ansätze entspricht der in der Tab.

*Ansatz A:* Eine Lösung von 8.46 g (36.00 mMol) *2-Nitro-1.4-di-tert.-butyl-benzol*<sup>29)</sup> (**2**) (Schmp. 88–89°, Lit.<sup>29)</sup>: 88–88.7°) in 375 ccm *Triäthylamin* (frisch von NaOH dest., Sdp. 88.5–89°) bestrahlte man 2 Stdn. Den öligen goldgelben Eindampfrückstand versetzte man mit 60 ccm *Methanol* und leitete 6 Stdn. einen trockenen *Luft*-Strom durch die sich olivgrün färbende Mischung. Den Eindampfrückstand versetzte man mit 200 ccm *Äther* und einer Mischung von je 150 g Eis und konz. *Salzsäure*. Beim Umschütteln fielen grauweiße Kristalle, die beim Behandeln mit verd. Natronlauge und nach *Äther*extraktion 1.890 g eines kristallinen Rückstandes gaben. Ein Aliquot von 390 mg trennte man an 4 Platten mit Benzol.

*2-Chlor-5-amino-1.4-di-tert.-butyl-benzol* (**13**): Aus der ersten Zone erhielt man 284 mg (15.9%) Kristalle vom Schmp. 103–105°, die nach zweimaliger Kristallisation aus n-Hexan und Sublimation bei 0.4 Torr bei 104.5–105° schmolzen.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>ClN (239.8) Ber. C 70.12 H 9.25 N 5.84 Gef. C 70.16 H 9.35 N 5.85

IR (KBr)<sup>29a)</sup>: 3437, 3403, 3001, 2966, 2954, 2869, 1618, 1536, 1489, 1376, 1278, 1252, 1233, 1197, 1146, 1105, 1070, 1017, 957, 928, 885, 859, 838, 725, 677/cm. – In CCl<sub>4</sub>, 10<sup>-3</sup> m: NH<sub>2</sub> 3491, 3401/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 2.87 (1),  $\delta$  3.36 (1), 6.26 (2),  $\delta$  8.57, 8.64 (zusammen 18).

Aus der zweiten Zone erhielt man 98 mg (6.4%) *2-Amino-1.4-di-tert.-butyl-benzol* (**5a**), die nach Sublimation bei 103–105° (Lit.<sup>29)</sup>: 104.5–104.8°) schmolzen, im IR-Spektrum mit einer authentischen Probe übereinstimmten und nicht weiter gereinigt wurden.

Der salzsaure Auszug des Photolysats lieferte beim Stehenlassen nur wenig dunkle Schmierer. Den Eindampfrückstand des Ätherauszuges chromatographierte man an einer 4 cm dicken und 30 cm langen Kieselgelsäule mit Cyclohexan und eluierte nacheinander folgende Zonen: a) 300 ccm (kein Rückstand); b) 100 ccm (30 mg rote Kristalle); c) 1000 ccm (960 mg grünes Öl); d) 2.2 l, dabei schrittweise Übergang zu Benzol als Eluens; e) 800 ccm dunkel-orangefarbenes Eluat, dann mit Essigester; f) 300 ccm rotes Eluat. Mit Methanol konnten nur wenig schmierige Produkte eluiert werden. Zonen b und c chromatographierte man zusammen an drei Platten mit Cyclohexan.

*2.5.2'.5'-Tetra-tert.-butyl-azobenzol* (**6**): Das erste (intensiv rote) Band gab 25.0 mg (0.3%) vom Schmp. 221.5–222°, die einmal aus n-Pentan kristallisiert (keine Änderung des Schmp.) und bei 0.4 Torr sublimiert wurden.

C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub> (406.6) Ber. C 82.70 H 10.41 N 6.89 Gef. C 82.76 H 10.43 N 7.18

<sup>28)</sup> D. Döpp, Chem. Ber. **104**, 1035 (1971).

<sup>29)</sup> D. J. Legge, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2086 (1947).

<sup>29a)</sup> Hauptbanden kursiv, schwache eingeklammert.

IR (KBr)<sup>29a)</sup>: 2958, 2904, 2862, 1484, 1458, 1385, 1349, 1277, 1257, 1245, 1186, 1128, 1068, 1015, 933, 921, 891, 832, 650/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): m  $\tau$  2.32 (2), m 2.60 (4), s 8.44 (18), s 8.67 (18).

UV,  $\lambda$  in nm ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) (n-Hexan): Max. 465 (0.6), Max. 336 (15.1), sh 244 (9.0), Max 238 (10.2), sh 232 (9.5).

