

Photochemie von Oxoindolinyliidenamin-*N*-oxiden

Hans Günter Aurich* und Ulrich Grigo¹⁾

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge

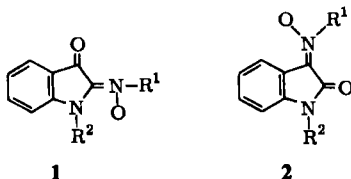
Eingegangen am 21. Mai 1975

Bei der Belichtung der semicyclischen Amidin-*N*-oxide **1** in Benzol oder Tetrahydrofuran bilden sich die Ringerweiterungsprodukte **3** und **4** sowie die Desoxygenierungsprodukte **5** und in geringem Umfang Isatin (**6A**). Als photochemisches Primärprodukt wird das Oxaziridin **9** angenommen. In Methanol führte die Belichtung von **1a** dagegen hauptsächlich zum Ringöffnungsprodukt **8a**. Bei der Photolyse der Nitrone **2** entstehen sowohl in aprotischen Lösungsmitteln als auch in Methanol als Hauptprodukte die Tetrahydrochinazolin-2,4-dione **3** und Isatin (**6A**) bzw. *N*-Methylisatin (**6B**). Hier konnte das intermediär gebildete Oxaziridin **12e** isoliert und seine Umwandlung in **3e** und **6B** gezeigt werden.

Photochemistry of Oxoindolinyliidenamine *N*-Oxides

Irradiation of the semicyclic amidine *N*-oxides **1** in benzene or tetrahydrofuran gives the ring extension products **3** and **4**, the deoxygenation products **5**, and in small yield isatin (**6A**). The oxaziridine **9** is assumed to be the primary product of the photoreaction. On the other hand irradiation of **1a** in methanol yields mainly **8a** by ring opening. In the photolysis of the nitrones **2** the tetrahydroquinazoline-2,4-diones **3** and isatin (**6A**) or *N*-methylisatin (**6B**), respectively, are formed as main products in aprotic solvents as well as in methanol. The intermediate oxaziridine **12e**, which could be isolated in this case, was shown to be converted into **3e** and **6B**.

Das photochemische Verhalten von Nitronen wird weitgehend bestimmt von der Bildung der entsprechenden Oxaziridine, die häufig mehr oder weniger leicht verlaufende thermische bzw. photochemische Folgereaktionen erleiden²⁾. Amidin-*N*-oxide können als α -aminosubstituierte Nitronen angesehen werden. Ihr photochemisches Verhalten ist im Gegensatz zu dem der Nitronen bisher nicht untersucht worden. Neben den acyclischen *N,N'*-disubstituierten Formamidin-*N*-oxiden¹⁾ haben wir die Verbindungen **1** mit der semicyclischen Amidin-*N*-oxid-Gruppierung photochemisch untersucht und mit dem Verhalten der ähnlichen Verbindungen **2** verglichen, die aber keinen Aminosubstituenten



¹⁾ Teil der Dissertation U. Grigo, Univ. Marburg 1974.

^{2a)} G. G. Spence, E. C. Taylor und O. Buchardt, Chem. Rev. 70, 231 (1970). — ^{2b)} E. Schmitz, Dreiringe mit zwei Heteroatomen, Oxaziridine, Diaziridine, cyclische Diazoverbindungen, S. 14ff. und 35ff., Springer-Verlag, Berlin 1967.

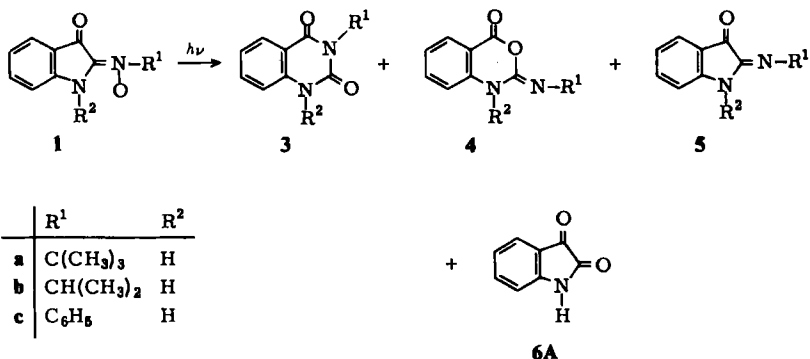
an der Nitrongruppe besitzen. Die Belichtungen von **1** und **2** wurden unter Stickstoff in einer Umwälzapparatur aus Duran-Glas mit einem 150-W-Quecksilber-Hochdruckbrenner durchgeführt.

A. Belichtung der 3-Oxo-2-indolinyldenamin-*N*-oxide **1a–c**

Photolyseprodukte

Nach Belichtung von **1a–c** in Benzol oder Tetrahydrofuran wurden als Hauptprodukte die Tetrahydrochinazolin-2,4-dione **3**, die 2-Imino-dihydro-3,1-benzoxazin-4-one **4** und die 3-Oxo-2-indolinyldenamine **5** isoliert. Daneben entstand in geringen Mengen Isatin (**6A**). Die Photoprodukte wurden dünnschichtchromatographisch getrennt und mit Hilfe spektroskopischer Methoden charakterisiert. Für die Ringerweiterungsprodukte **3** und **4** sind insbesondere die unterschiedlichen Carbonylabsorptionen ihrer IR-Spektren typisch (**3**: $\nu_{\text{CO}} = 1715\text{--}1695$ und $1660\text{--}1650$, **4**: $\nu_{\text{CO}} = 1760\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$, zum Vergleich **1**: $\nu_{\text{CO}} = 1710\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$). **5a** und **b** zersetzen sich sehr leicht und konnten daher nicht rein erhalten werden. **5a** wurde zum Vergleich durch Umsetzung von 2-Chlor-3-indolon und *tert*-Butylamin dargestellt.

Die in Tab. 1 angegebenen relativen Ausbeuten an Photoprodukten wurden in den Versuchen 1–3 nach Einengen des Reaktionsgemisches NMR-spektroskopisch ermittelt, in den Versuchen 4 und 5 durch Isolierung der Produkte bestimmt.



