

Indoleninoxide, III<sup>1,2)</sup>

## Photoisomerisierung und Acidolyse von 3,3-Dimethyl-3*H*-indol-1-oxiden<sup>3)</sup>

Dietrich Döpp

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe und Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern<sup>4)</sup>

Eingegangen am 29. März 1976

Bei Belichtung der 3*H*-Indol-1-oxide **2a, b** in Cyclohexan werden die sehr instabilen 7,7a-Dihydrooxazirino[*a*]indole **8a, b** gebildet, die unter Wasserstoffwanderung in die Oxindole **4a, b** bzw. unter Öffnung der Bindung zwischen C-2 und C-3 in die 4*H*-3,1-Benzoxazine **15a, b** übergehen. Wird **2b** in Methanol belichtet, ist 2,4-Di-*tert*-butyl-6-isopropylphenylisocyanat (**14**) Hauptprodukt. Der Reaktionsablauf, der stark von sterischen Einflüssen und vom Lösungsmittel abhängt, wird teilweise auf der Basis allgemein akzeptierter Vorstellungen über den Verlauf der Photolyse von Nitronen erklärt. Die saure Methanolyse von **2a, b** liefert neben den Oxindolen **4a, b** die 5-Methoxy-3*H*-indole **26a, b** als Hauptprodukte, bei der Hydrolyse von **2a** in 25 proz. wäßriger Schwefelsäure werden dagegen Produkte der Ringöffnung zwischen C-2 und C-3 erhalten.

Indolenine Oxides, III<sup>1,2)</sup>

### Photoisomerization and Acidolysis of 3,3-Dimethyl-3*H*-indole 1-Oxides<sup>3)</sup>

Irradiation of the 3*H*-indole 1-oxides **2a, b** in cyclohexane results in the formation of the very unstable 7,7a-dihydrooxazirino[*a*]indoles **8a, b** which are transformed into the oxindoles **4a, b** by a 1,2-hydrogen shift or into the 4*H*-3,1-benzoxazines **15a, b** by ring opening between carbon atoms 2 and 3 and electrocyclic ring closure, respectively. When methanol is used as solvent for the irradiation of **2b**, the main product is 2,4-di-*tert*-butyl-6-isopropylphenyl isocyanate (**14**). The course of the reaction is heavily influenced by both steric factors and solvent and is rationalized in part on the basis of a generally accepted mechanism of nitron photolysis. Acidic methanolysis of **2a, b** generates the oxindoles **4a, b** as minor and the 5-methoxy-3*H*-indoles **26a, b** as major products. In contrast, hydrolysis of **2a** with 25 p. ct. aqueous sulfuric acid affords mainly products of ring opening between C-2 and C-3.

In neuerer Zeit wurde vereinzelt über die Darstellung von Indolenin-1-oxiden berichtet<sup>5-8)</sup>. Für viele *o*-Nitro-*tert*-butylbenzole ist die Photocyclisierung unter Wasserabspaltung zu 3,3-

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: D. Döpp und H. Weiler, Tetrahedron Lett. 1974, 2445.

<sup>2)</sup> D. Döpp, Tetrahedron Lett. 1972, 3215.

<sup>3)</sup> Ein Teil der hier mitgeteilten Ergebnisse wurde in vorläufiger Form<sup>1,5)</sup> veröffentlicht.

<sup>4)</sup> Derzeitige Anschrift: Fach Chemie, Gesamthochschule Duisburg, Bismarckstraße 81, D-4100 Duisburg 1.

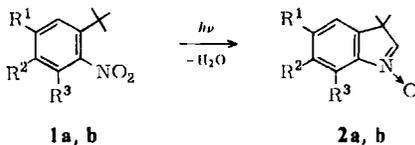
<sup>5)</sup> D. Döpp, Tetrahedron Lett. 1971, 2757.

<sup>6a)</sup> D. Döpp und K.-H. Sailer, Tetrahedron Lett. 1971, 2761. — <sup>6b)</sup> Chem. Ber. 108, 301 (1975).

<sup>7)</sup> M. Colonna und P. Bruni, Gazz. Chim. Ital. 95, 1172 (1965).

<sup>8)</sup> M. Mousseron-Canet und J.-P. Boca, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 1296.

Dimethylindolenin-1-oxiden typisch<sup>5,6,9)</sup>. Bei dieser photochemischen Darstellungsweise gelingt die Isolierung der sehr photolabilen Indolenin-1-oxide nur bei Verwendung spezieller Arbeitstechniken<sup>5,6,10)</sup>. So werden bei der Belichtung pulverisierter Kristalle der 2-Nitro-*tert*-butylbenzole **1 a, b** mit handelsüblichen Sonnenlichtlampen und Chromatographie des Rohphotolysats an Kieselgel die Indolenin-1-oxide **2 a, b** rein erhalten.

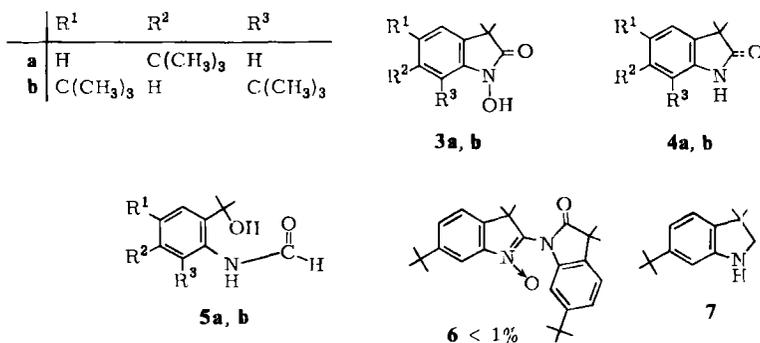


	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	1	→	2	
				Umsatz (%)		Ausb. (%)	Lit.
a	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	12-15		40-42	5)
b	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	20-40		18-41	6,10)

Die Darstellung von **2b** wurde früher<sup>6,10)</sup> im einzelnen beschrieben. In dieser Arbeit werden noch Details der Darstellung von **2a** nachgeholt sowie die Photoisomerisierung und die Acidolyse von **2a, b** behandelt.