Massenspektrum:  $m/e$  406 (M<sup>+</sup>); intensive Spitzen bei  $m/e$  350, 349, 203 (base peak), 189, 188, 147, 132, 41, 29.

*2-Nitroso-1.4-di-tert.-butyl-benzol* (**4**): Die zweite (grüne) Zone gab 937 mg (11.8%) eines türkisfarbenen Öls, Sdp.<sub>1.6</sub> 66°, das bald zu einer blauen Kristallmasse (Schmp. 28–29°) erstarrte.

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO (219.3) Ber. C 76.66 H 9.65 N 6.39 Gef. C 76.69 H 9.86 N 6.56

IR (Film)<sup>29a)</sup>: 2964, 2909, 2869, 1488 (N=O), 1394, 1359, 1298, 1252, 1170, 1164, 1113, 916, 838, 818/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): d  $\tau$  2.51 (2), t 4.19 (1), s 8.24 (9), s 8.76 (9).

UV,  $\lambda$  in nm ( $\epsilon \cdot 10^{-2}$ ) (0.018 *m* in n-Hexan): Max. 778 (0.36), Max. 316 (48), Max. 294.5 (73), sh 285 (61), Min. 244 (6.8), sh 226 (48).

Massenspektrum:  $m/e$  219 (M<sup>+</sup>), intensive Spitzen bei  $m/e$  175, 147, 146, 91, 57 (base peak), 41, 29.

Die dritte Zone gab 7 mg (<0.1%) Ausgangsmaterial **2**, Schmp. 88°.

*2-Chlor-3-amino-1.4-di-tert.-butyl-benzol* (**12**): Zone d chromatographierte man an 2 Platten mit Cyclohexan/Essigester (10:1). Hinter geringen Mengen **6** und **4** erhielt man aus der intensivsten Zone 588 mg (6.8%) farblose Kristalle vom Schmp. 62.5–64°, die bei 0.4 Torr sublimiert wurden.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>ClN (239.8) Ber. C 70.12 H 9.25 N 5.84 Gef. C 70.17 H 9.29 N 5.86

IR (KBr)<sup>29a)</sup>: 3518, 3411, 3004, 2991, 2965, 2950, 2909, 2870, 1607 ( $\delta$  NH<sub>2</sub>), 1482, 1472, 1398, 1387, 1371, 1360, 1280, 1265, 1218, 1200, 1095, 1064, 1016, 942, 840, 801, 760, 645/cm. — In CCl<sub>4</sub>, 10<sup>-3</sup> *m*: NH<sub>2</sub> 3411, 3518/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): AB-Quartett zentriert bei  $\tau$  3.19 mit  $J_{AB} \approx 9$  Hz, 5.68 (breit, 2), s 8.55 (9), s 8.61 (9).

UV,  $\lambda$  in nm ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) (n-Hexan): Max. 291 (3.4), Max. 239 (7.1).

Massenspektrum:  $m/e$  239, 241 (M<sup>+</sup>), 224, 226 (M–15, base peak: 224).

Zone e enthielt nach dem Dünnschichtchromatogramm 2 Haupt- und 5 Nebenbestandteile. Zwei flüchtige Verbindungen wurden absublimiert und an einer Platte mit Cyclohexan/Essigester (10:1) chromatographiert. Mit der Front liefen 2.0 mg **12** und dahinter 33 mg (0.5%) **5a**, Schmp. 101°. Den Sublimationsrückstand chromatographierte man an 6 Platten im gleichen System und erhielt nacheinander:

*trans-2.5.2'.5'-Tetra-tert.-butyl-azoxybenzol* (**8**): 129 mg (1.7%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 186–187° (aus Äthanol).

C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O (422.6) Ber. C 79.57 H 10.02 N 6.63

Gef. C 79.79, 79.80 H 10.10, 10.13 N 6.90, 6.84

IR (KBr)<sup>29a)</sup>: 2961, 2908, 2868, (1614), (1549), 1499, 1460, 1438, 1395, 1360, 1322, 1277, 1258, 1199, (1147), 1131, 1068, (1018), 953, 945, 926, 876, 853, 824, (775, 749, 741, 676, 658), 628, (592)/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): m  $\tau$  1.83 (1), m 8.5–7.05 (5), s 8.51, 8.58, 8.65, 8.69 (je 9).



UV,  $\lambda$  in nm ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) (n-Hexan): Max. 309.9 (9.7), Min. 268.5 (4.6), Plateau 238 (9.7), Max. 232.8 (10.1), Min. 228 (9.7), 220 (15).

