

Photochemie aromatischer Nitroverbindungen, IX^{1a)}

Photolyseprodukte des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-2-nitrobenzols^{1b)}

Dietrich Döpp* und Karl-Heinz Sailer

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe
und Fachbereich Chemie der Universität Trier-Kaiserslautern,
D-6750 Kaiserslautern, Postfach 3049²⁾

Eingegangen am 19. Juli 1974

Bei der Bestrahlung in Eisessig, Methanol, Aceton, Dioxan, Benzol und Cyclohexan sowie als kristallines Pulver geht 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-2-nitrobenzol (**1**) in 5,7-Di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-3*H*-indol-1-oxid (**5**) über, welches je nach den Reaktionsbedingungen als solches isoliert werden kann oder zu verschiedenen Produkten photoisomerisiert bzw. zu 5,7-Di-*tert*-butyl-1-hydroxy-3,3-dimethyl-2-indolinon (**4a**) oxidiert wird. In Di- bzw. Triäthylamin findet glatte Photoreduktion der Nitrogruppe ohne Beteiligung der *ortho-tert*-Butylgruppen statt, man isoliert Produkte, die sich sämtlich vom 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-2-(hydroxylamino)benzol ableiten.

Photochemistry of Aromatic Nitro Compounds, IX^{1a)}

Products from Photolysis of 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-2-nitrobenzene^{1b)}

Upon irradiation in acetic acid, methanol, acetone, dioxane, benzene, and cyclohexane solution or as powdered crystals 1,3,5-tri-*tert*-butyl-2-nitrobenzene (**1**) is converted to 5,7-di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-3*H*-indole-1-oxide (**5**), which may be isolated. Alternatively, depending on the reaction conditions, **5** may be photoisomerized to various products or oxidized to 5,7-di-*tert*-butyl-1-hydroxy-3,3-dimethyl-2-indolinone (**4a**). In di- or triethylamine solution, smooth photoreduction of the nitro group of **1** without interference by the *ortho tert*-butyl groups is observed; all products isolated are derived from 1,3,5-tri-*tert*-butyl-2-(hydroxylamino)benzene.

Die Photochemie sterisch gehinderter aromatischer Nitroverbindungen fand in neuerer Zeit das Interesse mehrerer Arbeitskreise³⁻⁶⁾. Zur Photolyse des hoch gehinderten 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-2-nitrobenzols (**1**) wurden in Kurzform^{5,6f)} und im Rahmen einer Arbeit⁴⁾ über die Photochemie verschiedener gehinderter Nitroaromaten unterschiedliche Ergebnisse mitgeteilt. So soll die Belichtung von **1** in Cyclohexan mit

1) 1a) VIII. Mittell.: D. Döpp, D. Müller und K.-H. Sailer, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2137. –

1b) Auszug aus der Dissertation K.-H. Sailer, Univ. Karlsruhe 1974.

2) Anfragen an diese Adresse.

3) J. A. Bartrop und N. J. Bunce, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 1467.

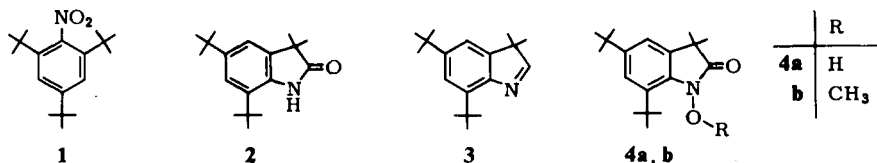
4) Y. Kitaura und T. Matsuura, *Tetrahedron* **27**, 1583 (1971).

5) L. R. C. Barclay und I. T. McMaster, *Can. J. Chem.* **49**, 666 (1971).

6) 6a) D. Döpp, *J. C. S. Chem. Commun.* **1968**, 1284. – 6b) *Chem. Ber.* **104**, 1035 (1971). –

6c) 1043. – 6d) 1058. – 6e) *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2757. – 6f) D. Döpp und K.-H. Sailer, ebenda **1971**, 2761. – 6a) D. Döpp und E. Brugger, *Chem. Ber.* **106**, 2166 (1973).

254 nm-Licht das Lactam **2**⁵⁾, in Benzol mit dem pyrexgefilterten Licht einer Hg-Hochdrucklampe dagegen das 3*H*-Indol **3** und die cyclische Hydroxamsäure **4a** ergeben⁴⁾.



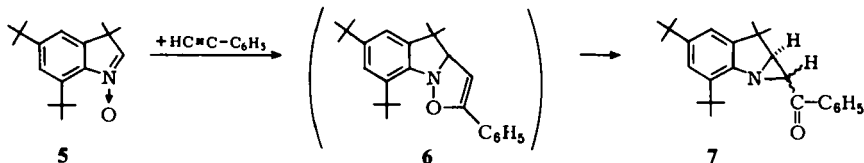
Diese Widersprüche haben ihre Ursache darin, daß in den betreffenden Untersuchungen^{4,5)} nicht das erste isolierbare stabile Photoprodukt, sondern nur jeweils verschiedene Folgeprodukte davon gefunden wurden.

Das Primärprodukt der Photolyse

Belichtet man eine Methanollösung von **1** mit einer Hg-Hochdrucklampe durch Duranglas, so erkennt man bei der dünnschichtchromatographischen Verfolgung des Reaktionsfortganges deutlich, daß ein (langsam wanderndes) Primärprodukt in fünf Folgeprodukte umgewandelt wird. Bei diesem Primärprodukt handelt es sich um 5,7-Di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-3*H*-indol-1-oxid (**5**). Für die Konstitution von **5**, das in präparativ brauchbaren Ausbeuten am besten bei der Bestrahlung pulverisierter Kristalle von **1** bis zu 40% Umsatz und Chromatographie des Rohphotolysats an desaktiviertem Kieselgel gewonnen wird, sprechen neben den weiter unten beschriebenen Reaktionen folgende Befunde:

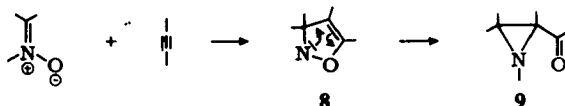
1. Das 70 eV-Massenspektrum (Basis-Peak bei m/e 200) zeigt neben dem Molekülion (M^+ bei m/e 273, 44%) Peaks bei m/e 257 ($M^+ - 16$, 12%) und 256 ($M^+ - 17$, 11%). Der letztgenannte repräsentiert ein Ion, das durch OH^{\cdot} -Abspaltung aus dem Molekülion gebildet wurde; dieser Übergang wird auch durch einen metastabilen Peak bei m/e 240 belegt.

2. Mit Phenylacetylen als Dipolarophil wird ein 1:1-Addukt gebildet, dem aufgrund einer intensiven Carbonylbande bei 1682 cm^{-1} und dem Fehlen einer NH-Absorption im (sehr bandenreichen) IR-Spektrum und dem Auftreten eines AB-Quartetts bei τ 6.28 und 6.76 ppm ($J_{AB} = 6.9\text{ Hz}$) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Konstitution **7** zukommt.