Tab. 1. Photoprodukte von **1** (in %)

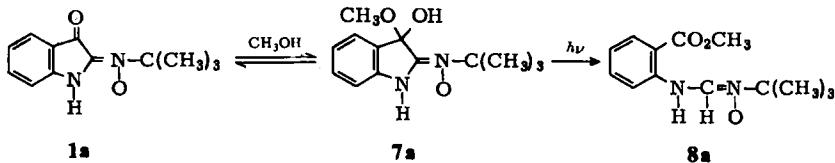
Vers.	Verb.	Lösungs- mittel	Konz. (mol/Liter)	Bel.-Zeit (min)	1	3	4	5	6A
1	1a	THF	$8.3 \cdot 10^{-4}$	70	3	33	47	8	4
2		C ₆ H ₆	$2.0 \cdot 10^{-3}$	155	18	18	36	10	2
3	1b	C ₆ H ₆	$3.2 \cdot 10^{-3}$	180	60	15	15	1	5
4	1c^{a)}	THF	$1.1 \cdot 10^{-3}$	34	8	30	22	20	1
5		C ₆ H ₆	$4.2 \cdot 10^{-3}$	70	25	40	18	15	1

^{a)} Im Reaktionsgemisch wurden Spuren von Azobenzol dünnschichtchromatographisch nachgewiesen.

In Methanol verläuft die Photoreaktion von **1** ganz anders. Belichtet man **1a** etwa 25 Stunden in Methanol, so werden nur geringe Mengen der Verbindungen **3** (5%), **4** (2%)

und 5 (2%) gebildet, als Hauptprodukt entsteht, wahrscheinlich über die Zwischenstufe 7a, in 72proz. Ausbeute *N*²-*tert*-Butyl-*N*¹-(2-methoxycarbonylphenyl)formamidin-*N*²-oxid (8a).

8a wurde auch beim Erhitzen von 1a in Methanol in Gegenwart von Triäthylamin erhalten³⁾, während 1a ohne Basenzusatz in Methanol absolut stabil ist und sich sogar daraus umkristallisieren läßt. Wahrscheinlich wird auch durch die photochemische Anregung die Ablösung des Protons der Hydroxylgruppe in 7a ermöglicht, wodurch offenbar die Ringspaltung zu 8a induziert wird.



Reaktionsverlauf

Amidin-*N*-oxide sind also ebenso wie normale Nitrone photolabil. Die Bildung der Produkte 3 und 4 legt eine Oxaziridin-Zwischenstufe 9 als primäres Photoprodukt von 1 nahe. Zwar sind auch gewöhnliche *N*-arylsubstituierte Oxaziridine sehr instabil und

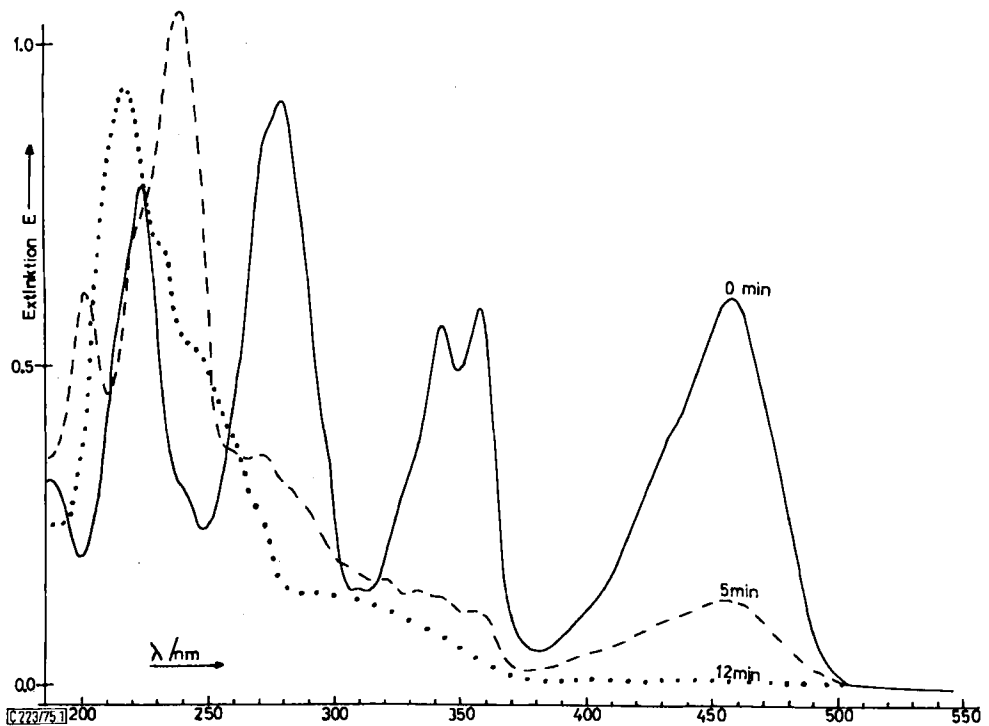
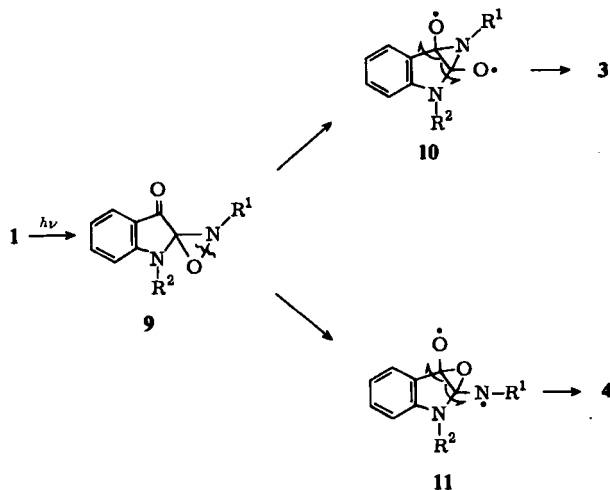


Abb. 1. Verlauf der Belichtung von 1a in Cyclohexan anhand des Elektronenspektrums

³⁾ H. G. Aurich und W. Weiss, Liebigs Ann. Chem., in Vorbereitung; W. Weiss, Dissertation, Univ. Marburg 1973.

daher in den meisten Fällen nur in Lösung nachweisbar, aber *N*-alkylsubstituierte Oxaziridine sind im allgemeinen so beständig, daß sie leicht isoliert werden können⁴⁾. Trotzdem gelang eine Isolierung von **9a** oder **b** nicht, es gibt nur einen Hinweis für das Auftreten von **9a**. Verfolgt man die Bestrahlung einer verdünnten Lösung von **1a** in Cyclohexan UV-spektroskopisch, so stellt man schon nach wenigen Minuten die Ausbildung eines neuen Maximums bei 241.8 nm fest, das bei weiterer Belichtung wieder verschwindet. Es lassen sich dann dünnschichtchromatographisch die Produkte **3a**, **4a**, **5a** und **6A** nachweisen.