*cis*-2.5.2'.5'-Tetra-tert.-butyl-azoxybenzol (**7**): Aus Äthanol erhielt man 641 mg (8.4%) hellgelbe Kristalle, die sich bei 140° teilweise verflüssigen und nach vollständigem Wiedererstarren bei 186–187° schmelzen.

$C_{28}H_{42}N_2O$  (422.6) Ber. C 79.57 H 10.02 Gef. C 79.71 H 10.06

IR (KBr)<sup>29a)</sup>: 2965, 2910, 2867, (1616, 1605, 1551), 1489, 1469, 1434, 1392, 1359, 1332, (1294), 1251, 1199, 1130, 1069, (1054, 1020), 977, 967, (927), 845, 822, (767), 747, 683, 663, (644), 584/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): Mehrere m  $\tau$  2.4–3.3 (4), m 3.58 (2), s 8.40, 8.46, 9.06, 9.09 (jeweils 9).

UV,  $\lambda$  in nm ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) (n-Hexan): Max. 316.0 (4.4), sh 269 (8), sh 253 (10), Max. 242.5 (10.5), Min. 231.5 (9.8), 220 (18).

Das *cis*-Isomere **7** geht beim Erwärmen unterhalb des Schmelzpunktes irreversibel in das *trans*-Isomere **8** über, beide Substanzen geben identische Massenspektren: Schwache Spitzen bei *m/e* 422 (M), 406, 321, 308, 281, 225, 163, 117; Spitzen mittlerer Intensität bei *m/e* 203, 188, 147, 146, 132, 107, 91, 41, 29, intensive bei *m/e* 365 (100%), 57.

Der schmierige Rückstand der Zone f enthielt nach dem Dünnschichtchromatogramm nur wenig 2-Amino-1.4-di-tert.-butyl-benzol (**5a**) neben mehreren langsam wandernden Komponenten, es konnten jedoch keine definierten Produkte isoliert werden.

*Ansätze B und C*: Eine Lösung von 8.01 g (34.07 mMol) **2** in 375 ccm Triäthylamin bestrahlte man 2 Stdn. und engte bis zu einem Rückstandsgewicht von 11.60 g ein.

*Ansatz B*: Ein Aliquot von 4.80 g des goldgelben Rückstandes in 20 ccm Methanol tropfte man zu einer rasch gerührten Mischung von 50 ccm Wasser und 28 ccm konz. Schwefelsäure bei 65°, hielt anschließend noch 10 Min. bei dieser Temp. und ließ über Nacht stehen. Man vermehrte die Fällung durch Zusatz von 100 ccm Wasser und Kühlen auf –6° und erhielt 2.237 g Kristalle, die mit Äther und Natriumcarbonat-Lösung geschüttelt wurden. Den Ätherauszug vereinigte man mit den Ätherextrakten der schwach alkalisierten Mutterlaugen und chromatographierte den Rückstand an 15 Platten einmal mit reinem Benzol und anschließend mit Benzol/Essigester (10:1), verwarf die schwachen farbigen Zonen und erhielt nacheinander:

2.5-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4) (**21**): Die erste gelbe Zone gab nach Kristallisation aus n-Hexan 80 mg (2.6%) gelbe Kristalle, Schmp. 152° (Lit.<sup>30)</sup>: 152–153°.

Dahinter folgten 76.2 mg **5a**, Schmp. 102°.

2-Amino-5-methoxy-1.4-di-tert.-butyl-benzol (**14**): Sublimation des Rückstandes der dritten (mit J<sub>2</sub> nach einiger Zeit grünen) Zone gab 673.6 mg (20.6%) vom Schmp. 45–48°. Zur Analyse wurde zweimal aus n-Hexan kristallisiert (Schmp. 48.5–49.5°) und bei 0.4 Torr sublimiert.

$C_{15}H_{25}NO$  (235.4) Ber. C 76.54 H 10.71 N 5.95

Gef. C 76.78 H 10.83 N 6.12 Mol.-Gew. 235 (massenspektrometr.)

IR (KBr)<sup>29a)</sup>: 2993, 2954, 2913, 2868, 2831, 1620 (breit), 1506, 1483, 1459 (breit), 1402, 1383, 1355, 1254, 1216, 1189, 1122, 1089, 1046, 1015, 980, 779, 752, 604/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): s  $\tau$  3.20 (1), s 3.44 (1), s 6.23 (3), 6.5 (breit, 2), s 8.58 (9), s 8.65 (9).

<sup>30)</sup> S. G. Cohen, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1057 (1947).