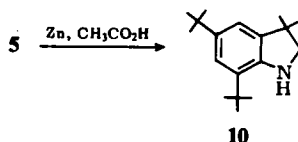
Eine verlässliche Aussage über die Stellung der Benzoylgruppe (*endo* oder *exo*) aus dem Wert der vicinalen Kopplungskonstanten allein erscheint nicht möglich. Die Zwischenstufe **6** konnte nicht gefaßt werden.

Die Addition von Nitronen an Dreifachbindungen liefert in der Regel thermolabile Δ^4 -Isoxazoline **8**⁷⁻¹¹⁾, deren Isomerisierung zu 2-Acylaziridinen **9** von verschiedenen Autoren postuliert⁸⁻¹¹⁾ wird. Unseres Wissens gelang bisher nur in einem Falle die Charakterisierung eines 2-Acylaziridins¹⁰⁾.

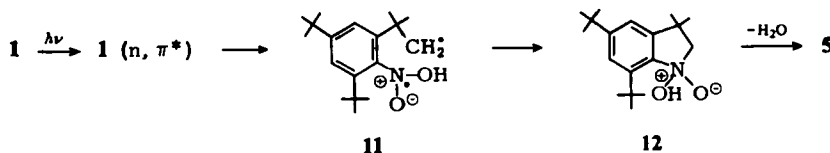


Über weitere Reaktionen von Dipolarophilen mit **5** und verschiedenen anderen photolytisch dargestellten Nitronen soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

3. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig entsteht in 66proz. Ausbeute das bereits bekannte 5,7-Di-*tert*-butyl-3,3-dimethylindolin (**10**).



Die intermediäre Entstehung von **5** bei der Photolyse von **1** war auch von anderen Autoren⁵⁾ vermutet worden. In Analogie zur Photochemie anderer *o*-Nitro-*tert*-butylbenzole^{6b,c)} darf angenommen werden, daß ein n, π^* -Anregungszustand einer intramolekularen Wasserstoffabstraktion zu **11** unterliegt, das Diradikal **11** stabilisiert sich über das „Nitronisohydrat“ **12** und Wasserabspaltung daraus zu **5**.



Folgeprodukte

Bereits bei 15–20% Umsatz von **1** wird die sekundäre Photolyse des Primärproduktes **5** merklich. Folgeprodukte sind die Verbindungen **2–4a** und das Urethan **16** (wenn der Ansatz nach der Photolyse erwärmt wurde) sowie das 4*H*-Benzoxazin **15** neben geringen Mengen seines Hydrolyseproduktes **17**.

Wie früher^{12,13)} gezeigt, entstehen das Isocyanat **14** (als Vorstufe von **16**) sowie die Verbindungen **2** und **15** durch Isomerisierung von **5** mit hoher Wahrscheinlichkeit über das Oxaziridin **13** als Zwischenstufe.

7) 7a) R. Huisgen und H. Seidl, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 2019. — 7b) H. Seidl, R. Huisgen und R. Knorr, *Chem. Ber.* **102**, 904 (1969). — 7c) R. Huisgen, H. Seidl und J. Wulf, *ebenda* **102**, 915 (1969).

8) S. Takahashi und H. Kano, *J. Org. Chem.* **30**, 1118 (1965).

9) R. M. Acheson, A. S. Bailey und J. A. Selby, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 2066.

10) J. E. Baldwin, R. G. Pudusery, A. K. Qureshi und B. Sklarz, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5325 (1968).

11) S. R. Challand, C. W. Rees und R. C. Storr, *J. C. S. Chem. Commun.* **1973**, 837.

12) D. Döpp, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3215.

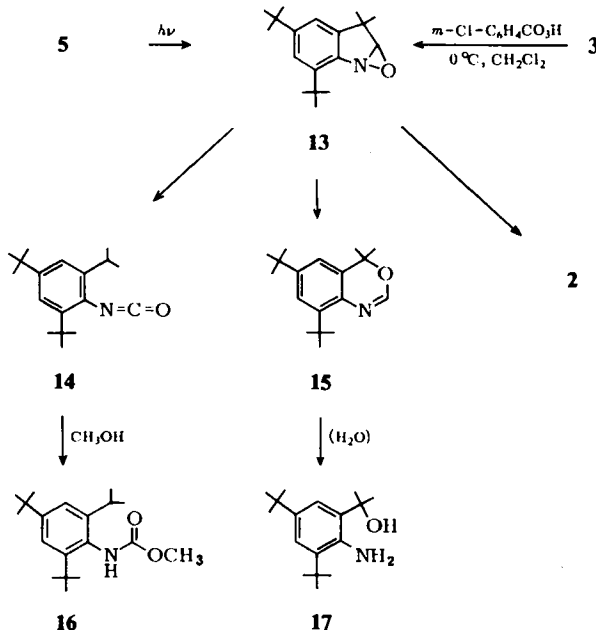
13) D. Döpp und H. Weiler, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2445.

Die Konstitutionen der neuen Verbindungen **15**–**17** ergeben sich aus folgenden Befunden:

Im IR-Spektrum eines KBr-Preßlings des Urethans **16** tritt bei 1708 cm^{-1} eine intensive Carbonylbande auf, in 10^{-3} M Lösung in Tetrachlorkohlenstoff wird eine N–H-Valenzschwingung bei 3445 cm^{-1} beobachtet. Die in dieser Arbeit bestimmten entsprechenden Daten für Methyl-*N*-phenylcarbammat sind 1705 (C=O) bzw. 3443 (N–H) cm^{-1} . Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CDCl_3) weist bei $\tau\ 6.87\text{ ppm}$ ein Septett ($J = 6.6\text{ Hz}$) für das benzyliche Proton und bei $\tau\ 8.80\text{ ppm}$ ein Dublett für die Methylgruppen der Isopropylgruppe auf. Die Signale (s. Versuchsteil) für die Methoxygruppe und das NH-Proton spalten wegen der stark eingeschränkten Drehbarkeit um die NH–CO-Bindung im Verhältnis 2:3 auf.

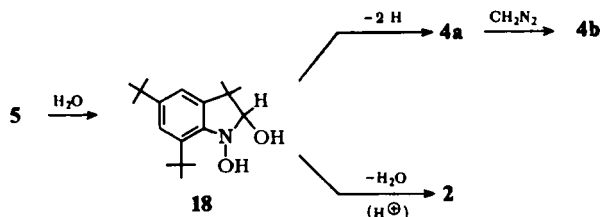
Das 4*H*-3,1-Benzoxazin **15** ist durch eine intensive C=N-Valenzschwingung bei 1625 cm^{-1} und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch ein Singulett bei $\tau\ 2.92\text{ ppm}$ für das Proton an C-2 charakterisiert. Als Imidoester der Ameisensäure wird es unter den Bedingungen der Chromatographie teilweise zum Amin **17** hydrolysiert und läßt sich aus diesem durch Erwärmen mit Ameisensäure zurückerhalten.