### Bestrahlung pulverisierter Kristalle von **1 a**

Kristallines 1,4-Di-*tert*-butyl-2-nitrobenzol (**1 a**) färbt sich ebenso wie eine Reihe anderer kristalliner *o*-Nitro-*tert*-butylbenzole am Tageslicht, rascher im direkten Sonnenlicht, gelbbraun. Bestrahlt man es fein pulverisiert in Mengen von 15 g, aufgestäubt auf eine reflektierende Fläche von 30 cm × 50 cm aus 40 cm Höhe mit zwei Sonnenlichtlampen (Kombination von Wolfram-Wendel und Quecksilberdampfdruckbrenner) und verreibt die Kristalle stündlich zur Erzeugung frischer Oberflächen, so können Umsätze bis zu 15% erzielt werden, bevor die Kristalle bei der Arbeitstemperatur klebrig werden. Das anfallende Rohphotolysat besteht überwiegend aus unverbrauchtem Ausgangsmaterial und einem sehr komplexen Gemisch von Produkten, aus denen **2a** mit 40% Ausbeute abgetrennt werden kann.



<sup>9)</sup> O. Buchardt und D. Döpp in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/5b, S. 1339, Thieme, Stuttgart 1975, und dort zitierte Literatur.

<sup>10)</sup> D. Döpp in R. Srinivasan, ed., Organic Photochemical Syntheses, Wiley-Interscience, New York, im Druck.

Bei der Chromatographie an Kieselgel wurden von den Nebenprodukten die Verbindungen **3a** (9%), **4a** (5%), **5a** (3%) und **6** (<1%) isoliert.

Die Tatsache, daß das sehr photolabile (s. unten) **2a** (ebenso wie **2b**<sup>6b</sup>) sich überhaupt anreichert, kann wie folgt gedeutet werden: Unter den Arbeitsbedingungen wird das Kristallpulver auf ca. 55°C erwärmt. Bei Normaldruck ist **1a** bei dieser Temperatur wesentlich flüchtiger als das Produkt **2a**. Möglicherweise baut sich eine in zunehmender Entfernung von der Kristalloberfläche sich stark verdünnende Gasphase von **1a** auf, die eine doppelte Funktion erfüllt: Einmal findet in ihr die eigentliche Photocyclisierung statt<sup>11</sup>), zum anderen schützt sie das deponierte Produkt **2a** vor weiterer Photolyse. Jedoch soll hervorgehoben werden, daß die Photocyclisierung  $1 \rightarrow 2$  grundsätzlich in jedem Aggregatzustand möglich ist, wie frühere Untersuchungen<sup>6b, 11</sup>) zur Photolyse von **1a, b** in Lösung gezeigt haben und wie durch die effiziente Photocyclisierung von festem Natrium-4-*tert*-butyl-3-nitrobenzoat belegt wird<sup>12</sup>).

Je nach Bedarf kann man das Rohphotolysat auch gezielt auf **3a**<sup>11</sup>), das Oxidationsprodukt<sup>13</sup>) von **2a**, oder auf Hydrolyseprodukte von **2a** aufarbeiten (s. unten).

Die Konstitution von **2a** folgt zweifelsfrei aus seinem Massenspektrum mit Basispeak bei  $m/e = 57$ , dem Molekül-Ion bei 217 (92%) und Peaks für  $M^+ - 16$  bzw.  $M^+ - 17$  bei  $m/e = 201$  (12%) bzw. 200 (10%), ferner aus seiner Oxidierbarkeit<sup>13</sup>) zu **3a** und der Reduktion zu **7**.

Auch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und das IR-Spektrum sind mit der Konstitution **2a** in Einklang. Argumente für die Konstitution der analogen Verbindung **2b** sowie ein Beispiel für deren Cycloadditionen (mit Phenylacetylen) wurden früher<sup>6b</sup>) gegeben. Über die Umsetzung von **2a, b** mit weiteren Dipolarophilen wird gesondert berichtet werden.

Die Ultravioletspektren von **2a** und **2b**<sup>6b</sup>) in Hexan zeigen eine schwach strukturierte langwellige Absorptionsbande bei 280 nm ( $\lg \epsilon = 3.8$ ), die beim Übergang zu Ethanol als Lösungsmittel eine deutliche hypsochrome Verschiebung um 20 nm erfährt.

### Photoisomerisierungen von **2a, b**

Die Photochemie von Nitronen wurde mehrfach in neueren Übersichtsartikeln<sup>14, 15</sup>) behandelt. Als Primärprodukte der Photoisomerisierung von Nitronen zu Amidinen gelten mehr oder weniger stabile Oxaziridine<sup>16</sup>). Hiernach darf erwartet werden, daß **2a, b** aus dem untersten Singulett-Anregungszustand zu den Oxaziridinen **8a, b** cyclisieren, denen nach Öffnung der N–O-Bindung die Isomerisierung zu den Lactamen **4a, b** (Weg a, unter 1,2-H-Verschiebung) oder zu den *N*-Formylbenzazetinen **10a, b** (Weg b, unter Ringverengung) offensteht. Aus einem höheren Singulett-Zustand oder einem Triplett-Anregungszustand<sup>15</sup>) von **2a, b** sollten die Indolenine **9a, b** durch Entoxygenierung<sup>17</sup>)

<sup>11</sup>) D. Döpp, Chem. Ber. **104**, 1043 (1971).