Eine homolytische Spaltung der N–O-Bindung⁵⁾ in **9** bietet die Möglichkeit zum Angriff des Stickstoff- oder des Sauerstoffatoms am Carbonyl-Kohlenstoffatom und würde über die Zwischenstufen **10** und **11** die Ringerweiterung zu den beiden Produkten **3** und **4** erklären. Ob dieser Reaktionsschritt thermisch oder photochemisch induziert wird, bleibt unklar.

Überraschend ist die Bildung der Desoxygenierungsprodukte **5**. Sauerstoffabspaltung wurde bei Bestrahlung von Nitronen bisher im allgemeinen nur in völlig untergeordnetem Maße beobachtet, eine der wenigen Ausnahmen stellt das *N*-Benzhydrylidenanilin-*N*-oxid dar, das bei Bestrahlung mit sehr kurzwelligem Licht ($\lambda = 253.7$ nm) in Äthanol 30% Desoxygenierungsprodukt ergibt⁶⁾. Tatsächlich ist auch bei der *N*-phenylsubstituierten Verbindung **1c** der Anteil an Desoxygenierungsprodukt am größten, aber auch die *N*-alkylsubstituierte Verbindung **1a** ergibt um 10% Desoxygenierungsprodukt, ohne daß die Bestrahlung mit kurzwelligem Licht durchgeführt wurde. Das Ausbleiben der Desoxygenierung bei der Photolyse von **2** (s. u.) legt die Vermutung nahe, daß für diese Reaktion der α -Aminosubstituent verantwortlich ist.

Dagegen findet man im Unterschied zu **2** bei der Photolyse von **1** nur geringe Mengen des Fragmentierungsprodukts Isatin (**6A**), das aus **9** durch Nitrenabspaltung entstehen könnte.

4) 4a) J. S. Splitter und M. Calvin, J. Org. Chem. **30**, 3427 (1965). — 4b) l. c. 2b), S. 15 ff.

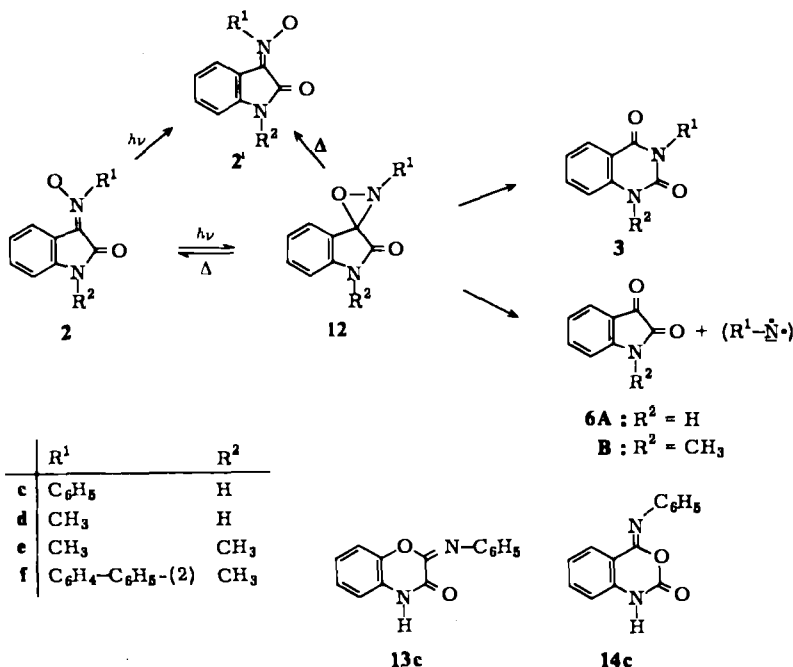
5) 5a) l. c. 2b), S. 33. — 5b) Vgl. auch D. R. Eckroth und R. H. Squire, J. Org. Chem. **36**, 224 (1971).

6) J. S. Splitter und M. Calvin, Tetrahedron Lett. **1970**, 3995.

B. Belichtung der 2-Oxo-3-indolinyldenamin-*N*-oxide 2c–f

Photolyseprodukte

Japanische Autoren konnten bei der Photolyse von 2c nur das Tetrahydrochinazolin-2,4-dion 3c isolieren⁷⁾. Wir erhielten bei der Belichtung der Nitrone 2c–f in Abhängigkeit vom Substituenten und vom Lösungsmittel unterschiedliche Mengen an Isatin (6A) bzw. *N*-Methylisatin (6B) und dem entsprechenden Tetrahydrochinazolin-2,4-dion 3c–f. Bei der Photolyse von 2c isolierten wir ein weiteres Photoisomeres, für das die Struktur 13c wahrscheinlicher ist als die alternative Struktur 14c, da sich die Absorption der C=O-Gruppe im IR-Spektrum bei 1682 cm⁻¹ nur schwer mit einer Struktur 14c vereinbaren läßt. Außerdem entstand bei der Photolyse von 2f in 68proz. Ausbeute Carbazol. Das Oxaziridin 12e konnte in geringen Mengen in Substanz isoliert werden, es bildet sich bei der Belichtung von 2e in allen Lösungsmitteln in erheblichem Umfang, wie NMR-Spektren der Reaktionsgemische zeigen. 12d ist dagegen weniger beständig, es konnte aber dünnschichtchromatographisch und mit Kaliumjodid nachgewiesen werden. Schließlich ließ sich im Reaktionsgemisch von 2e das isomere Nitron 2'e (Z-Konfiguration) nachweisen.