Das Amin **17** zeigt im IR-Spektrum in 10^{-3} M Lösung in Tetrachlorkohlenstoff drei Banden bei 3596 cm^{-1} (OH), 3508 und 3386 (NH_2).



Die cyclische Hydroxamsäure **4a** ist aus dem Nitron **5** durch Luftoxidation in wäßrig-alkoholischer Lauge erhältlich. Es darf angenommen werden, daß dabei das Nitronhydrat **18** zu **4a** dehydriert wird, in einer Nebenreaktion entstehen (vermutlich durch Dehydratisierung von **18**) geringe Mengen **2**. Weil **4a** stets von geringen Mengen einer paramagnetischen Verunreinigung begleitet war, wurde zur besseren Interpretation des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Methyläther **4b** dargestellt.

Da bei allen Photolysen von **1** auf Feuchtigkeitsausschluß verzichtet wurde — zumal pro mol **5** gemäß $11 \rightarrow 12 \rightarrow 5$ ein mol Wasser entsteht — wäre die Reaktionsfolge $5 \rightarrow 18 \rightarrow 4a$ auch unter den Bedingungen der Photolyse von **1** in verschiedenen



Lösungsmitteln denkbar. Es soll hier aber ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß es eine weitere plausible Erklärung für die Entstehung von **4a** unter den gewählten Reaktionsbedingungen gibt: Ein Molekül **5** überträgt im angeregten Tripletzustand seinen Sauerstoff auf ein zweites Molekül **5** im Grundzustand. Hierbei entstehen zu gleichen Teilen **4a** und das Imin **3**, womit dessen Entstehung ebenfalls erklärt würde. Als Sensibilisator für **5** kommt triplettangeregtes **1** in Frage.

Sauerstoffübertragungen auf geeignete Acceptoren sind für einige heteroaromatische *N*-Oxide im angeregten Tripletzustand typisch¹⁴⁾. Inwieweit sich diese Vorstellungen auf Nitrone übertragen lassen, ist an Hand des vorliegenden Materials¹⁵⁾ nicht zu entscheiden. Denkbar ist, daß triplettangeregtes **5** in eine Entoxygenierung ausweicht, weil ihm eine *cis-trans*-Isomerisierung¹⁶⁾ aus strukturellen Gründen verwehrt ist. Eine photochemische oder thermische Entoxygenierung des Oxaziridins **13** halten wir für unwahrscheinlich, weil a) bei der direkten Photolyse von **5** kein **3** gefunden wird¹²⁾ und b) durch Persäureoxidation von **3** dargestelltes **13** sofort zu **2**, **14** und **15** zerfällt¹³⁾.

Reihenversuche zeigten, daß die Photolyse von **1** in den in Tab. 1 genannten Lösungsmitteln ebenfalls primär zu **5** führt. In Benzol und Aceton (als potentiellen Triplettsensibilisatoren für **5**) wird **5** schneller als in Cyclohexan oder Dioxan zu den Folgeprodukten **3** und **4a** umgesetzt. Die hohe Ausbeute an dem Lactam **2** beim Arbeiten in Eisessig kann mit einer säurekatalysierten Isomerisierung von **5** zu **2** erklärt werden.

Tab. 1. Umsätze und Ausbeuten der isolierten Produkte aus Photolysen von **1** im 0.5 mmol-Maßstab in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Umsatz %	Ausbeuten [%] der Produkte			
		2	3	4a	5
Cyclohexan	33		27	23	
Benzol	55		32	43	
Dioxan	67		27	37	10
Aceton	60		8	20	
Eisessig	42	84	11		

14) 14a) P. L. Kummler und O. Buchardt, J. C. S. Chem. Commun. 1968, 1321. — 14b) F. Bellamy, L. G. R. Barragan und J. Streith, ebenda 1971, 456, und dort zitierte Literatur.

15) S. dazu: G. G. Spence, E. C. Taylor und O. Buchardt, Chem. Rev. 70, 231 (1970).

16) K. Koyano und I. Tanaka, J. Phys. Chem. 69, 2545 (1965).

Da die photochemische Isomerisierung¹²⁾ von **5** zu **14** bislang nur in Methanol als Lösungsmittel oder aber unter den Bedingungen der lösungsmittelfreien Photolyse von **1** (s. unten) beobachtet wurde, müssen die Effekte, die die Richtung der Isomerisierung von **5** bestimmen, noch abgeklärt werden.

Bestrahlung pulverisierter Kristalle von **1**

Kristallines 1,3,5-Tri-*tert*-butylnitrobenzol (**1**) färbt sich, in hellen Glasgefäßen aufbewahrt, am Tageslicht rasch braun. Bestrahlt man es fein pulverisiert in Mengen von 20 g, aufgestäubt auf eine Fläche von 30 × 50 cm aus 40 cm Entfernung von oben mit zwei 300 W-Sonnenlichtlampen achtmal je eine halbe Stunde und verreibt die sich rasch bräunenden Kristalle jeweils zur Erzeugung frischer Oberflächen, lassen sich mühelos Umsätze von 20–30% erzielen, bevor die Kristalle klebrig werden.

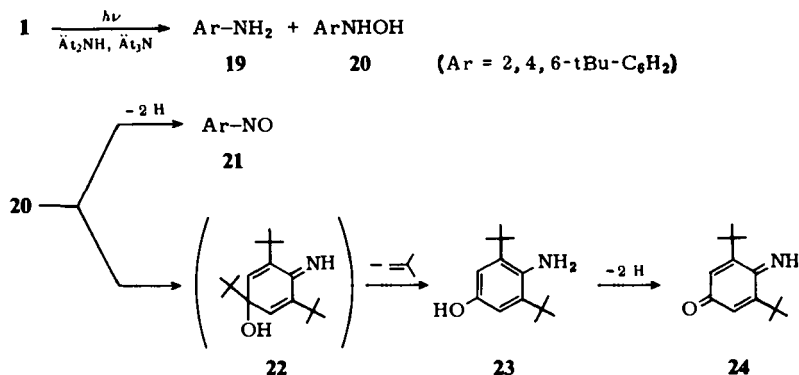
Je nach Bedarf kann das Rohphotolysat wie folgt weiterverarbeitet werden:

a) die Chromatographie am Kieselgel liefert neben dem unverbrauchten Ausgangsmaterial die folgenden Produkte: 4% **2**, 2% **3**, 25% **4a**, 18% **5** und 1–2% **15**. Die Ausbeutengaben beziehen sich auf das umkristallisierte Material.

b) Man oxidiert in alkalischer wäßrig-methanolischer Lösung mit Luftsauerstoff, verzichtet auf die Isolierung von **5** bei gleichzeitiger Erhöhung der Ausbeute an **4a**, welches dabei als schwerlösliches Natriumsalz anfällt. Die neutralen Anteile wurden chromatographisch getrennt. Man erhält so 12% **2**, 3% **3**, 43% **4a**, 4% **15**, 10% **16** und 2% **17**.