<sup>12</sup>) D. Döpp und E. Brugger, unveröffentl. Dissertation E. Brugger, Univ. Kaiserslautern 1975.

<sup>13</sup>) Zur Oxidation von cyclischen Nitronen zu cyclischen Hydroxamsäuren s. auch A. K. Qureshi und B. Sklarz, J. Chem. Soc. C **1966**, 412; J. F. Elsworth und M. Lamchen, ebenda **1966**, 1477.

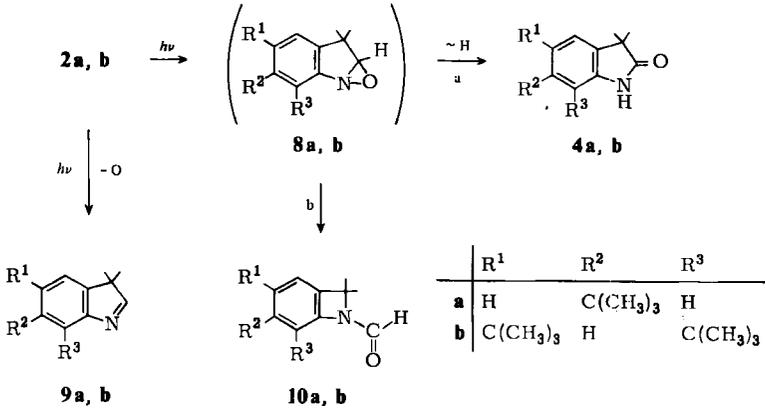
<sup>14</sup>) G. G. Spence, E. C. Taylor und O. Buchardt, Chem. Rev. **70**, 231 (1970).

<sup>15</sup>) O. Buchardt in l. c.<sup>9</sup>), S. 1283.

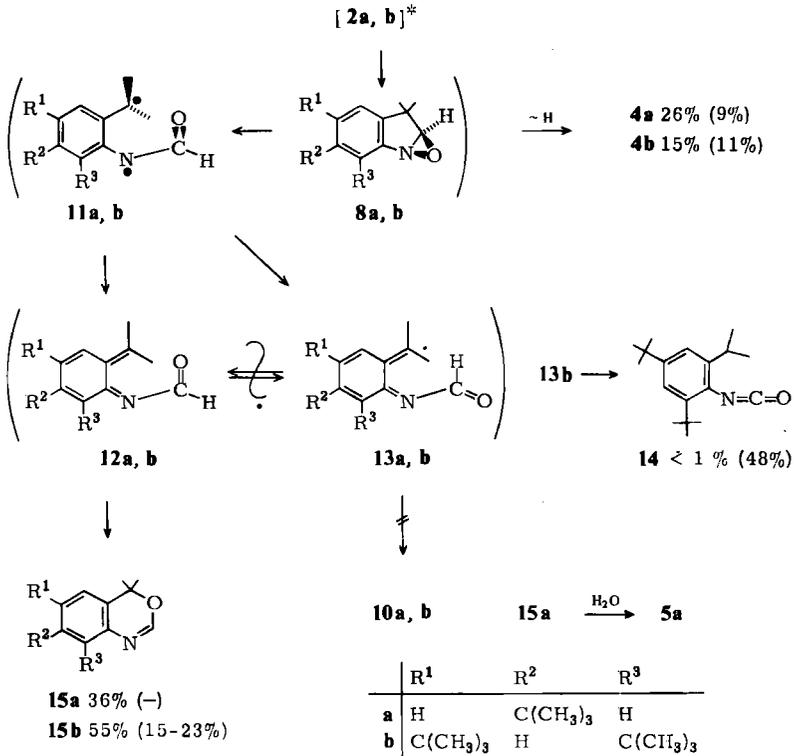
<sup>16</sup>) <sup>16a</sup>) M. Kamlet und L. Kaplan, J. Org. Chem. **22**, 576 (1957). — <sup>16b</sup>) F. Kröhnke, Liebigs Ann. Chem. **604**, 203 (1957). — <sup>16c</sup>) J. S. Splitter und M. Calvin, J. Org. Chem. **23**, 651 (1958).

<sup>17</sup>) J. S. Splitter und M. Calvin, Tetrahedron Lett. **1970**, 3995, und dort zitierte Literatur.

entstehen, zumal aus strukturellen Gründen *cis*  $\rightleftharpoons$  *trans*-Isomerisierungen<sup>18)</sup> zur Energie-dissipation von triplettangeregtem **2a, b** ausscheiden.



**2a, b** wurden in Cyclohexan- und Methanollösung mit dem duranglas-gefilterten ( $\lambda \geq 280$  nm) Licht des Quecksilberdampf-Hochdruckbrenners belichtet. Von den erwarteten Produkten konnten bisher weder die Oxaziridine **8a, b** noch die Benzazetine **10a, b**

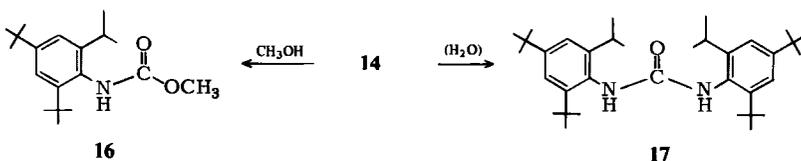


<sup>18)</sup> K. Koyano und I. Tanaka, J. Phys. Chem. **69**, 2545 (1965).

nachgewiesen, sondern lediglich die Oxindole **4a**, **b** gefaßt werden. Für die intermediäre Bildung der Oxaziridine **8a**, **b** sprechen jedoch die Konstitutionen auch der übrigen aufgefundenen Produkte. Auf die Labilität des Oxaziridins **8b** wurde bereits an anderer Stelle<sup>1)</sup> hingewiesen. Die Ausbeuteangaben im Formelschema beziehen sich auf die Photolyse in Cyclohexan (in Klammern: in Methanol) als Lösungsmittel. Bei der Bestrahlung von **2b** in Methanol entstehen zusätzlich noch 6% 5,7-Di-*tert*-butyl-1-hydroxy-3,3-dimethyl-2-indolinon (**3b**, das Oxidationsprodukt von **2b**).