Die in Tab. 2 angegebenen relativen Ausbeuten an Photoprodukten wurden in den Versuchen 8–13 nach Einengen des Reaktionsgemisches NMR-spektroskopisch ermittelt, in den Versuchen 6, 7 und 14 durch Isolierung der Produkte bestimmt.

⁷⁾ T. Sasaki und M. Takahashi, Bull. Chem. Soc. Japan 41, 1967 (1968).

Tab. 2. Photoprodukte von **2** (in %)

Vers.	Verb.	Lösungs- mittel	Konz. (mol/Liter)	Bel.-Zeit (min)	2 E	2' Z	12	6	3
6	2c	THF ^{a)}	$6.5 \cdot 10^{-3}$	148	12	—	—	28	46
7		CH ₃ OH	$1.2 \cdot 10^{-4}$	20	—	—	—	1	95
8	2d	THF	$1.5 \cdot 10^{-2}$	600	25	—	b)	60	6
9		CH ₃ OH	$6.0 \cdot 10^{-3}$	840	1	—	b)	10	72
10	2e ^{c)}	THF	$1.6 \cdot 10^{-3}$	270	29	5	43	19	4
11		C ₆ H ₆	$5.2 \cdot 10^{-3}$	330	28	1	23	40	4
12		Aceton	$5.2 \cdot 10^{-3}$	340	38	1	51	1	2
13		CH ₃ OH	$6.2 \cdot 10^{-3}$	430	11	1	10	49	26
14	2f	C ₆ H ₆ ^{d)}	$3.0 \cdot 10^{-3}$	125	5	—	—	70	21

^{a)} Außerdem entstanden 12% **13c** oder **14c** und Spuren von Azobenzol.

^{b)} **12d** wurde in geringen Mengen nachgewiesen.

^{c)} Es entstand außerdem zu 1–3% ein Additionsprodukt von **2e** an Methylisatin.

^{d)} Außerdem wurden 68% Carbazol und Spuren von 2,2'-Diphenylazobenzol isoliert.

Bildung und Eigenschaften des Oxaziridins **12e**

Die Bildung von **12e** kann sowohl UV- als auch NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Belichtet man eine verdünnte Lösung von **2e** in Cyclohexan, so hat das Elektronenspektrum sich schon nach wenigen Minuten stark verändert. Es bildet sich ein neues Maximum bei 220 nm aus, das dem Oxaziridin **12e** zugeschrieben wird. Bei weiterer Bestrahlung ändert sich das Spektrum nicht mehr sehr, ebensowenig beim Erhitzen unter Rückfluß.

Bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung des Bestrahlungsverlaufs in Hexadeuterio-benzol beobachtet man neben den Signalen der Methylprotonen von **2e** ($\delta R^1 = 3.93$, $\delta R^2 = 2.64$ ppm) bereits nach wenigen Minuten das Auftreten zweier neuer Methyl-Signale bei $\delta = 3.13$ und 2.53 ppm, deren Intensität ständig zunimmt. Die gleichen Signale zeigt die bei Belichtung in Aceton in geringen Mengen isolierte Verbindung **12e**, die noch durch **2e** (5%) und *N*-Methylisatin (**6B**) (18%) verunreinigt ist. Die Substanz wirkt stark oxidierend auf Kaliumjodid in verd. Schwefelsäure. Im IR-Spektrum ist die Absorption durch die CO-Valenzschwingung ($\nu_{CO} = 1726 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zum Nitron **2e** ($\nu_{CO} = 1683 \text{ cm}^{-1}$) deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Die Verbindung zersetzt sich im festen Zustand ebenso wie bei der Aufarbeitung des Bestrahlungsgemisches unter Rückbildung des Nitrons **2e** und Bildung von *N*-Methylisatin (**6B**). In aprotischen Lösungsmitteln ist sie dagegen relativ stabil. So ging beim Erhitzen

Tab. 3. Thermische Umwandlung von **12e** (NMR-spektroskopisch verfolgt)

Lösungs- mittel		12e	% Zusammensetzung			
			2e	2'e	6B	3e
C ₆ D ₆	vor Erhitzen	44.5	42	6.0	4.0	1
	nach 160 min Rückfluß	24	60	9.5	5.0	1
CD ₃ OD	vor Erhitzen	77	5	—	18	—
	nach 200 min Rückfluß	6	9	—	57	27

des Bestrahlungsgemisches in Hexadeuteriobenzol (160 min auf 80°C) der Anteil an **12e** von 44.5 auf 24% zurück. Dabei wurde hauptsächlich **2e** zurückgebildet, daneben entstand das isomere Nitron **2'e** (*Z*-Konfiguration) in geringem Maße (s. u.) und etwas *N*-Methylisatin (**6B**) (Tab. 3). Dagegen werden beim Erhitzen in Methanol ganz überwiegend die Folgeprodukte **6B** und **3e** gebildet (Verhältnis ca. 2:1).

Da auch bei Belichtung von **2e** in Methanol das relative Verhältnis von **6B** und **3e** etwa 2:1 ist (Tab. 2, Vers. 13), liegt die Vermutung nahe, daß die Umwandlung des Oxaziridins **12e** in die Produkte **6B** und **3e** auch bei der Belichtung auf thermischem Wege erfolgt. Die bei den Versuchen 10 und 11 (Tab. 2) beobachtete Bildung von relativ viel *N*-Methylisatin (**6B**) könnte auf eine verstärkte Umwandlung von **12e** in dieses Produkt beim Einengen des Reaktionsgemisches zurückzuführen sein. Ganz offensichtlich setzt ein protisches Lösungsmittel wie Methanol die Stabilität von **12e** deutlich herab und beeinflußt außerdem die Reaktionsrichtung.