Photoreduktion in aliphatischen Aminen

Die Photolyse von **1** in Di- bzw. Triäthylamin verläuft völlig andersartig. Bei der Belichtung von **1** in Diäthylamin tritt die für andere Lösungsmittel typische intramolekulare Cyclisierung in den Hintergrund: Maximal werden 2% **3** und je 1% **4a** und **5** gefunden. Die Hauptreaktion besteht in einer glatten Photoreduktion der Nitrogruppe ohne jede Beteiligung der Seitenketten. Aus dem Produktspektrum darf man rückschließen, daß die Photoreduktion hauptsächlich zum Amin **19** und dem bislang nicht isolierten Arylhydroxylamin **20** führt.

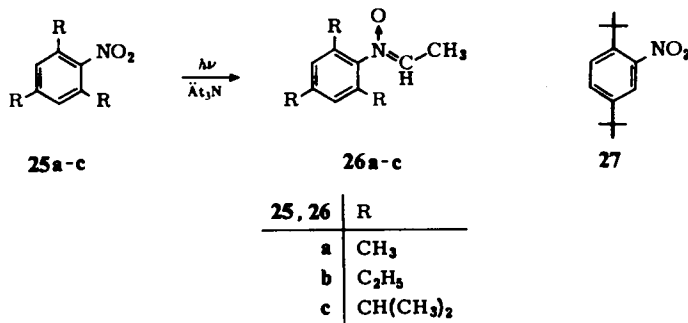


Beim Durchleiten eines CO₂-freien Luftstromes färbt sich das anfänglich blaßgelbe Photolysat tiefgrün, und 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-2-nitrosobenzol (**21**)¹⁷⁾ kann in bis zu 22proz. Ausbeute durch Chromatographie des Eindampfirückstandes isoliert werden.

Unter den Bedingungen der Photolyse und der anschließenden Aufarbeitung entstehen ferner die bereits von anderen Autoren¹⁸⁾ bei der elektrochemischen Oxidation des Amins **19** erhaltenen Verbindungen **23** und **24**. **23** kann also durch Isomerisierung zu **22** und anschließende Abspaltung einer *tert*-Butylgruppe entstehen, und die unter den Arbeitsbedingungen ablaufende Dehydrierung zu **24** läßt sich auch gezielt mit Silberoxid ausführen.

Die Resultate der Belichtung von **1** in Triäthylamin entsprechen denen der Belichtung in Diäthylamin weitgehend.

Diese überraschend glatte Photoreduktion gelingt mit wasserstoffdonierenden Lösungsmitteln nicht^{4,6c)}, und dieses Verhalten ist auch für andere sterisch gehinderte Nitrobenzole typisch. Ebenso wie **1** weichen die Nitroaromaten **25b, c**⁴⁾ sowie 1,4-Di-*tert*-butyl-2-nitrobenzol^{6d)} (**27**) bei der Belichtung in Isopropylalkohol einer intermolekularen Photoreduktion durch das Lösungsmittel aus, statt dessen werden intramolekulare Wasserstoffabstraktionen^{4,6c)} und verschiedene spezifische Folgereaktionen^{4,6c)} bevorzugt. In Triäthylamin findet jedoch glatte Photoreduktion von **25a-c**



und **27** hauptsächlich zur Hydroxylamin-Stufe^{1a,6d)} statt, die im Falle der Ausgangsverbindungen **25a-c** als Nitrone **26a-c** abgefangen wird^{1a)}; hierbei stellt das Lösungsmittel die zwei C-Atome der Aldehydkomponente. Die Umwandlung **25a-c** → **26a-c** wird durch eine Elektronenübertragung vom Amin auf die angeregte Nitroverbindung eingeleitet^{1a)}; gleiches gilt im Falle der Photoreduktion von **1** durch Di- und Triäthylamin.

Obwohl die Details der Photoreduktion sterisch gehinderter Nitroaromaten durch Amine^{1a)} noch keineswegs vollständig geklärt sind, darf man folgern, daß eine Photoreduktion durch Wasserstoffübertragung aus einer externen Quelle sterisch stark behindert sein kann, während eine Photoreduktion, die durch Elektronenübertragung eingeleitet wird, in den bisher untersuchten Fällen dieser Beschränkung nicht unterliegt.

Herrn Dr. U. I. Záhorszky und Herrn U. Tanger, Karlsruhe, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, Fräulein I. Gerhardt, Karlsruhe, für Elementaranalysen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG unterstützt.

¹⁷⁾ R. Okazaki, T. Hosogai und M. Hashimoto, Bull. Chem. Soc. Japan **42**, 3611 (1969).

¹⁸⁾ G. Cauquis, G. Fauvelot und J. Rigaudy, C. R. Acad. Sci. Ser. C **264**, 1758 (1967).

Experimenteller Teil

Alle Schmp. wurden unter dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt. Elektronenspektren: Beckman DK2A und Cary 14. IR-Spektren: Perkin Elmer 421, Intensive Banden kursiv, schwache Banden in Klammern. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 60 A mit Tetramethylsilan, τ 10.0, als innerem Standard. Massenspektren: Varian MAT CH 5.

Chromatographie: Desaktiviertes Kieselgel: Kieselgel (0.2–0.5 mm Korngröße) wurde in Wasser suspendiert, durch Abdekantieren des Überstands von feinen Bestandteilen befreit und an der Luft bei Raumtemp. getrocknet. Die Arbeitsweise bei präparativer Plattenchromatographie wurde bereits früher beschrieben^{6b)}.

1,3,5-Tri-*tert*-butyl-2-nitrobenzol (1): Eine Mischung von 75 g (300 mmol) 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol¹⁹⁾, 150 ml Eisessig und 75 ml Acetanhydrid wurde unter Rühren im Wasserbad auf 40°C erwärmt. Zur klaren Lösung ließ man unter Rühren bei 42–45°C 19.0 g (12.7 ml) rauchende Salpetersäure ($d = 1.5$) tropfen, wobei 1 kristallin ausfiel. Nach beendeter Zugabe wurde noch 35 min bei Raumtemp. gerührt, auf 10°C gekühlt, abgesaugt und zweimal mit je 100 ml Eisessig/Wasser (10:1) gewaschen. Das Filtrat versetzte man mit 1/4 Vol. Wasser und vereinigte die zweite Fällung mit der ersten. Aus reichlich Hexan erhielt man nach drei Kristallisationen 34.6 g (40%) vom Schmp. 202–204°C (Lit.²⁰⁾ 204–205°C).

Für alle weiteren Versuche wurden ausschließlich Präparate mit guten Elementaranalysen verwendet.