**2-Amino-5-hydroxy-1.4-di-tert.-butyl-benzol (15a):** Die folgende Zone gab 709 mg (22.7%, aus Cyclohexan), Schmp. 208° (Lit.<sup>22</sup>): 210–210.5°. Das IR-Spektrum stimmte überein mit dem einer authentischen Probe: Eine Lösung von 113 mg (0.31 mMol) **4'-Nitro-4-hydroxy-2.5-di-tert.-butyl-azobenzol (23)**<sup>22</sup> in 5 ccm Methanol tropfte man während 3 Min. zu einer siedenden Mischung von 4.0 g techn. *Natriumdithionit* in 20 ccm verd. *Natronlauge* und 5 ccm Methanol. Der sich rasch entfärbende Ansatz schied bereits in der Siedehitze farblose Kristalle aus. Man kühlte, neutralisierte und erhielt 64 mg, die zweimal aus Cyclohexan kristallisiert wurden: 45.5 mg (65%), Schmp. 210°.

**Ansatz C:** Ein Aliquot von 6.80 g versetzte man mit 25 ccm trockenem *Pyridin* und tropfenweise mit 25 ccm *Acetanhydrid*, ließ über Nacht stehen und erhielt beim Einengen 7.34 g dunkles Öl. An einer 4 cm × 12 cm-Kieselgelsäule ließ sich mit Cyclohexan kein **2** eluieren. Das langsam wandernde Material eluierte man mit Essigester und trennte es an 10 Platten mit Benzol. Man erhielt nacheinander:

**4.7-Di-tert.-butyl-indol (25):** Kristallisation der ersten Zone aus n-Hexan gab 153 mg (3.3%) farblose Kristalle, Schmp. 114.5–115°.

$C_{16}H_{23}N$  (229.4) Ber. C 83.79 H 10.11 N 6.11

Gef. C 83.88 H 10.13 N 6.12 Mol.-Gew. 229 (massenspektrometr.)

IR (KBr)<sup>29a</sup>): (3511), 3431, 2993, 2968, 2951, 2907, 2869, (1728), 1569, 1507, 1480, 1468, 1416, 1392, 1376, 1367, 1361, 1344, 1325, 1281, 1219, 1198, 1175, 1109, 1092, 1021, 947, 880, 821, 792, 734, 666, 604/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 1.8 (breit, 1), m 2.94 (3), m 3.24 (1), s 8.49, 8.53 (18).

UV, λ in nm (ε · 10<sup>-2</sup>) (n-Hexan): Max. 288.2 (37), Min. 285.4 (25), Max. 277.5 (65), Max. 265.2 (97), sh 258 (82), Min. 234.5 (20), Max. 220.4 (366).

**2-Methyl-4.7-di-tert.-butyl-benzoxazol (11)**

a) Die dicht hinter der ersten folgende zweite Zone gab bei der Kristallisation aus n-Hexan 126 mg (2.6%) farblose Kristalle, Schmp. 116–116.5°.

$C_{16}H_{23}NO$  (245.3) Ber. C 78.32 H 9.45 N 5.71 Gef. C 78.17 H 9.67 N 5.81

IR (KBr)<sup>29a</sup>): 2992, 2966, 2955, 2909, 2870, 1602, 1553, 1510, 1483, 1465, 1389, 1373, 1358, 1331, 1296, 1259, 1228, 1198, 1158, 1125, 1028, 986, 932, 810, 732, 673, 633/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): s τ 2.92 (2), s 7.36 (3), s 8.47 (9), s 8.55 (9).

UV, λ in nm (ε · 10<sup>-2</sup>) (n-Hexan): Max. 278.0 (17.7), Min. 276.3 (12.8), Max. 270.0 (20), Min. 265 (17.5), Max. 239.6 (114), Min. 222.6 (66).

Massenspektrum: *m/e* 245 (M, 15%), 230 (M – 15, 100%).

b) *Aus 22*: Eine Lösung von 20.5 mg (0.09 mMol) **22** in 0.5 ccm *Pyridin* und 0.5 ccm *Acetanhydrid* ließ man bei Raumtemp. 16 Stdn. stehen und engte i. Vak. bei 50° zur Trockne ein. Die Chromatographie des Rückstandes mit Benzol an 1/2 Platte gab als einzige intensive Zone 17.7 mg (78%, subl.) farblose Kristalle, Schmp. 116–116.5°, identisch mit dem Produkt nach a).