Von den anfallenden 4*H*-3,1-Benzoxazinen **15a**, **b** ist **15a** im Gegensatz zu **15b** sehr hydrolyseempfindlich und kann nicht durch Kieselgelchromatographie unter Luftzutritt rein gewonnen werden. Am einfachsten ist es, **15a** aus dem Eindampfrückstand des Rohphotolysats herauszuzublimieren. Bei Zutritt von Feuchtigkeit geht es leicht in die Verbindung **5a** über, die daher ebenfalls immer neben **15a** gefunden wird.

Bei der Belichtung von **2b** in Cyclohexan entstehen geringe Mengen des Isocyanats **14** (IR: 2300 cm<sup>-1</sup> in Chloroform-Lösung), das als Harnstoff **17** charakterisiert werden kann, ferner 8% **9b**, 15% **4b** und als Hauptprodukt das 4*H*-3,1-Benzoxazin **15b** (55%).



Das Produktbild ist drastisch verändert, wenn **2b** in Methanol belichtet wird. Nuncmehr dominiert mit 48% Ausbeute das Isocyanat **14**, welches bei Raumtemperatur ohne Säurezusatz wegen der sterischen Abschirmung der Isocyanat-Gruppe nicht mit Methanol reagiert. Erst kurzes Aufkochen des Ansatzes führt **14** in das Urethan **16** über. Weil bei der Belichtung von **2b** in Perdeuteriomethanol kein deuteriertes **14** entsteht, entstammt der Isopropylwasserstoff also nicht dem Lösungsmittel, seine Herkunft (aus Position 2 von **2b**) wurde auch durch Persäureoxidation von 5,7-Di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-[2-<sup>2</sup>H]-3*H*-indol geklärt<sup>1)</sup>.

Ein der Verbindung **14** entsprechendes Isocyanat wird bei der Photolyse von **2a** in Methanol nicht gefunden, es dominieren **5a** (45%) und **4a** (9%).

Da bei der Umsetzung von **9b** mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Methylenchlorid-Lösung in Gegenwart von reichlich festem Natriumcarbonat bei 0°C in sehr rascher Reaktion ebenfalls **15b** (9–13%), **14** (32–40%) und **4b** (47–48%) gebildet werden<sup>1)</sup>, also die gleichen Produkte, wenn auch nicht in demselben Mengenverhältnis, entstehen wie bei der Photolyse von **1b** in Methanol, darf mit einem hohen Grad an Sicherheit das intermediäre Auftreten der labilen<sup>19)</sup> Oxaziridine **8a**, **b** auch bei der Photolyse von **2a**, **b** angenommen werden. Der nächste Schritt besteht in einer Öffnung der N–O-Bindung von **8a**, **b**.

Grundsätzlich sollten ein homolytischer und ein heterolytischer Ringöffnungs-Modus möglich sein<sup>20)</sup>. Bei letzterem übernimmt der Sauerstoff die negative Ladung, und der Phenylring stabilisiert das sich am Stickstoff ausbildende kationische Zentrum<sup>20)</sup>. Polare protische Solventien sollten

<sup>19)</sup> Zur Instabilität von 2-Aryloxaziridinen s. E. Schmitz, Dreiringe mit zwei Heteroatomen, S. 33 ff, Springer, Berlin 1967.

<sup>20)</sup> J. S. Splitter und M. Calvin, J. Org. Chem. **30**, 3427 (1965).

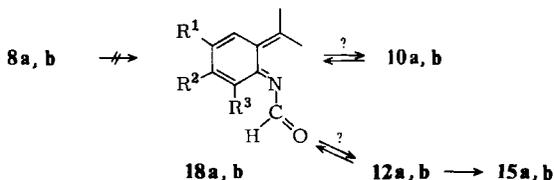
diesen Verlauf begünstigen. Argumente hierfür liefert das Studium des Zerfalls einer Reihe photochemisch aus den entsprechenden Nitronen dargestellter 2,3-Diphenyloxaziridine<sup>20)</sup>. Die zu *N*-Phenylbenzamid führende Reaktion wird unter 1,2-H-Verschiebung als eine durch das Lösungsmittel wenig beeinflussbare Mehrzentrenreaktion angesehen, wogegen die für die Bildung von *N,N*-Diphenylformamiden notwendige Phenylwanderung von einer dipolaren Zwischenstufe mit geöffneter N–O-Bindung ausgeht. Der Phenylwanderung im zitierten Beispiel<sup>20)</sup> entspricht in dieser Arbeit die Öffnung der Bindung zwischen C-2 und C-3. Da jedoch bei den in dieser Arbeit untersuchten Fällen bei einem Wechsel des Lösungsmittels gravierende Änderungen in den Reaktionszeiten nicht erforderlich wurden und insgesamt das Verhältnis der Ausbeuten von Oxindolen **4a, b** und der Summe aller durch Ringöffnung zwischen C-2 und C-3 entstehenden Produkte beim Übergang von Cyclohexan auf Methanol keine so dramatische Veränderung erfährt wie das Verhältnis der Ausbeuten von *N*-Phenylbenzamid zu *N,N*-Diphenylformamiden im zitierten Beispiel<sup>20)</sup>, wird in dieser Arbeit von einer Einbeziehung polarer Zwischenstufen in die Diskussion abgesehen.