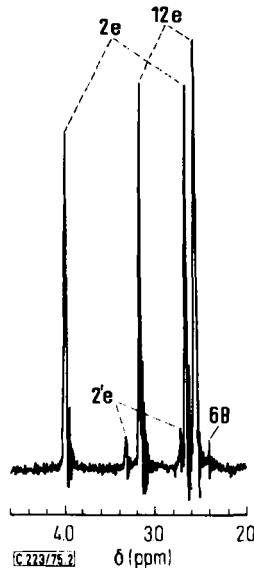
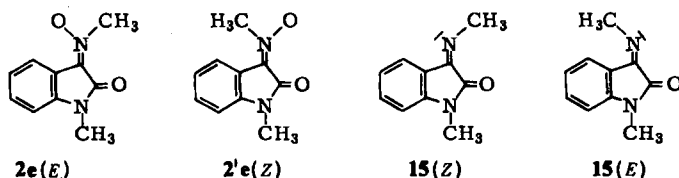


Abb. 2. Signale der Methylprotonen im NMR-Spektrum der Photoprodukte von **2e** in Deuteriobenzol nach 146 min Belichtung im NMR-Rohr

Bei Bestrahlung von **2e** in Deuteriobenzol läßt sich nach einiger Zeit NMR-spektroskopisch eine weitere Verbindung in geringer Menge nachweisen (CH_3 : $\delta R^1 = 3.29$ und $\delta R^2 = 2.70$ ppm), deren Konzentration beim Erhitzen in Benzol zunimmt und die daher wenigstens zum Teil aus dem Oxaziridin **12e** entstanden sein muß. Andererseits kann eine teilweise photochemische Bildung direkt aus **2e** nicht ausgeschlossen werden. Bei dieser Verbindung handelt es sich um das Diastereomere des Nitrons **2e**. Nach Einengen der Lösung und Aufnahme des Reaktionsgemisches in Deuteriochloroform ist das Signal der Methylgruppe R^1 stark nach niederem Feld verschoben ($\delta = 4.20$ ppm).

Das Signal der Methylgruppe R^1 der Ausgangsverbindung **2e** erleidet dagegen beim Übergang von Deuteriobenzol zu Deuteriochloroform als Lösungsmittel eine deutlich geringere Verschiebung, während das Signal der Methylprotonen von R^2 in beiden Fällen

um fast den gleichen Betrag verschoben wird (s. Tab. 4). Der hier beobachtete ASIS-Effekt⁸⁾ erlaubt somit eine Aussage über die Konfiguration der beiden diastereomeren Verbindungen **2e**. Wegen des viel stärkeren Effektes muß die Methylgruppe des Sekundärprodukts dem positiven Teil des Moleküls stärker zugewandt sein als die der Ausgangsverbindung⁹⁾. Dem Sekundärprodukt muß also die *Z*-Konfiguration **2'e** zugeschrieben werden und der Ausgangsverbindung die *E*-Konfiguration. Damit steht auch die Tatsache in Einklang, daß in der Ausgangsverbindung das Signal des Protons in 4-Stellung sehr stark nach niederem Feld verschoben ist ($\delta = 8.30$ ppm), was durch seine Nähe zum Sauerstoffatom bewirkt wird¹⁰⁾. Die zu Vergleichszwecken dargestellte Verbindung **15** liegt in einem lösungsmittelabhängigen Gleichgewicht der beiden Formen vor. In ihren NMR-Spektren zeigt sich ein ähnlicher ASIS-Effekt.



Tab. 4. Differenzen der chemischen Verschiebungen der Methylsignale in **2e** und **15** (und **12e**) (in ppm)

	δ H ₃ C-N(O)=		$\Delta\delta$	δ H ₃ C-N(1)		$\Delta\delta$
	CDCl ₃	C ₆ D ₆		CDCl ₃	C ₆ D ₆	
2e (<i>E</i>)	4.32	3.93	+0.39	3.23	2.64	+0.59
2'e (<i>Z</i>)	4.20	3.29	+0.91	3.23	2.69	+0.54
15 (<i>Z</i>)	4.04	4.12	-0.08	3.22	2.55	+0.68
15 (<i>E</i>)	3.88	3.50	+0.38	3.19	2.60	+0.59
12e	3.23	3.13	+0.10	3.23	2.51	+0.72

Diskussion des Reaktionsverlaufs

Durch die Isolierung von **12e** ist das intermediäre Auftreten von Oxaziridinen bei der Photolyse der Nitrone **2** gesichert. Da das Oxaziridin **12d** wesentlich instabiler ist als **12e**, muß angenommen werden, daß das NH-acide Proton die Stabilität von **12d** stark verringert. Das könnte auch eine der Ursachen für die noch geringere Stabilität von **9a** sein, für dessen intermediäres Auftreten bei der Photolyse von **1a** wir nur Hinweise haben. Als weiterer Faktor muß hier der destabilisierende Einfluß durch den α -Aminosubstituenten diskutiert werden. Bei der gut verfolgbaren Bildung des Oxaziridins **12e** gab es keine Hinweise auf die Existenz eines stereoisomeren Oxaziridins. Daß aus **12e** auf thermischem Wege die beiden stereoisomeren Nitrone **2e** (*E*) und **2'e** (*Z*) – wenn auch in unterschiedlichem Maße – gebildet werden, steht in Übereinstimmung mit den Woodward-Hoffmann-Regeln, ebenso wie die stereospezifische Bildung nur einer Oxaziridin-Form beim photochemischen Ringschluß¹¹⁾. Die beiden hauptsächlichen Folgereaktionen

⁸⁾ Aromatic Solvent Induced Shift.

⁹⁾ I. Leupold, H. Musso und J. Vičar, Chem. Ber. **104**, 40 (1971).

¹⁰⁾ K. Koyano und H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan **42**, 3306 (1969).

¹¹⁾ J. S. Splitter, T.-M. Su, H. Ono und M. Calvin, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4075 (1971).

von **12** sind die Ringerweiterung und die Fragmentierung. Die Ringerweiterung wird durch protische Lösungsmittel wie Methanol stark begünstigt. Im Gegensatz zu **1** erfolgt die Ringerweiterung aber nur in einer Richtung, es entstehen bei der Photolyse von **2** nur die entsprechenden Tetrahydrochinazolin-2,4-dione (**3**) mit Ausnahme der Bildung von **13c/14c** bei Belichtung von **2c**.