Als nächste Zonen folgten 136 mg (3.3%) **5a**, Schmp. 102°, und 55 mg (1.1%) einer Substanz vom Schmp. 214–215° (aus Cyclohexan) der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $C_{16}H_{23}NO$ , vom Mol.-Gew. 245 (massenspektrometr.) und folgenden spektroskopischen Daten:

IR (KBr): C=O 1712/cm (CCl<sub>4</sub>, 10<sup>-3</sup> *m*: 3479/cm (NH)).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 1.2 (breit, 1), m 2.94 (2), s 6.30 (2), 2 s 8.61, 8.64 (zusammen 18).

*2-Acetamino-1.4-di-tert.-butyl-benzol (5b)*: Aus der letzten Zone erhielt man nach Kristallisation aus Benzol/Cyclohexan 775.3 mg (15.7%), Schmp. 155° (Lit.<sup>29</sup>): 155.6–156.4°) in farblosen Kristallen, identifiziert durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe.

Weitere kristalline Verbindungen wurden nicht mehr erhalten.

*2-Amino-3-hydroxy-1.4-di-tert.-butyl-benzol (22)*: Man kochte eine Mischung von 4.0 g techn. *Natriumdithionit*, 40 ccm verd. *Natronlauge* und 20 ccm Äthanol und setzte mit dem Rückfluß aus einer Extraktionshülse 165 mg (0.46 mMol) *4'-Nitro-6-hydroxy-2.5-di-tert.-butyl-azobenzol (24)*<sup>22</sup> zu. Nachdem der Ansatz farblos blieb, verdampfte man den Alkohol, kühlte, neutralisierte und erhielt 89.6 mg Kristalle. Ein Aliquot von 58.7 mg chromatographierte man an einer Platte mit Benzol/Essigester (5:1). Die intensivste Zone gab aus n-Hexan 43.5 mg (61%) vom Schmp. 134.5–135° (Lit.<sup>22</sup>): 133.5–134°.

*Ansatz D*: Eine Lösung von 8.014 g (34.10 mMol) **2** in 375 ccm *Triäthylamin* bestrahlte man 10 Min. nach Erreichen der vollen Brennerleistung. Die intensive gelbe Farbe der Lösung blaßte binnen 10 Sek. nach Abschalten der Lampe vollständig aus. Den Eindampfrückstand versetzte man mit 5 ccm Benzol, 5 ccm *Acetanhydrid* und 0.1 ccm *Pyridin*, ließ 2 Stdn. bei Raumtemp. und anschließend 1 Stde. bei 40° stehen und chromatographierte den Rückstand an einer 3.5 cm × 15 cm-Kieselgelsäule, beginnend mit Cyclohexan. Man erhielt folgende Zonen: a) 1300 ccm (6.085 g **2**, Umsatz 24%); b) 800 ccm (dabei Übergang zu Benzol/Cyclohexan 1:5); c) 600 ccm (dabei Übergang zu reinem Benzol als Eluens); d) 700 ccm (dabei Übergang zu Benzol/Essigester 1:1, Rückstand kristallin); e) 700 ccm (kristalliner Rückstand). Feinreinigung: Zone b gab an 4 Platten (Benzol/Essigester 10:1) neben einigen farbigen Beimengungen 801 mg (40%) **11**, Schmp. 116°, Zone c an 1 Platte im gleichen System 6 mg Öl (verworfen), 16.4 mg (0.8%) **11** und 12.5 mg Kristalle, die mit Zone d vereinigt wurden. Zonen d und e trennte man an insgesamt 3 Platten mit Benzol/Essigester (2:1) und erhielt nacheinander 9 mg (0.4%)  $C_{16}H_{23}NO$ , Schmp. 214°, und 68 mg (3.4%) **5b**, Schmp. 152–154°.

*2-Acetamino-5-acetoxy-1.4-di-tert.-butyl-benzol (15b)*: Die langsamste Zone gab 161 mg (6.5%) farbl. Kristalle vom Schmp. 239–240° (aus Essigester). Zur Analyse wurde i. Hochvak. sublimiert.

$C_{18}H_{27}NO_3$ (305.4)	Ber. C 70.79	H 8.91	N 4.59
	Gef. C 70.89, 70.90	H 8.97, 8.80	N 4.35, 4.52
	Mol.-Gew. 305 (massenspektrometr.)		

Das IR-Spektrum in  $CHCl_3$  ( $C=O$  1756, 1681/cm) stimmt mit dem einer aus authentischem **15a** mit *Pyridin/Acetanhydrid* dargestellten Probe überein, während die Spektren von KBr-Preßlingen geringe Intensitätsunterschiede einzelner Banden aufweisen.