Der Öffnung der N–O-Bindung folgt unmittelbar ein Bruch der Bindung zwischen C-2 und C-3 des ursprünglichen Nitrons. Die Zwischenstufen **11a, b** haben solange Diradikalcharakter, bis sie sich zu **12a, b** (mit cyclisationsfähiger Orientierung der Carbonylgruppe) oder zu **13a, b** stabilisieren. Die Konformeren **12a** bzw. **b** lassen sich in Photolysaten von **2a** nicht durch Zusatz von *N*-Phenylmaleinimid wegfangen. Somit können über die Lebensdauern von **12a, b** und **13a, b** (die wahrscheinlich sehr klein sind, weil alle von ihnen ausgehenden Reaktionen unter Aromatisierung verlaufen) sowie über ein mögliches Gleichgewicht zwischen ihnen keine Aussagen gemacht werden.

Die Konformationen **12a, b** sind prädestiniert, zu **15a, b** zu cyclisieren, während das Konformere **13b** offenbar eine 1,5-H-Verschiebung zu **14** einem electrocyclischen Ringschluß zum Benzazetin **10b** vorzieht.

Andere Beispiele für 1,5-H-Verschiebungen von Formyl-H-Atomen sind die thermische Isomerisierung von 2,4-Pentadienal zu 1-Propenylketen<sup>21)</sup> und die lichtinduzierte Umlagerung von 2,4-Pentadienalen in ungesättigte Ketene<sup>22)</sup>, jedoch ist festzuhalten, daß die notwendige Aktivierung dieser Verschiebungen erheblich höher ist als in dem hier berichteten Beispiel.

Man kann sich auch gut einen zweiten Grund dafür vorstellen, daß die Benzazetine **10a, b** bisher unter den Produkten nicht gefunden wurden. Die Strukturen von **8a, b** determinieren **12a, b** als die bevorzugten Strukturen der primären relaxierten Ringöffnungsprodukte und nicht **18a, b**. Letzteren steht zwar als intramolekulare ringbildende Reaktion nur ein Ringschluß zu **10a, b** offen, ihre Entstehung ist aber wegen des notwendigen Mehraufwandes an Verlagerung von Atomen weniger wahrscheinlich als die von **12a, b**.



<sup>21)</sup> P. Schiess und P. Radimerski, *Angew. Chem.* **84**, 345 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 288 (1972).

<sup>22)</sup> P. Schiess und Chr. Suter, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2636 (1971).

Statt der Cyclisierung zu **10a, b** können **18a, b** grundsätzlich noch eine *trans* → *cis*-Isomerisierung zu **12a, b** eingehen. Sind aber auf die eine oder andere Weise **12a, b** gebildet, dürften sie einen schnellen electrocyclischen Ringschluß zum Sechsring allen anderen Reaktionen vorziehen. Offenbar gelten hier die gleichen Gesetzmäßigkeiten, wie sie für die Isomerisierung von 1-Acylbenzocyclobutenen in  $\omega$ -Acyl-*o*-chinodimethane und Isochromene gefunden wurden<sup>23)</sup>.

Die Neigung, bei der Relaxation von **11a, b** eine Konformation **13a, b** mit nach außen weisender Carbonylgruppe und damit eine Isocyanat-Vorstufe zu bilden, wird durch große Reste  $R^3$  an C-7 des 3*H*-Indolsystems unterstützt<sup>24)</sup>, worüber noch gesondert berichtet werden wird. Der für die Bildung des Isocyanats **14** günstige Einfluß des Lösungsmittels Methanol besteht nach den hier mitgeteilten Ergebnissen sowie unveröffentlichten Beobachtungen<sup>24)</sup> darin, daß die Solvatation des Sauerstoffatoms während der gesamten Umwandlungskette (**2b**)\* → **8b** → **11b** → **13b** → **14**, beibehalten wird, wodurch die Konfiguration **13b** wegen des sperrigen Restes in Position 7 (butressing effect) vermutlich leichter gebildet wird als die cyclisationsfähige Konformation **12b**. Die Oxindole **4a, b** könnten entsprechend den Vorstellungen von *Splitter* und *Calvin*<sup>20)</sup> auf einem Nebenweg aus den Oxaziridinen **8a, b** direkt entstehen.

Untersuchungen zur Wellenlängenabhängigkeit der Photolyse von **2a, b** stehen noch aus. Bemühungen, durch Photolyse von **2a, b** bei tiefer Temperatur Zwischenprodukte anzureichern und sowohl spektroskopisch<sup>25)</sup> als auch chemisch zu charakterisieren, blieben bisher ohne Erfolg und bestätigen den Eindruck eines sehr komplexen Reaktionsverlaufes.

Andere Autoren beschreiben ebenfalls die Entstehung von Benzoxazinen in ähnlichen Reaktionen. Während die Bildung von 2,4,4-Trimethyl-4*H*-3,1-benzoxazin bei der Oxidation von 2,3,3-Trimethyl-3*H*-indol mit Natriumhypochlorit<sup>26)</sup> im Sinne einer von **8** → **11** → **12** → **15** analogen Reaktionsfolge interpretierbar ist, muß für die photochemischen Ringweiterungen von 3-Oxo-2-phenyl-3*H*-indolin-1-oxid (2-Phenylisatogen)<sup>27)</sup> bzw. dessen 3-Anil<sup>28)</sup> zu 2-Phenyl-4*H*-3,1-benzoxazin-4-on<sup>27)</sup> bzw. dessen 4-Anil<sup>28)</sup> grundsätzlich ein anderer Reaktionsweg in Betracht gezogen werden.