Bestrahlung von 1 in Methanol: Eine Lösung von 2.00 g (6.88 mmol) 1 in 500 ml Methanol bestrahlte man unter Spülung mit reinstem Stickstoff 2 h mit einer Hanovia 450 W Hg-Dampf-Mitteldrucklampe durch einen wassergekühlten Tauchmantel aus Duran-Glas ($\lambda \geq 280$ nm) bis zum vollständigen Umsatz des Ausgangsmaterials. Das Photolysat kochte man 20 min unter Rückfluß, engte i. Vak. ein und chromatographierte den Rückstand an 5 Platten (48 cm mal 20 cm), beschichtet mit 1 mm Kieselgel Merck PF₂₅₄. Zuerst wurde dreimal mit Cyclohexan, dann einmal mit Benzol/Äthylacetat (5:1) entwickelt. Man erhielt 6 Zonen, aus denen nach abnehmender Laufgeschwindigkeit geordnet die folgenden Produkte (Ausbeuteangaben beziehen sich auf umkristallisiertes Material) erhalten wurden:

a) **6,8-Di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-4*H*-3,1-benzoxazin (15)**: Aus Methanol/Wasser kristallisierten 164 mg (9%) vom Schmp. 74–75°C. Zur Analyse wurde eine Probe i. Vak. sublimiert.

IR (KBr): 2966, 2909, 2870, 1625, 1598, (1575), 1476, 1459, 1438, (1411), 1387, 1362, (1352), 1313, 1282, (1265), 1249, 1224, 1200, (1181), 1162, 1143, 1116, 1089, (936, 924, 912), 874, (860), 816, 786, 761, (690, 650) cm^{-1} . — UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 228 (4.2), 268.5 (3.9), 298 (sh) nm. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 8.70 (s, C(CH₃)₃), 8.50 (s, C(CH₃)₃), 8.38 (s, (CH₃)₂C), 3.06 (d, $J = 2$ Hz, Aryl-H), 2.93 (s, 2-H), 2.68 (d, $J = 2$ Hz, Aryl-H). — MS (70 eV): m/e 273 (M^+).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}$ (273.4) Ber. C 79.07 H 9.95 N 5.12 Gef. C 78.78 H 9.84 N 4.97

b) **5,7-Di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-3*H*-indol (3)**: Aus Methanol/Wasser erhielt man 168 mg (9.5%) farblose Kristalle vom Schmp. 131–132°C (Lit.⁴⁾ 123–125°C).

IR (KBr): 2960, 2930, 2905, 2866, 1605, 1556, 1476, 1451, (1440), 1400, (1385, 1375), 1356, (1300, 1284), 1263, 1240, (1226), 1195, (1132), 995, 910, 863, (811), 774, (650) cm^{-1} . — UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 212.5 (4.21), 217 (4.24), 225 (4.30), 232 (4.22), 266 (3.85), 290

¹⁹⁾ P. C. Myhre, T. Rieger und J. T. Stone, J. Org. Chem. **31**, 3425 (1966).

²⁰⁾ P. D. Bartlett, M. Roha und R. M. Stiles, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2349 (1954).

(sh), 300 (sh) nm. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 8.68 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$), 8.65 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 8.47 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.83 (d, $J = 2$ Hz, Aryl-H), 2.68 (d, $J = 2$ Hz, Aryl-H), 2.06 (s, $-\text{N}=\text{CH}-$). — MS (70 eV): m/e 257 (M^+ , 67%), 242 ($\text{M}^+ - 15$, 100%).

c) *Methyl-N-(2,4-di-tert-butyl-6-isopropylphenyl)carbamat* (16): Das Material der dritten Zone lieferte aus Cyclohexan 667 mg (32%) farblose Kristalle vom Schmp. 188–189°C.

IR (KBr): 3249 (br, NH), 2960, 2867, 1708 (CO), 1480, 1464, 1443, 1363, 1346, 1231, 1075, 878, 776 cm^{-1} . In 10^{-3} M CCl_4 -Lösung: 3445 cm^{-1} (N–H). — UV: λ_{max} 264 nm, $\log \epsilon$ 2.43.

Wegen der geringen Absorptionsintensität im Bereich um 254 nm gibt 16 auf der Kieselgel-PF₂₅₄-Schicht fast keine Fluoreszenzlösung. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 8.80 (d, $J = 6.6$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 8.69 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 8.61 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.87 (Septett, $J = 6.6$ Hz, Benzyl-H), 6.39 und 6.25 (2s, Intensitätsverhältnis 2:3, O–CH₃), 4.0 und 3.7 (2 breite Signale, Intensitätsverhältnis 3:2, N–H), 2.75 (ABqc, $J = 2$ Hz, $\Delta\nu_{\text{AB}} = 4.6$ Hz, 2 Aryl-H). — MS (70 eV): m/e 305 (77%, M^+), 290 (68%, $m^* 275.8$), 274 (7%), 273 (6%, $m^* 244.2$), 258 (42%, 290 – 32, $m^* 229.0$), (12%, M – 57, $m^* 201.8$), 246 (15%), 230 (25%, 258 – 28, $m^* 206$), 57 (100%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{NO}_2$ (305.4) Ber. C 74.71 H 10.23 N 4.59 Gef. C 74.60 H 10.01 N 4.64

d) *2,4-Di-tert-butyl-6-(1-hydroxy-1-methyläthyl)anilin* (17): Die vierte Zone gab aus Hexan 46 mg (2.5%) farblose Kristalle vom Schmp. 116°C, nach Wiedererstarren: 123°C.

IR (KBr): 3490 und 3358 (NH_2), 3300 (breit, OH), 2963, 2873, 1624 ($\delta_s \text{NH}_2$), 1476, 1461, 1436, (1394), 1361, (1291), (1270), 1236, 1138, (1097), 946, 878, 827, 771, 759, 718 (γNH_2) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 8.72 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 8.55 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 8.32 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 5.96 (breit, OH, NH_2), 2.84 (ABqc, $J = 2$ Hz, $\Delta\nu_{\text{AB}} = 9$ Hz, 2 Aryl-H). — MS (70 eV): m/e 263 (30%, M^+), 248 (11%, $m^* 234$), 245 (20%, $m^* 228$), 230 (100%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NO}$ (263.4) Ber. C 77.51 H 11.08 N 5.33 Gef. C 77.65 H 11.15 N 5.35

e) *5,7-Di-tert-butyl-3,3-dimethyl-2-indolinon* (2): Aus Cyclohexan kristallisierten 289 mg (16%) vom Schmp. 240–241°C (Lit.⁵⁾ 237–238°C).