*Ansatz E*: Eine Lösung von 8.53 g (36.28 mMol) **2** in 375 ccm *Triäthylamin* bestrahlte man 2 Stdn. Die Lösung des Eindampfrückstandes in 100 ccm *Methanol* versetzte man mit 2.0 g *KOH* und leitete 2 Stdn. einen lebhaften,  $CO_2$ -freien *Luft*-Strom durch die Mischung, die sich rasch olivbraun färbte und gelbe Kristalle ausschied, deren Menge sich bei 6tägiger Kühlung auf 3.520 g vermehrte. Den Mutterlaugenrückstand schüttelte man mit je 200 ccm Äther und Wasser. Die Unterphase gab nach Ansäuern und Ätherextraktion 410 mg eines glasigen Rückstandes, dessen Acetylierungsprodukte an 2 Platten mit Benzol/Essigester (10:1) hinter mehreren braunen drei dicht aufeinanderfolgende farblose Zonen gaben. Nach Kristallisation aus n-Hexan erhielt man aus der mittleren, am stärksten löslichen Zone

85 mg (1%) *1-Acetoxy-3,3-dimethyl-6-tert.-butyl-3H-indolon-(2)* (**1b**), Schmp. 122°. Das Material der beiden anderen Zonen chromatographierte man nochmals an 2 Platten im gleichen System.

*2,5-Di-tert.-butyl-N-formyl-O-acetyl-phenylhydroxylamin* (**9**): Die vordere Zone gab aus n-Hexan 55 mg (0.6%) vom Schmp. 102–104°.

$C_{17}H_{25}NO_3$  (291.4) Ber. C 70.07 H 8.65

Gef. C 69.52 H 8.67 Mol.-Gew. 291 (massenspektrometr.)

IR (KBr)<sup>29a</sup>): 2960, 2901, 2866, 1796, 1779, 1710, 1500, 1398, 1361, 1279, 1260, 1238, 1180, 1000, 984, 897, 834, 823/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  1.79 (1), m 2.50 (3), s 7.79 (3), s 8.56 (9), s 8.70 (9).

*2,5-Di-tert.-butyl-O,N-diacetyl-phenylhydroxylamin* (**10**): Die dritte Zone gab aus n-Hexan 63 mg (0.6%) farblose Kristalle vom Schmp. 152–153°.

$C_{18}H_{27}NO_3$  (305.4) Ber. C 70.79 H 8.91 Gef. C 70.81 H 8.95

IR (KBr)<sup>29a</sup>): 2962, 2912, 2877, 1792, 1679, 1503, 1398, 1363, 1335, 1231, 1174, 1039, 1025, 999, 959, 905, 865, 848, 726, 651, 610, 548/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): m  $\tau$  2.45 (3), s 7.83 (3), 8.06 (3, verbreitert durch Hinderung der Rotation), s 8.55 (9), s 8.69 (9).

Massenspektrum: *m/e* 305 (M<sup>+</sup>, 2%), 263 (2%, M – 42, *m*\* 228.5), 221 (7%, 263–42, *m*\* 204.1), 203, 188, 132 (100%), 57, 43, 41; <5%: 245, 230, 202, 190, 175, 157, 148, 147, 146, 130, 117, 91, 77, 29.

Die Ätherphase schüttelte man mit 300 ccm eiskalter halbkonz. Salzsäure, wobei sich 750 mg Kristalle abschieden, die bei der Zerlegung mit verd. Natronlauge und Ätherextraktion und nach Sublimation des Rückstandes 505 mg (7.6%) **5a**, Schmp. 103–104°, gaben. Der Rückstand des Ätherauszuges zeigte im Dünnschichtchromatogramm die Verbindungen **4**, **6** und **2** neben den Bestandteilen der bei der Luftoxydation erhaltenen kristallinen Fällung. Zur Abtrennung der drei erstgenannten Komponenten chromatographierte man an einer 3 cm × 25 cm-Kieselgelsäule mit Cyclohexan und erhielt aus den ersten 200 ccm Eluat 2.5 mg (0.04%) **6**. Der Rückstand der folgenden 300 ccm gab bei der Trennung an 2 Platten mit Cyclohexan 73 mg (1%) **4**, Schmp. 27–29°, und dahinter 177 mg **2**, die mit dem Rückstand der nächsten 1000 ccm Eluat vereinigt 948 mg (11% zurück) ergaben. Das am Kopf der Säule haftende Material vereinigte man mit der kristallinen Fällung und chromatographierte an einer 4 cm × 25 cm-Kieselgelsäule mit Benzol. Der Rückstand der schnell wandernden dunkelgelben Zone lieferte bei der Kristallisation des Rückstandes aus Äthanol 2.590 g (38.1%) **8**, Schmp. 186°, ohne Beimengung des *cis*-Isomeren **7**.