## Säurekatalysierte Reaktionen

Wird eine methanolische Lösung von **2b** mit wenig konzentrierter Schwefelsäure versetzt, tritt Selbsterwärmung der Lösung und Gasentwicklung ein. Neben 13% **4b** und 2% **15b** wird ein Produkt gefunden<sup>29)</sup>, dem aufgrund spektroskopischer Daten die Konstitution eines *tert*-Butyl-methoxy-3,3-dimethyl-3*H*-indols zukommt. Die Konstitution **26b** folgt bei gesicherter Konstitution von **26a** aus der Tatsache, daß die bei der Persäureoxidation von **26a, b** erhaltenen isomeren Lactame bei der sauer katalysierten Entbutylierung das gleiche Produkt, nämlich 5-Methoxy-3,3-dimethyl-2-indolinon ergeben<sup>24)</sup>.

Die Umsetzung von **2a** mit angesäuertem Methanol verläuft analog, neben je 10% **4a** und **29** sowie 2% **5a** werden 51% **26a** gefunden, zusätzlich noch 16% einer Substanz

<sup>23)</sup> R. Hug, H.-J. Hansen und H. Schmid, Helv. Chim. Acta 55, 10 (1972).

<sup>24)</sup> D. Döpp und H. Weiler, unveröffentlicht. Teil der geplanten Dissertation von H. Weiler, Univ. Kaiserslautern 1976.

<sup>25)</sup> O. Buchardt und N. Harrit, persönl. Mitteilung.

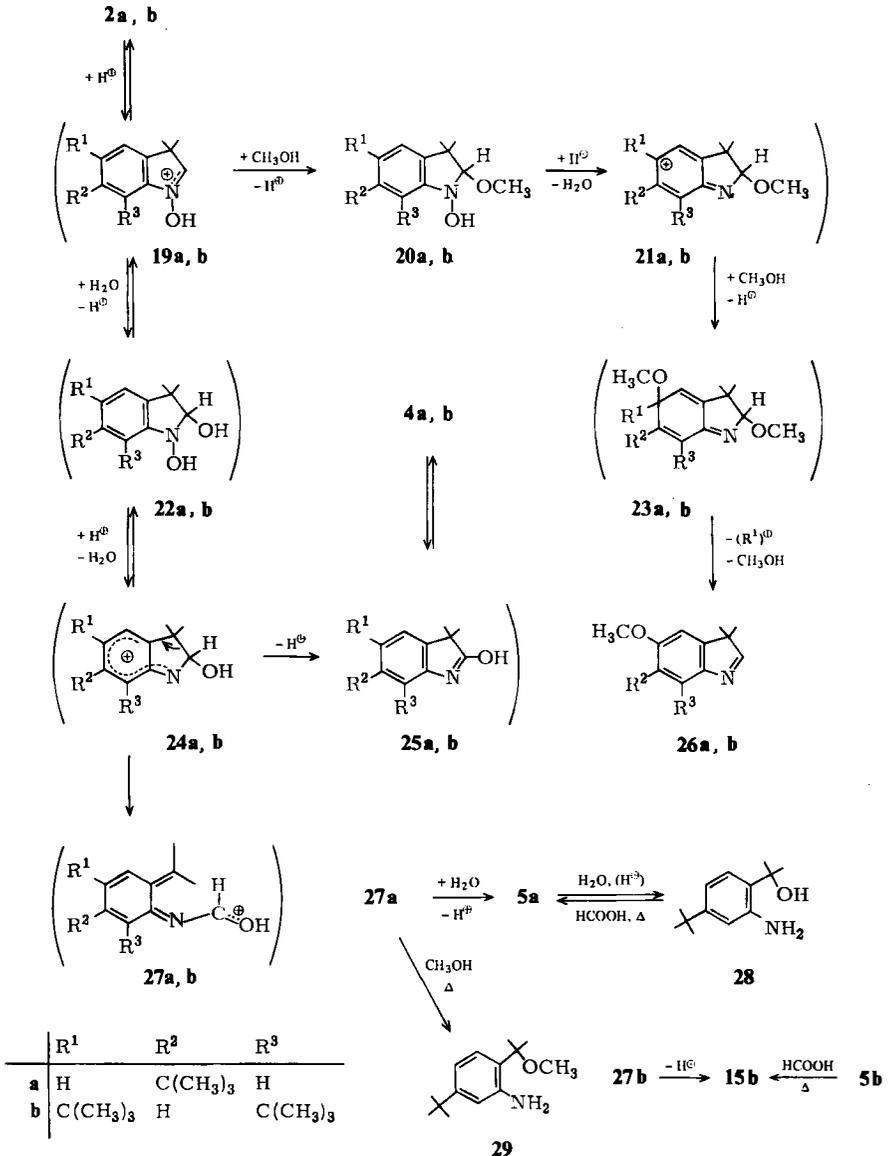
<sup>26)</sup> A. Picot und X. Lusinchi, Tetrahedron Lett. 1973, 903.

<sup>27)</sup> D. R. Eckroth und R. H. Squire, Chem. Commun. 1969, 312; J. Org. Chem. 36, 224 (1971).

<sup>28)</sup> M. Colonna und M. Poloni, Ann. Chim. (Rome) 63, 287 (1973).

<sup>29)</sup> K.-H. Sailer, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1974.

mit der (massenspektrometrisch bestimmten) Molekülmasse 432, bei der es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um ein Dimeres von **26a** handelt. Demgegenüber verläuft die Hydrolyse in 25proz. wäßriger Schwefelsäure überwiegend unter Öffnung des Fünfringes, mit 71% Ausbeute wird das Anilincarbinol **28** erhalten. Übrigens kann man anstelle des rein isolierten **2a** auch die Rohphotolysate von 1,4-Di-*tert*-butyl-2-nitrobenzol (**1a**) direkt mit wäßriger verdünnter Schwefelsäure behandeln. Nach Trennung der sauren, neutralen und alkalischen Produkte voneinander kann man ebenfalls die Produkte **4a**, **5a** und **28** chromatographisch isolieren.