Fragmentierung von *N*-phenylsubstituierten Oxaziridinen in Phenylnitren und Carbonylkomponente bei Photoreaktionen wurde bereits beobachtet¹²⁾. Die Isolierung von etwa gleichen Mengen *N*-Methylisatin (**6B**) und Carbazol, dem Folgeprodukt von *o*-Diphenylnitren, bei der Photolyse von **2f** belegt diese Reaktionsweise des intermediär gebildeten Oxaziridins **12f** und läßt auf ein analoges Verhalten von **12c** schließen.

In welcher Weise die Bildung der Fragmentierungsprodukte Isatin (**6A**) und *N*-Methylisatin (**6B**) aus **12d** und **e** (vgl. Tab. 2 und 3) erfolgt, ist noch unklar. Eine derartige Spaltung von *N*-Alkyloxaziridinen beim Erhitzen in Methanol und bei der Photolyse bzw. beim Einengen der Reaktionslösung ist unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet worden. Auffallend ist, daß in Methanol die Ringerweiterung in stärkerem Maße erfolgt als in Tetrahydrofuran oder Benzol.

Ein wesentlicher Unterschied zum photochemischen Verhalten von **1** ist das Fehlen von Desoxygenierungsprodukten von **2**.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1a–c¹³⁾ wurden, wie unter ¹⁴⁾ beschrieben, dargestellt, **2e** nach Lit.¹⁵⁾

N-(2-Oxo-3-indolinylden)anilin-*N*-oxid (**2e**) wurde nach Rupe¹⁶⁾ aus Isatin und *N*-Phenylhydroxylamin in siedendem Äthanol dargestellt. Dabei entsteht **2e** und nicht – wie von Rupe¹⁶⁾ angenommen – das auf anderem Wege dargestellte **1c**^{13,17)}. Ausb. 80%, Schmp. 218–222°C (Lit.¹⁶⁾ 216°C).

IR (KBr): 3180, 3150 (NH, breit), 1702 (C=O), 1536 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 10.85 (s, breit, NH); 8.40 (d, *J* = 7.0 Hz, 1 arom. H); 7.8–6.84 ppm (m, 8 arom. H).

N-(2-Oxo-3-indolinylden)methylamin-*N*-oxid (**2d**): 1.3 g (9 mmol) Isatin, 0.83 g (10 mmol) *N*-Methylhydroxylamin-hydrochlorid und 0.83 g Natriumacetat wurden in 40 ml Methanol 150 min unter Rückfluß erhitzt. Die heiße Lösung wurde mit 40 ml Wasser versetzt und gekühlt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 211–213°C (aus Methanol), Ausb. 1.4 g (90%).

IR (KBr): 3170, 3143 (NH, breit), 1691 (C=O), 1563 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 11.0 (s, breit, NH); 8.25 (d, *J* = 7.0 Hz, 1 arom. H); 7.6–6.85 (m, 3 arom. H); 4.33 ppm (s, CH₃). – MS: *m/e* = 176 (M⁺).

C₉H₈N₂O₂ (176.2) Ber. C 61.36 H 4.58 N 15.90 Gef. C 61.29 H 4.55 N 15.91

¹²⁾ ^{12a)} J. S. Splitter und M. Calvin, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1445. – ^{12b)} E. Meyer und G. W. Griffin, *Angew. Chem.* **79**, 648 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 634 (1967).

¹³⁾ H. G. Aurich und W. Weiss, *Chem. Ber.* **105**, 2389 (1972).

¹⁴⁾ H. G. Aurich, A. Lotz und W. Weiss, *Chem. Ber.* **106**, 2845 (1973).

¹⁵⁾ B. Eistert, R. Müller, H. Selzer und E.-A. Hackmann, *Chem. Ber.* **97**, 2469 (1964).

¹⁶⁾ H. Rupe und E. Stöcklin, *Helv. Chim. Acta* **7**, 557 (1924).

¹⁷⁾ Vgl. dazu auch W. C. Sumpter, *Chem. Rev.* **34**, 393 (1944).

N-(1-Methyl-2-oxo-3-indolinylden)-2-biphenylamin-*N*-oxid (2f): 0.9 g (5 mmol) *N*-Methylisatin und 0.93 g (5 mmol) *N*-(2-Biphenyl)hydroxylamin¹⁸⁾ wurden in 30 ml Äthanol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein roter Niederschlag aus. Schmp. 218 – 219°C (aus Äthanol), Ausb. 1.5 g (90%).

IR (KBr): 1709 (C=O), 1543 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.27 (d, *J* = 7.0 Hz, 1 arom. H); 7.8–6.8 (m, 11 arom. H); 6.6 (q, 1 arom. H); 2.98 ppm (s, CH₃).

C₂₁H₁₆N₂O₂ (328.4) Ber. C 76.82 H 4.91 N 8.53 Gef. C 76.27 H 4.94 N 8.50

Tab. 5. Absorptionsmaxima von 1 und 2 im sichtbaren und UV-Bereich in Methanol

	λ_{\max} (nm)	lg ϵ	λ_{\max} (nm)	lg ϵ	λ_{\max} (nm)	lg ϵ	λ_{\max} (nm)	lg ϵ	λ_{\max} (nm)	lg ϵ
1a	470.8	(3.81)	357.3	(3.93)	347.0 ^{a)}	–	267.1	(4.15)	224.7	(4.07)
b	463.3	(3.83)	347.0	(3.98)	–	–	269.6	(4.20)	222.6	(4.01)
c	471.2	(3.71)	347.7	(4.05)	–	–	270.3	(4.20)	218.7	(4.16)
2c	^{b)}		338.0	(3.92)	–	–	260.8	(3.99)	210.3	(4.12)
d	407.0	(3.07)	327.6	(4.07)	276.5	(3.87)	259.4	(4.15)	210.8	(4.17)
e	412.0	(2.94)	327.2	(4.16)	283.7	(4.02)	254.5	(4.12)	211.7	(4.13)
f	^{b)}		338.6	(4.11)	–	–	247.6	(4.28)	213.5	(4.39)

^{a)} Schulter.

^{b)} Langsamer Anstieg ohne Maximum.