*Substanz C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O*: Mit Benzol/Essigester (1:1) eluierte man eine intensive orangegelbe Zone und kristallisierte den Rückstand zweimal aus Benzol: 282 mg (3.7%) gelbe Kristalle, Schmp. 227°.

$C_{32}H_{46}N_2O$  (474.4) Ber. C 80.96 H 9.77 N 5.90

Gef. C 81.01, 80.85 H 9.61, 9.69 N 5.79

Mol.-Gew. 474 (massenspektrometr.)

IR (KBr)<sup>29a</sup>): 3074, 2962, 2906, 2867, 1588, 1551, 1511, 1493, 1467, 1402, 1391, 1382, 1358, 1276, 1255, 1198, 1157, 1135, 1091, 1068, 1055, 991, 928, 919, 878, 830, 815, 672, 654/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): Mehrere m  $\tau$  1.7–3.3 (zusammen 10), 4 s um 8.6 (36).

UV,  $\lambda$  in nm ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) (Cyclohexan): Max. 356 (21.8), Min. 301 (10.5), 264 (14), 230 (17.5), 220 (30).

Dunkle Zonen am Kopf der Säule konnten weder mit reinem Essigester noch mit Äthanol eluiert werden.

*Ansatz F:* Eine Lösung von 7.90 g (33.60 mMol) **2** in 190 ccm *Methanol* und 190 ccm *Triäthylamin* bestrahlte man 2 Stdn. und arbeitete, wie bei E beschrieben, auf. Die alkalische Unterphase gab beim Ansäuern Schmierer, deren Acetylierungsprodukte bei der Chromatographie an drei Platten mit Benzol/Essigester (5:1), wie bei E beschrieben, 186 mg (2.2%) **1b** neben sehr geringen Mengen der Begleitprodukte **9** und **10** gaben. Zur Entfernung basischer Zersetzungsprodukte des eingesetzten Lösungsmittels schüttelte man die Ätherphase mit 30 ccm  $2n$   $H_2SO_4$ . Hierbei gehen die aus **2** entstandenen Basen nicht in Lösung, sondern scheiden sich teilweise schmierig ab. Die saure Unterphase wurde verworfen, die Schmierer wurden mit verd. Natronlauge und Äther geschüttelt und der Eindampfrückstand acetyliert. Chromatographie an 5 Platten mit Benzol/Essigester (5:1) gab 212 mg (2.8%) **5b**, Schmp.  $154^\circ$  (aus Cyclohexan), und 85 mg (0.9%) **15b**, Schmp.  $239^\circ$  (aus Essigester). Zwei schwache schnell wandernde Zonen und das am Start haftende Material wurden verworfen. Das weder durch Alkali extrahierte noch durch Säure gefällte Material chromatographierte man zusammen mit der bei der Luftoxydation gewonnenen kristallinen Fällung, wie bei E beschrieben, und erhielt: 1.0 mg **6**; 60 mg (0.9%) öliges **4**; 644.6 mg **2**, Schmp.  $88^\circ$ ; 789.5 mg (12.2%) **8** und eine verunreinigte Fraktion **5a**, die nach Acetylierung und Kristallisation 207 mg (2.7%) **5b** vom Schmp.  $154-155^\circ$  gab.

Aus den in reichlicher Menge gebildeten, bei der Chromatographie an Säulen oder Platten langsam oder gar nicht wandernden Verbindungen konnten keine definierten Produkte erhalten werden.

*Ansatz G:* Eine Lösung von 8.066 g (34.4 mMol) **2** in 375 ccm frisch dest. *Diäthylamin* bestrahlte man 1.5 Stdn. Die anfangs blaßgelbe Lösung färbte sich beim Durchleiten eines lebhaften  $CO_2$ -freien *Luft*-Stromes tief grün. Man engte stark ein, verdünnte mit Äther und schüttelte bis zum Ausbleiben der alkalischen Reaktion mit Wasser. Den Eindampfrückstand der Oberphase chromatographierte man an einer 4 cm  $\times$  35 cm-Kieselgelsäule mit Cyclohexan und erhielt nacheinander: a) 400 ccm, ohne Rückstand; b) grüne Zone, 600 ccm blaues Eluat; c) 300 ccm, blaues Eluat; d) 1900 ccm farblos, dabei Übergang zu Cyclohexan/Benzol (4:1); e) 900 ccm, farblos, dabei Übergang zu Benzol; f) 500 ccm, gelb; g) 1000 ccm blaßgelb, zuletzt mit Essigester; h) mit Äthanol 800 ccm, farblos.