Die Entstehung aller bei der Acidolyse gewonnenen Produkte läßt sich zwanglos wie folgt erklären: Die protonierten Nitrone **19a, b** gehen entweder unter Aufnahme von Wasser in die Hydrate **22a, b** oder unter Addition von Methanol in die Addukte **20a, b** über. Erneute Protonierung und Wasserabspaltung (am Stickstoff) führt die Hydrate **22a, b** in die mesomeriestabilisierten Carbenium-Immonium-Ionen **24a, b** über, die sich entweder über **25a, b** zu den Oxindolen **4a, b** stabilisieren oder irreversibel Ringöffnung zu **27a, b** erleiden. **27a, b** sind letztlich die am Sauerstoff protonierten Formen von **12a, b** und/oder **13a, b**, jedoch scheint eine intramolekulare 1,5-H-Verschiebung (wie bei **13b**) bei **27b** nicht stattzufinden, da von **14** ableitbare Produkte nicht gefunden werden. **27a** geht durch Methanolyse in **29** und durch Wasseraddition leicht in **5a** über, dessen energische Hydrolyse **28** liefert, aus welchem **5a** durch Kochen mit Ameisensäure in Benzol wieder regeneriert werden kann. Unter den gleichen Bedingungen geht **5b** spontan in das cyclische **15b** über.

Die weiteren Reaktionen der Methanoladdukte **20a, b** verlaufen demgegenüber unter Erhaltung des Fünfringes. Unter den Arbeitsbedingungen steht den Intermediaten **21a, b** als gutes Nucleophil reichlich Methanol zur Verfügung, welches in *p*-Stellung zum Stickstoff an den Benzolring addiert wird. Unter Austritt des Restes  $R^1$  ( $R^1 = H$  im Falle von **23a**,  $R^1 = C(CH_3)_3$  im Falle von **23b**) und Wiederabspaltung von Methanol nach Protonierung stabilisieren sich **23a, b** zu den 3*H*-Indolen **26a, b**.

Die vorstehend beschriebenen Isomerisierungen und säurekatalysierten Umsetzungen demonstrieren die hohe Reaktionsfähigkeit von Indolenin-1-oxiden.

Herrn Dr. U. I. Záhorszky und Herrn U. Tanger, Karlsruhe, danke ich für die Aufnahme einiger Massenspektren, Fräulein J. Gerhardt, Karlsruhe, für einige IR-Spektren und Elementaranalysen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt. Den Chemischen Werken Hüls sei für eine Chemikalienspende gedankt.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heizmikroskop. — Elektronenspektren: Cary 14 und Zeiss DMR 10. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 421 und Beckman IR-20 A. Intensive Banden kursiv, schwache Banden in Klammern. —  $^1H$ -NMR-Spektren: Varian A 60 A und Varian NV 14 mit Tetramethylsilan,  $\tau = 10,0$ , als innerem Standard. — Massenspektren: Varian MAT CH 5 (auch für D-Bestimmungen) und MAT 311 (Wiedergabe nur auszugsweise).

*Chromatographie:* Zur Säulenchromatographie wurde in Wasser suspendiertes und anschließend bei Raumtemp. luftgetrocknetes Kieselgel von 0,2–0,5 mm Korndurchmesser verwendet. Zur Plattenchromatographie wurden Glasplatten 48 cm  $\times$  20 cm mit einer luftgetrockneten 1 mm dicken Schicht von Kieselgel Merck PF<sub>254</sub> verwendet. Die durch Fluoreszenzlöschung erkannten Zonen wurden, sofern nichts anderes angegeben ist, nach dem Ausschaben mit Aceton eluiert.

Für die *Belichtungen in Lösung* wurde ein Original Hanau 150 W Quecksilberdampf-Hochdruckbrenner in einem wassergekühlten Tauschschacht aus Duran-Glas verwendet ( $\lambda \geq 280$  nm). Die Lösungen wurden 15 min vor und während der Belichtung mit reinstem Stickstoff gespült.

### *Photolyse von kristallinem 1,4-Di-tert-butyl-2-nitrobenzol (1a)*

Man belichtete in 15-g-Portionen 105,0 g (0,45 mol) fein verriebenes **1a**<sup>30)</sup> (Schmp. 88–89°C, Lit.<sup>30)</sup> 88–88,7°C) in dünner Schicht (ausgebreitet auf ein reflektierendes Blech 50 cm  $\times$  40 cm)

<sup>30)</sup> D. J. Legge, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2086 (1947).

aus 40 cm Höhe mit zwei Osram Vitalux 300 W-Lampen sechsmal für je 1 h. Nach jeder einstdg. Bestrahlungsperiode wurde das sich langsam gelbbraun verfärbende Material neu verrieben. Die bei 50°C gehaltene Lösung des Rohphotolysats (95.74 g, überwiegend *mechanische* Verluste) in 600 ml Cyclohexan gab man auf eine 12 cm hohe und 6 cm dicke mit Cyclohexan gepackte Kieselsäule und eluierte mit Cyclohexan (als Zone 1) 84.17 g (88%) **1a**, Schmp. 87–89°C. Ferner wurden eluiert (Zonen-Nr., Elutionsmittel, Rückstandsgewicht): 2, 2.5 Liter Benzol, 2.10 g; 3, 500 ml Benzol/Ethylacetat (1 : 1), 3.855 g; 4, 100 ml Benzol/Ethylacetat (1 : 1), 0.273 g; 5, 250 ml Ethylacetat, 1.284 g; 6, 300 ml Ethylacetat, 1.118 g; 7, 500 ml Ethylacetat, 0.953 g; 8, 1000 ml Ethylacetat/Methanol (1 : 1), 1.975 g.