IR (KBr): 3120 (breit), 2965, 2906, 2871, 1710, 1602, 1478, 1458, 1416, (1392), 1380, (1371), 1361, 1324, (1220), 1206, 1184, (1130, 1090, 1020, 913, 880), 873, (775), 763, 726, 664, 594 cm^{-1} . (10^{-3} M Lösung in CCl_4): 3473 cm^{-1} (N–H). — UV (Äthanol): λ_{max} 254.5 ($\log \epsilon = 3.72$), 282 (sh) nm. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 8.67 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 8.60 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3 + \text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2.93, 2.77 (dd, $J = 2.0$ Hz, 2 Aryl-H), 1.40 (NH). — MS (70 eV): m/e 273 (28%, M^+), 258 (100%), 230 (6%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}$ (273.4) Ber. C 79.07 H 9.95 N 5.12 Gef. C 79.12 H 9.91 N 5.23

f) *5,7-Di-tert-butyl-1-hydroxy-3,3-dimethyl-2-indolinon* (4a): Aus der letzten Zone eluierte man 57 mg Lack, der nach Auflösung in verd. Natronlauge und Ausfällen durch Ansäuern 31 mg (2%) Kristalle gab, Schmp. 174°C, Zers. (Lit.⁴⁾ 210°C). Zur Analyse wurde aus Cyclohexan kristallisiert und i. Vak. bei 100°C getrocknet.

IR (KBr): 3500–2300 (OH), 2960, 2905, 2868, 1700, 1586, (1496), 1478, 1459, (1443), 1384, 1366, 1353, (1318), 1239, 1205, 1190, 1177, (1116), 1043, 970, 874, 856, (774), 759, 740, 697, (646, 629, 604) cm^{-1} . (10^{-3} M CCl_4 -Lösung): 3316, 3500–2300 (breit, OH). (CHCl_3): 1686 cm^{-1} (CO). — UV (Cyclohexan): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 267.7 (4.0), λ_{min} 233 nm (3.3), Endabsorption. (0.1 N NaOH in Methanol): λ_{max} 294 (4.0), λ_{min} 251 (3.2), λ_{max} 226 nm (4.1). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): τ 8.71 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 8.54 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.78 (2 Aryl-H), –0.78 (OH). Alle Signale sind durch eine chromatographisch nicht entfernbare paramagnetische Verun-

reinigung verbreitert. — MS (70 eV): m/e 289 (53%, M^+), 274 (100%, $M - 15$, $m^* 260$), 273 (4%), 272 (2%), 258 (12%), 246 (5%), 274 - 28, $m^* 221$), 242 (5%).

$C_{18}H_{27}NO_2$ (289.4) Ber. C 74.70 H 9.40 N 4.84
Gef. C 74.43, 74.87 H 9.27, 9.20 N 4.77, 4.84

Mit Eisen(III)-chlorid in Methanol gibt **4a** die für *N*-Hydroxyoxindole typische Blaufärbung²¹⁾.

5,7-Di-tert-butyl-1-methoxy-3,3-dimethyl-2-indolinon (4b): 303 mg (1.05 mmol) **4a** ließ man mit überschüssiger ätherischer Diazomethan-Lösung und 10 mg Aluminiumchlorid bei Raumtemp. über Nacht stehen. Den Eindampfrückstand (325 mg Kristalle) chromatographierte man an einer Platte mit Benzol. Aus der intensivsten Zone (R_F 0.12–0.38) eluierte man 243 mg (76%) farblose Kristalle, die nach der Kristallisation aus Cyclohexan/Hexan bei 134–136°C schmolzen. Zur Analyse wurde bei 130°C/0.3 Torr sublimiert.

IR (KBr): 1723 cm^{-1} (C=O). — 1H -NMR ($CDCl_3$): τ 8.67 (s, $C(CH_3)_3$), 8.61 (s, $C(CH_3)_2$), 8.52 (s, $C(CH_3)_3$), 5.98 (s, OCH₃), 2.93, 2.63 (dd, $J = 2$ Hz, 2 Aryl-H). — MS (70 eV): m/e 303 (100%, M^+), 288 (35%), 272 (45%, $m^* 244.2$), 271 (80%), 258 (80%), 214 (56%), 57 (90%).

$C_{19}H_{29}NO_2$ (303.4) Ber. C 75.20 H 9.63 N 4.62 Gef. C 75.27 H 9.66 N 4.67

Bestrahlung pulverisierter Kristalle von 1: Portionen zu je 15 g fein vermahlener Kristalle von **1** wurden auf ein 30 × 50 cm großes Blech aufgestäubt und aus 40 cm Höhe achtmal je 30 min mit zwei Osram-Vitalux-Bräunungslampen (300 W, $\lambda \geq 280$ nm) bestrahlt. Nach jeder Bestrahlungsperiode wurde das sich bald gelbbraun färbende Pulver neu verrieben. Der mechanische Gewichtsverlust betrug etwa 10%. Je nach Alter der Lampen erreicht man Umsätze zwischen 20–40%.

Chromatographie des Rohphotolysates an Kieselgel: Auf eine 10 cm hohe und 5.5 cm dicke, mit deaktiviertem Kieselgel in Cyclohexan gepackte Säule gab man eine Lösung von 26.2 g Rohphotolysat in der eben ausreichenden Menge warmem (40°C) Cyclohexan. Mit 900 ml Cyclohexan eluierte man 19.97 g (76%, Umsatz also 24%) **1**. Sämtliche Produkte eluierte man gemeinsam mit Äthylacetat und trennte sie an 12 Platten (48 cm × 20 cm) mit Benzol/Äthylacetat (5:1). Nach abnehmender Laufgeschwindigkeit geordnet erhielt man aus den ersten vier von fünf Zonen:

- 68 mg (1%) **15**, Schmp. 74–75°C (aus Methanol/Wasser).
- 131 mg (2%) **3**, Schmp. 131°C (aus Methanol/Wasser).
- 237 mg (4%) **2**, Schmp. 240–241°C (aus Methanol/Wasser).
- 1.56 g (25%) **4a**, Schmp. 174°C (Zers., aus Cyclohexan).

5,7-Di-tert-butyl-3,3-dimethyl-3H-indol-1-oxid (5): Den Eindampfrückstand des Eluats der nur wenig über die Startlinie hinauswandernden Zone kristallisierte man aus Hexan und erhielt 1.12 g (18%) farblose Kristalle vom Schmp. 165–166°C (Zers.). Zur Analyse wurde bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet.

IR (KBr): (3118, 3022), 2966, 2905, 2868, 1611, 1595, (1555), 1524, 1478, 1462, (1446), 1391, (1376), 1361, (1296), 1269, (1241), 1217, (1198), 1170, (1143, 1133), 960, (941, 930, 908), 877, (862, 790, 777), 769 cm^{-1} . — UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ϵ) = 231 (3.97), 238 (4.00), 245 (3.96), 256 (sh), 276 (sh), 286 (3.76), 298 (sh) nm. (Äthanol): λ_{max} (log ϵ) 224 (4.02), 231.5 (4.05), 238.5 (4.01), 263–276 (breit) nm (3.88). — 1H -NMR ($CDCl_3$): τ 8.64 (s, $C(CH_3)_3$), 8.58 (s, $C(CH_3)_2$), 8.35 (s, $C(CH_3)_3$), 2.75, 2.50 (dd, $J = 2$ Hz, 2 Aryl-H), 2.68 (s, $-N=C-$ -H).