Belichtungen der Verbindungen 1 und 2: Alle Versuche wurden in p. a. oder speziell gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt.

a) Belichtungen im präparativen Maßstab wurden unter Stickstoff in einer Zwangsumlaufapparat des Typs 9326 der Firma Normag mit einem Tauchrohr aus Duran-Glas vorgenommen. Als Strahlungsquelle diente ein Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 der Firma Original Hanau, Quarzlampen GmbH. Der Belichtungsverlauf wurde dünn-schichtchromatographisch und häufig auch UV-spektroskopisch verfolgt. Am Ende der Belichtung wurde die Lösung i. Vak. bei möglichst niedriger Temp. bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in wenig Deuteriochloroform oder Hexadeuteriobenzol aufgenommen und NMR-spektroskopisch vermessen. Auf diese Weise wurden häufig die relativen Ausbeuten der Photoprodukte ermittelt. Anschließend wurde eine dünn-schichtchromatographische Trennung des Reaktionsgemisches durchgeführt (Kieselgel P/UV₂₅₄, Fließmittel Cyclohexan/Essigester 3:2, Eluiermittel Äthanol oder Methanol). Die isolierten Substanzen wurden anhand ihrer physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften – in den meisten Fällen durch direkten Vergleich mit auf unabhängigem Wege dargestellten Produkten – identifiziert.

b) Für Belichtungen im NMR-Röhrchen (Duran-Glas) wurden etwa 20–50 mg Substanz in ca. 0.5–1 ml Lösungsmittel gelöst. Das Röhrchen wurde in etwa 2 cm Abstand parallel zur UV-Lampe stehend unter Kühlung mit Leitungswasser belichtet.

1,2'-Dimethylspiro[indolin-3,3'-oxaziridin]-2-on (12e): 0.5 g (2.6 mmol) 2e¹⁵⁾, gelöst in 500 ml Aceton p. a., wurden 340 min unter N₂ belichtet. Die Lösung wurde anschließend eingengt, in wenig Deuteriochloroform aufgenommen und NMR-spektroskopisch vermessen (Tab. 2, Versuch 12). Beim Abkühlen der Deuteriochloroformlösung fiel ein gelber Niederschlag aus, der zum größten Teil aus 2e bestand. Beim vorsichtigen Erwärmen auf Raumtemp. löste sich 2e wieder auf, während ein grobkristalliner Niederschlag von 12e zurückblieb. Eine Lösung von 12e in Äthanol

¹⁸⁾ W. J. Mijs, S. E. Hoekstra, R. M. Ulman und E. Havinga, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 77, 746 (1958).

wirkt stark oxidierend auf angesäuerte Kaliumjodid-Lösung. Schmp. 106°C (Zers.), Ausb. 0.02 g (4%).

IR (KBr): 1726 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.3-5.9$ (m, 4 arom. H); 3.08 (s, CH_3); 2.51 ppm (s, CH_3), daneben Signale von **2e** (5%) und **6B** (18%).

Die bei der Photolyse von **1** und **2** isolierten Tetrahydrochinazolin-2,4-dione **3b**¹⁹⁾ und **3c**²⁰⁾ wurden nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren auf unabhängigem Wege dargestellt und durch IR-Spektren-Vergleich identifiziert.

Beim Versuch, **12e** aus *N*-Methylisatin und *N*-Chlormethylamin darzustellen²¹⁾, wurde dessen Umlagerungsprodukt *1,3-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2,4-dion* (**3e**)²²⁾ isoliert: Farblose Nadeln vom Schmp. 171°C (aus Äthanol) (Lit.²²⁾ 165°C), Ausb. 14%. — IR (KBr): 1698 und 1654 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.22$ (d, $J = 8.0$ Hz, 1 arom. H); 7.2–6.2 (m, 3 arom. H); 3.31 (s, CH_3); 2.88 ppm (s, CH_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (190.2) Ber. C 63.15 H 5.30 N 14.73 Gef. C 63.22 H 5.25 N 14.79

3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2,4-dion (**3d**) wurde nach Belichtung von **2d** in Methanol durch dünn-schichtchromatographische Auftrennung des Reaktionsgemisches erhalten (Tab. 2, Versuch 9). Schmp. 240–243°C (Lit.²²⁾ 242°C), Ausb. 49%. — IR (KBr): 3180 (NH), 1712 und 1660 cm^{-1} (C=O).

3-tert-Butyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2,4-dion (**3a**) wurde nach Belichtung von **1a** in Tetrahydrofuran durch dünn-schichtchromatographische Auftrennung des Reaktionsgemisches erhalten ($R_F = 0.56$ in Essigester/Cyclohexan 2:3) (Tab. 1, Versuch 1). Schmp. 194°C aus Äthanol, Ausb. 11%. — IR (KBr): 3195 (NH), 1712 und 1656 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 7.9-7.0$ (m, 4 arom. H); 5.5 (s, breit, NH); 1.71 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$). — MS: $m/e = 218$ (M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (218.3) Ber. C 66.03 H 6.47 N 12.84 Gef. C 65.33 H 6.28 N 12.67

3-(2-Biphenyl)-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin-2,4-dion (**3f**) wurde nach Belichtung von **2f** in Benzol isoliert ($R_F = 0.40$ in Essigester/Cyclohexan 2:3) (Tab. 2, Versuch 14). Schmp. 182°C, Ausb. 21%. — IR (KBr): 1702 und 1658 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.10$ (d, $J = 7.0$ Hz, 1 arom. H); 7.85–6.9 (m, 12 arom. H); 3.43 ppm (s, CH_3). — MS: $m/e = 328$ (M^+).

Die bei Belichtung von **1** entstandenen Dihydro-3,1-benzoxazin-4-one **4a**, **4b**¹⁹⁾ und **4c**²³⁾ wurden durch IR-Spektren-Vergleich mit auf unabhängigem Wege synthetisierten Proben identifiziert.

2-tert-Butylimino-1,2-dihydro-4H-3,1-benzoxazin-4-on (**4a**): 1.8 g (10 mmol) 2-Isocyanatobenzoylchlorid¹⁹⁾ in 5 ml trockenem Benzol wurden langsam unter Rühren zu einer Lösung von 1.46 g (10 mmol) *tert*-Butylamin in 15 ml Benzol getropft. Die Reaktionslösung erwärmte sich allmählich unter Abscheidung eines Niederschlags, der abgesaugt wurde. Das Filtrat wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die wäbr. Phase anschließend zweimal mit Benzol extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten Benzol-extrakte über Calciumchlorid und Einengen i. Vak. erhielt man einen gelblichen Niederschlag von **4a**, der zweimal aus Äthanol umkristallisiert wurde. Das isomere Tetrahydrochinazolin-2,4-dion **3a** entstand bei dieser Reaktion nicht. Schmp. 133°C (aus Äthanol), Ausb. 0.46 g (21%).