Zone b gab beim Einengen 3.45 g blaue Kristalle von **4** neben etwas grünem Öl. Die bei  $0^\circ$  öligen Anteile und den Rückstand der Zone c chromatographierte man an 3 Platten mit Cyclohexan zur Trennung in 2.0 mg (0.05%) **6** und Ausgangsmaterial. Man erhielt insgesamt 3.53 g (74.6%) **4**, Schmp.  $28^\circ$ , Sdp.<sub>0.2</sub>  $74^\circ$ , und (zusammen mit Zone 4) 2.930 g **2**, Schmp.  $87-88^\circ$ .

*2.5-Di-tert.-butyl-benzochinon-(1.4)-monoxim (20):* Zone e gab bei der Chromatographie an einer Platte mit Cyclohexan neben 21 mg **2** und 6 mg (0.13%) **8** 20 mg gelbe Kristalle, die zusammen mit Zone f bei der Kristallisation aus Benzol 357 mg (7.0%) **20** vom Schmp.  $210^\circ$  (Zers.) (Lit.<sup>31,32</sup>):  $209^\circ$ ) gaben. Mol.-Gew. 235 (massenspektrometr.). Die Mutterlaugen sowie Zone g gaben nach zweimaliger Kristallisation aus Benzol eine zweite Fraktion von 82 mg (1.6%), Schmp.  $209^\circ$  (Zers.).

IR ( $CCl_4$ ,  $10^{-3}$  m):  $\nu_{OH}$  3567/cm. — KBr: 1623, 1569, 1572/cm.

NMR ( $CDCl_3$ ): 3 s  $\tau$  2.26, 2.64, 3.71 (je 1), 2 s 8.64, 8.70 (18).

<sup>31</sup> E. Boedtker, Bull. Soc. chim. France (Ser. 3) **31**, 970 (1904).

<sup>32</sup> P. Ramart-Lucas und M. M. Martynoff, Bull. Soc. chim. France **16**, 53 (1949).

UV,  $\lambda$  in nm ( $\epsilon \cdot 10^{-3}$ ) (Cyclohexan): Max. 415 (0.02), sh 295 (16.6), Max. 285.5 (19.6). Die Spektren in Äthanol und 0.1 *n* NaOH zeigen gute Übereinstimmung mit publizierten<sup>32)</sup> Spektren.

Aus der ätherischen Lösung der Zone h extrahierte man mit verd. Natronlauge 30.5 mg, die mit den beim Neutralwaschen ebenfalls extrahierten sauren Substanzen vereinigt wurden. Aus der mit Aktivkohle behandelten alkalischen Lösung fällte man durch Ansäuern 144 mg (ca. 2.9 %) *1-Hydroxy-3,3-dimethyl-6-tert.-butyl-3H-indolon-(2)* (**1a**), Schmp. 172–177°. Ein Aliquot von 125 mg gab nach Acetylierung und Chromatographie an einer Platte mit Benzol/Essigester als Hauptprodukt 120.5 mg (2.3 %) **1b** sowie am Start verbleibende Nebenprodukte.

*Variation des Verhältnisses Triäthylamin/Methanol bei der Photolyse von 2:* Jeweils 150 mg (0.64 mMol) **2** bestrahlte man in 15 ccm Triäthylamin/Methanol-Gemisch in Röhrchen aus Pyrex-Glas, wie früher<sup>1)</sup> beschrieben. Aliquote wurden zur Trockne eingedampft und mit 10 ccm 0.1 *n* methanolischer NaOH über Nacht offen stengelassen. Nach Eindampfen wurde mit je 10 ccm Wasser und wassergesättigtem Äther/*n*-Hexan (1 : 1)-Gemisch geschüttelt. Die Menge des entstandenen **1a** bestimmte man aus der Extinktion bei 285 nm in der alkalischen Unterphase [ $\epsilon_{\max}$  (285 nm) = 12600<sup>1)</sup>].

Bei folgenden Aminkonzentrationen (Mol/Liter, in Klammern) entstanden die nachstehend angegebenen Mengen (mMol) **1a**: a) (0) 0.057, b) ( $3.6 \cdot 10^{-2}$ ) 0.080, c) ( $7.2 \cdot 10^{-2}$ ) 0.091, d) ( $1.4 \cdot 10^{-1}$ ) 0.083, e) ( $3.6 \cdot 10^{-1}$ ) 0.076, f) ( $7.2 \cdot 10^{-1}$ ) 0.070, g) (1.4) 0.040, h) (3.6) <0.01.

[475/70]