²¹⁾ A. Reissert, Ber. Deut. Chem. Ges. **41**, 3921 (1908).

— MS (70 eV): m/e 273 (69%, M^+), 258 (82%), 257 (14%), 256 (18%, $M - 17$, $m^* 240$), 200 (100%).

$C_{18}H_{27}NO$ (273.4) Ber. C 79.07 H 9.95 N 5.12 Gef. C 79.02 H 10.07 N 5.14

Oxidation des Rohphotolysates in wäßrig-methanolischer Natronlauge: 26.80 g Rohphotolysat aus einem anderen Ansatz trug man in eine rasch gerührte Mischung von 300 ml Methanol und 50 ml 1 N NaOH bei 45°C ein. Man rührte 3 h unter Luftzutritt, ließ dabei auf Raumtemp. abkühlen und engte anschließend bis fast zur Trockne ein. Den Eindampfrückstand zog man dreimal mit Äther aus, saugte scharf ab und wusch mit Äther. Die Oberphase des Filtrats vereinigte man mit den Ätherauszügen, die Unterphase gab beim Ansäuern und Ätherextraktion 76 mg rohes 4a. Der Rückstand (3.902 g Natriumsalz von 4a) wurde mit Äther und ausreichend verd. Schwefelsäure geschüttelt, aus der Ätherphase erhielt man 3.76 g halbkristallinen Rückstand. Die Kristallisation der vereinigten Rohprodukte aus Cyclohexan gab 3.53 g (43%) 4a vom Schmp. 174°C (Zers.).

Den Rückstand der Ätherauszüge chromatographierte man zuerst an einer Säule (15 × 4 cm) von deaktiviertem Kieselgel mit Cyclohexan und erhielt 19.07 g (71%) 1, Schmp. 202–204°C, zurück. (Somit entfallen 7.73 g des Rohphotolysats auf die Produkte, und da der überwiegende Anteil von ihnen eine um 18 kleinere Mol.-Masse hat als 1, wird der Einfachheit halber angenommen, daß 7.73 g Rohphotolysat 8.22 g (28.3 mmol) verbrauchtem 1 entsprechen. Hierauf sind die Ausbeuteangaben bezogen.) Das gesamte restliche Material eluierte man mit Essigester, engte zur Trockne ein, nahm den Rückstand in Äther auf und extrahierte mit verd. Natronlauge geringe Mengen gefärbter Produkte, die verworfen wurden. Den Eindampfrückstand der Ätherphase löste man in 25 ml warmem Hexan, kühlte und trennte 1.217 g farbloser Kristalle (Gemisch von 2 und 16) ab.

Das Filtrat chromatographierte man an sechs Platten, die 30 min bei 100°C aktiviert worden waren, mit Benzol. Man erhielt, nach abnehmender Laufgeschwindigkeit geordnet:

- 285 mg (4%) 15, Schmp. 74–75°C (aus Methanol/Wasser).
- 210 mg (3%) 3, Schmp. 130–131°C (aus Methanol/Wasser).
- 343 mg 16, Schmp. 189°C (aus Cyclohexan).
- 133 mg (2%) 17, Schmp. 123°C (aus Hexan).
- 354 mg 2, Schmp. 240°C (aus Cyclohexan).

Die 1.217 g Kristallgemisch (2 + 16) trennte man an acht luftgetrockneten Platten mit Chloroform/Methanol (20:1) in 521 mg 16, Schmp. 188–189°C (aus Cyclohexan), und 535 mg 2, Schmp. 239–240°C (aus Cyclohexan). Gesamtausb. an 16: 10%, an 2: 12%.

In einem anderen Ansatz löste man 13.00 g Rohphotolysat in einer Mischung aus 3 g Natriumhydroxid, 10 ml Wasser und 200 ml Methanol und leitete 2 h einen lebhaften CO₂-freien Luftstrom durch die bei Raumtemp. gehaltene Mischung. Der Rückstand wurde wie oben beschrieben behandelt, aus dem Natriumsalz von 4a erhielt man 1.54 g (44%) vom Schmp. 174°C (Zers.).

1-Benzoyl-3,5-di-tert-butyl-7,7-dimethyl-7,7a-dihydro-1H-azirino[1,2-a]indol (7): Zu einer Lösung von 104 mg (0.38 mmol) 5 in 1.5 ml Benzol gab man 78 mg (0.76 mmol) Phenylacetylen und kochte 10 min, wobei sich die Lösung gelb färbte. Den Eindampfrückstand trennte man an einer Platte (48 cm × 20 cm) mit Benzol/Äthylacetat (5:1). Die langsamste Zone enthielt 5.8 mg 5. Das Eluat der hinter der gelben Zone wandernden farblosen Zone ($R_F \approx 0.6$) gab bei der Kristallisation aus Methanol/Wasser 83.7 mg (59%) farblose Kristalle vom Schmp. 159–160°C.

IR (KBr): 2956, 2905, 2863, 1682, 1598, 1581, 1482, 1469, 1454, (1410), 1382, 1360, 1270, 1250, 1220, 1181, 1100, 1002, 955, 940, 905, 895, 871, 774, 720, 700, (685), 650 cm⁻¹. — ¹H-

NMR (CDCl₃): τ 8.81 (s, CH₃), 8.67 (s, C(CH₃)₃), 8.60 (s, CH₃), 8.48 (s, C(CH₃)₃), 6.76 (A), 6.28 (B, J_{AB} = 6.9 Hz), 3.18 (d, J = 2 Hz), 2.84 bis 2.00 (m, 6 Aryl-H). — MS (70 eV): m/e 375 (57%, M⁺), 360 (32%), 270 (60%), 105 (100%).

C₂₆H₃₃NO (375.5) Ber. C 83.15 H 8.86 N 3.73 Gef. C 83.21 H 8.84 N 3.80

5,7-Di-tert-butyl-3,3-dimethylindolin (10): Zu einer Lösung von 258 mg (0.95 mmol) **5** in 5 ml Eisessig gab man in drei Portionen 300 mg Zinkstaub, rührte 45 min bei Raumtemp., filtrierte und engte i. Vak. ein. Den Eindampfrückstand chromatographierte man an einer Platte (48 cm × 20 cm) mit Benzol/Äthylacetat (4:1). Man erhielt 5 Zonen. Aus der vierten (vom Start an gerechnet) und intensivsten Zone erhielt man durch Sublimation 162.6 mg (66%) vom Schmp. 105°C (Lit.⁵⁾ 105°C).

IR (2 · 10⁻³ M in CCl₄): 3430 cm⁻¹ (NH). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ 8.70 (s, C(CH₃)₃ + C(CH₃)₂), 8.62 (s, C(CH₃)₃), 6.71 (s, N—CH₂—), 6.44 (br., NH), 2.98 (m, 2 Aryl-H). — MS (70 eV): m/e 259 (M⁺).