IR (KBr): 3350 (NH), 1755 (C=O), 1640 cm^{-1} (C=N). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 8.0$ bis 6.9 (m, 4 arom. H); 6.40 (s, verbreitert, NH); 1.50 ppm (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). — MS: $m/e = 218$ (M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (218.3) Ber. C 66.03 H 6.47 N 12.84 Gef. C 65.56 H 6.54 N 12.75

¹⁹⁾ H. Ulrich, B. Tucker und A. A. R. Sayigh, J. Org. Chem. **32**, 4052 (1967).

²⁰⁾ Y. Iwakura, K. Uno und S. Kang, J. Org. Chem. **31**, 142 (1966).

²¹⁾ Analog zu E. Schmitz, R. Ohme und D. Murawski, Chem. Ber. **98**, 2516 (1965).

²²⁾ L. Capuano und M. Zander, Chem. Ber. **99**, 3085 (1966).

²³⁾ J. C. Sheehan und G. D. Daves jr., J. Org. Chem. **29**, 3599 (1964).

Photoisomeres $C_{14}H_{10}N_2O_2$ (13c oder 14c): Bei Belichtung von 2c in THF (Tab. 2, Versuch 6) wurden dünnstschichtchromatographisch 12% (20 mg) der Substanz isoliert ($R_F = 0.70$ in Cyclohexan/Essigester 2:3). Schmp. 214–216°C. – IR (KBr): 3300 (NH), 1682 (C=O), 1628 cm^{-1} (C=N). – MS: $m/e = 238$ (M^+).

$C_{14}H_{10}N_2O_2$ (238.2) Ber. C 70.58 H 4.23 N 11.76 Gef. C 70.41 H 4.00 N 11.53

1-Methyl-3-methylimino-2-indolon (15): Eine Mischung von 3.22 g (20 mmol) *N*-Methylisatin und 1.55 g (20 mmol) einer 40proz. wäbr. Methylamin-Lösung wurde in 20–30 ml Äthanol kurz aufgeköcht. Die rote Lösung wurde eingengt und in wenig Chloroform aufgenommen. Beim Kühlen kristallisierte eine gelbe Substanz aus, die aus Chloroform umkristallisiert wurde. 15 zersetzt sich beim Schmelzen und beim Stehenlassen. Ausb. 3.0 g (85%).

IR (KBr): 1715 (C=O), 1650 cm^{-1} (C=N). – 1H -NMR ($CDCl_3$) (Gemisch aus *E*- und *Z*-Form): $\delta = 7.8$ – 6.6 (m, 4 arom. H); 4.04 (s, CH_3 –N(O)=, *Z*), 3.88 (s, CH_3 –N(O)=, *E*), 3.22 (s, CH_3 –N(1), *Z*) und 3.19 ppm (s, CH_3 –N(1), *E*), siehe Tab. 4.

N-(3-Oxo-2-indolinylden)anilin (5c): Zu 1.65 g (10 mmol) 2-Chlor-3-indolon²⁴⁾ in 50 ml getrocknetem Tetrahydrofuran wurden unter heftigem Rühren während 1 h bei Raumtemp. 1.86 g (20 mmol) Anilin getropft. Das ausgefallene Anilinhydrochlorid wurde abfiltriert, gut mit Tetrahydrofuran gewaschen und das dunkelrote Filtrat bei 30°C bis auf wenige ml eingengt. Nach mehrtägigem Stehenlassen im Kühlschrank war ein dunkelroter Niederschlag auskristallisiert, der sich als 2,3-Bis(phenylimino)indolin erwies (Schmp. 213–215°C; Lit.²⁵⁾ 210°C). Dünnstschichtchromatographische Trennung der Mutterlauge (Cyclohexan/Essigester 3:2; Eluiermittel Tetrahydrofuran) ergab 50 mg 5c ($R_F = 0.70$). Schmp. 122°C (Lit.²⁶⁾ 126°C). – IR (KBr): 3210 (NH), 1739 (C=O), 1651 cm^{-1} (C=N). – MS: $m/e = 222$ (M^+).

N-(3-Oxo-2-indolinylden)-*tert*-butylamin (5a) wurde wie vorstehend dargestellt ($R_F = 0.65$ in Cyclohexan/Essigester 3:2), zersetzte sich aber bei der Isolierung teilweise. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.38$ und 1.26 ppm (s, $C(CH_3)_3$, Isomerengemisch).

Bei der Photolyse von 1a konnte die Bildung von 5a NMR-spektroskopisch und dünnstschichtchromatographisch nachgewiesen werden.

Bei der Photolyse von 1b wurde dünnstschichtchromatographisch eine ebenfalls rotviolette Substanz ($R_F = 0.63$ in Cyclohexan/Essigester 3:2) nachgewiesen, der die Struktur *N*-(3-Oxo-2-indolinylden)isopropylamin (5b) zugeschrieben wird.

*N*²-*tert*-Butyl-*N*¹-(2-methoxycarbonylphenyl)formamidin-*N*²-oxid (8a)³⁾ wurde bei Bestrahlung von 1a in Methanol erhalten. Schmp. 180–182°C (Lit.³⁾ 180–183°C), Ausb. 72%. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.0$ – 7.5 (m, 1 arom. H, 1 α -CH), 7.5–6.75 (m, 3 arom. H), 3.88 (s, CH_3) und 1.54 ppm (s, $C(CH_3)_3$).

²⁴⁾ E. J. Moriconi und J. J. Murray, J. Org. Chem. 29, 3577 (1964).

²⁵⁾ G. Heller, Ber. Deut. Chem. Ges. 40, 1291 (1907).

²⁶⁾ R. Pummerer, Ber. Deut. Chem. Ges. 44, 338 (1911).