Luftoxidation von 5 in wäßrig-methanolischer Natronlauge: Eine Mischung von 384 mg (1.41 mmol) **5**, 5 ml 1 N NaOH und 50 ml Methanol rührte man unter Luftzutritt 5 h bei Raumtemp., verdünnte mit Wasser, erwärmte auf 80°C und filtrierte. Das Filtrat wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert; die Fällung lieferte aus Cyclohexan 192 mg **4a** vom Schmp. 174°C (Zers.). Den Filtrationsrückstand chromatographierte man an zwei Platten (48 cm × 20 cm) mit Benzol/Äthylacetat (4:1) und erhielt fünf Zonen, nach steigender Laufgeschwindigkeit geordnet:

- 65 mg (17%) unverändertes **5**, Schmp. 165°C.
- 42 mg **4a** vom Schmp. 174°C, zusammen mit obiger Fällung also 234 mg (69%).
- 25 mg **2**, Schmp. 239°C (aus Methanol/Wasser), identifiziert durch sein IR-Spektrum.
- und e) 10 mg bzw. 12 mg ölige nicht identifizierte Produkte.

Bestrahlung von 1 in verschiedenen Lösungsmitteln: Lösungen (je 15 ml) der unten angegebenen Zusammensetzung wurden in 21 cm langen und 1 mm weiten Duranglas-Rohren mit Quickfit-Gewinde 15 min mit reinstem 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 Duranglas. Während der Belichtung (2 h) wurde der Konus um die waagrecht stehende Lampe mit 1 U/2 s gedreht, wodurch eine dauernde Durchmischung der Proben gewährleistet ist. Die Eindampfrückstände chromatographierte man an je einer Platte (48 cm × 20 cm) mit Benzol/Äthylacetat (6:1). Aus der jeweils schnellsten Zone isolierte man das unverbrauchte **1**, aus den folgenden die Produkte, die durch Schmp. und IR-Spektrum identifiziert wurden. Es gaben

- 161.0 mg (0.55 mmol) **1** in Cyclohexan: 108.5 mg (67%) **1** zurück; 12.4 mg (27%) **3**, Schmp. 131°C; 11.9 mg (23%) **4a**, Schmp. 174°C (Zers.).
- 165.0 mg (0.57 mmol) **1** in Benzol: 74.6 mg (45%) **1** zurück; 25.3 mg (32%) **3**, Schmp. 131°C; 39.0 mg (43%) **4a**, Schmp. 174°C (Zers.).
- 164.0 mg (0.56 mmol) **1** in Dioxan: 53.4 mg (33%) **1** zurück; 26.4 mg (27%) **3**, Schmp. 131°C; 40.5 mg (37%) **4a**, Schmp. 174°C (Zers.); 10.8 mg (10%) **5**, Schmp. 166°C.
- 159.8 mg (0.55 mmol) **1** in Aceton: 62.7 mg (40%) **1** zurück; 6.7 mg (8%) **3**, Schmp. 131°C; 19.1 mg (20%) **4a**, Schmp. 174°C (Zers.).
- 154.3 mg (0.53 mmol) **1** in Eisessig: 89.9 mg (58%) **1** zurück; 6.4 mg (11%) **3**, Schmp. 131°C; 50.9 mg (84%) **2**, Schmp. 239°C.

Bestrahlung von 1 in Diäthylamin: Eine Lösung von 4.042 g (13.9 mmol) **1** in 650 ml frisch von Natriumhydroxid destilliertem Diäthylamin belichtete man 3 h unter Stickstoffspülung

bis zu 100% Umsatz mit einer Hanovia 450 W Hg-Dampf-Mitteldrucklampe durch einen wassergekühlten Duran-Tauchmantel. Man engte stark ein, versetzte mit 100 ml Benzol und leitete 1.5 h einen lebhaften CO₂-freien Luftstrom durch, bis die Extinktion bei 752 nm nicht mehr zunahm. Der Eindampfrückstand wurde an zehn Platten mit Benzol/Essigester (10:1) aufgetrennt. Man erhielt, geordnet nach abnehmender Wanderungsgeschwindigkeit, durch Kristallisation der Eindampfrückstände der Eluate der intensiven Zonen folgende Produkte:

- a) 25 mg (0.6%) **1** (evtl. durch Oxidation von **21**).
- b) 802 mg (21%) *1,3,5-Tri-tert-butyl-2-nitrosobenzol* (**21**), Schmp. 167–168°C (aus Methanol, Lit.¹⁷) 167–168°C).
- c) 1.165 g (32%) *2,4,6-Tri-tert-butylanilin* (**19**), Schmp. 145°C (aus n-Hexan, Lit.²⁰) 144.5–145.5°C).
- d) 69 mg (2%) **3**, Schmp. 131°C.
- e) 865.9 mg (28%) *2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxyanilin* (**23**), Schmp. 121°C (aus Hexan, Lit.¹⁸) 151°C).
- f) 43.5 mg (1%) **4**.
- g) 34.7 mg (<1%) **5**.

Bestrahlung von 1 in Triäthylamin: Wie oben beschrieben wurde eine Lösung von 3.118 g (10.7 mmol) **1** in 700 ml frisch von Natriumhydroxid destilliertem Triäthylamin 30 min bis zu 100% Umsatz bestrahlt und aufgearbeitet. Man erhielt entsprechend:

- a) 662 mg (22%) **21**, Schmp. 167–168°C (aus Methanol).
- b) 510 mg (18%) **19**, Schmp. 145°C (aus Hexan).
- c) 54.1 mg (2.4%) *2,6-Di-tert-butyl-1,4-benzochinon-1-imin* (**24**), zitronengelbe Kristalle vom Schmp. 84°C (Lit.¹⁸) 83°C) nach Sublimation bei 55°C/0.2 Torr.
- d) 302 mg (13%) **23**, Schmp. 120–121°C.

Dehydrierung von 23: a) Eine Lösung von 50 mg (0.23 mmol) **23** in 10 ml feuchtem Äther rührte man bei Raumtemp. 1 h mit 100 mg frisch gefällt und i. Vak. getrocknetem Silberoxid. Sublimation des Eindampfrückstandes des Filtrats bei 55°C/0.2 Torr gaben 48 mg (96%) **24** vom Schmp. 84°C. — b) Eine Lösung von 49.6 mg (0.22 mmol) **23** in 10 ml Dioxan versetzte man mit 100 mg Silberoxid und 1 ml 2 N H₂SO₄ und rührte 24 h. Den Eindampfrückstand des neutralisierten Filtrats chromatographierte man an einer Platte mit Benzol. Man erhielt zwei Zonen: 1. 16.3 mg (33%) gelbe Kristalle von *2,6-Di-tert-butyl-1,4-benzochinon*, Schmp. 66°C (Lit.²²) 68°C). Das IR-Spektrum dieser Probe stimmte mit dem einer authentischen Probe überein. 2. 30.8 mg (63%) **24**, Schmp. 84°C nach Sublimation.

²²) A. F. Bickel und E. C. Kooyman, J. Chem. Soc. 1953, 3211.