**6-tert-Butyl-3,3-dimethyl-3H-indol-1-oxid (2a)**: Die Zonen 5–8 zeigten im DC (Benzol/Ethylacetat 5 : 2) praktisch nur eine wenig über den Startpunkt hinaus wandernde Zone. Durch Kristallisation der vereinigten Eindampfrückstände aus Benzol erhielt man 4.614 g (40%) farblose Blättchen vom Schmp. 174°C (Zers.). (Anmerkung: Die Ausbeuten an **2a** und den Nebenprodukten wurden wie folgt ermittelt: Da der überwiegende Teil aller Produkte formal durch Wasserabspaltung aus **1a** hervorgeht, wird die Differenz 95.74 g – 84.17 g = 11.57 g auf 12.4 g verbrauchtes **1a** umgerechnet. Hierauf sind die Ausbeuten bezogen.)

IR (KBr): 3080, 3040, 2965, 2931, 2870, (1638), 1530, 1483, 1461, (1416, 1382), 1367, 1360, 1338, 1294, (1278), 1246, 1219, 1177, 1149, (1131), 1098, 1041, (949, 940), 913, 884, 837, (761, 745), 678, 651, 606, (594, 586)  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (n-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 306 (sh, 3.3), 290 (sh, 3.7), 281.5 (3.75), 274 (sh, 3.7), 236 (3.9), 229.5 nm (3.9), Endabsorption. (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 262 (sehr breit, 3.8), 231.7 (4.0), 225.3 nm (4.1), Endabsorption. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): ABX-System für die Arylprotonen,  $\tau = 1.96$  (7-H, X), 2.37 (5-H, B) und 2.49 (4-H, A) mit  $J_{\text{AX}} = 0.7$ ,  $J_{\text{BX}} = 1.8$  und  $J_{\text{AB}} = 8$  Hz.  $\tau = 2.47$  (2-H), 8.50 (s, 6 H), 8.60 (s, 9 H). – MS (70 eV):  $m/e$  217 (92%, M<sup>+</sup>), 202 (48), 201 (12), 200 (10), 187 (36), 186 (36), 185 (16), 161 (92), 160 (44), 57 (100).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO (217.3) Ber. C 77.38 H 8.81 N 6.45 Gef. C 77.35 H 8.89 N 6.54

Die Etherlösung der vereinigten Eindampfrückstände der Zonen 3 und 4 schüttelte man unter Luftzutritt dreimal mit verd. Natronlauge. Aus dem mit Aktivkohle behandelten Alkaliauszug fielen beim Ansäuern 1.154 g (9%) **6-tert-Butyl-1-hydroxy-3,3-dimethyl-2-indolinon (3a)**, Schmp. 179–180°C (Zers.) (Lit.<sup>11</sup> 179–180°C, Zers.). Das nicht mit Alkali extrahierbare Material (2.807 g) vereinigte man mit Zone 2 und chromatographierte an 9 Platten mit Benzol/Ethylacetat (7 : 2). Neben einer Vielzahl meist diffuser schnellaufender Zonen (hiervon nur eine intensiv) wurden zwei langsame intensive Zonen erkannt.

**6-tert-Butyl-2-(6-tert-butyl-3,3-dimethyl-2-oxo-1-indolinyl)-3,3-dimethyl-3H-indol-1-oxid (6)**: Aus der schnell laufenden intensiven Zone isolierte man durch Kristallisation des Rückstandes aus Benzol/Pentan 93 mg (<1%) farblose Kristalle vom Schmp. 244°C. – IR (KBr): 2968, 2932, (2908), 2870, 1732, 1624, 1534, 1486, (1462), 1431, 1402, 1382, 1363, (1328), 1303, (1293, 1281), 1242, 1196, 1161, 1141, 1108, (1080), 974, (885, 869, 855, 840), 829, 719, (691), 648, 632  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 2.08$  (mc, 1 H), 2.50 (mc, 2 H), 2.82 (mc, 2 H), 3.32 (mc, 1 H), 8.41 (s, 6 H), 8.47 (s, 6 H), 8.60 (s, 9 H), 8.75 (s, 9 H). – MS (70 eV):  $m/e = 432$  (83%, M<sup>+</sup>), 417 (7), 416 (14), 415 (8), 404 (3), 400 (2), 388 (33), 387 (100, 404–17, m\* 370.7), 217 (34), 216 (64), 215 (21), 202 (26), 201 (43), 186 (47).

C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (432.6) Ber. C 77.74 H 8.39 N 6.48 Gef. C 77.66 H 8.55 N 6.61

Die erste der beiden langsam laufenden intensiven Zonen gab 635 mg Rückstand, aus Benzol/Pentan kristallisierten 548 mg (5%) **6-tert-Butyl-3,3-dimethyl-2-indolinon (4a)**, Schmp. 195–196°C (Lit.<sup>11</sup> 195–196°C).

**5'-tert-Butyl-2'-(1-hydroxy-1-methylethyl)formanilid (5a)**: Aus der am langsamsten laufenden Zone isolierte man 506 mg, die bei der Kristallisation aus Benzol/Pentan 392 mg (3%) vom Schmp. 154–155°C gaben. – IR (KBr): 3220 (breit), 2972, 2959, 2950, 2899, 2864, 1664, (1614), 1570, 1534,

1474, 1417, 1387, 1360, 1301, 1251, 1232, (1200), 1172, 1162, 1134, 1062, 953, 939, 933, 897, 867, 836, 819, 717 (breit), 652  $\text{cm}^{-1}$ . ( $10^{-3}$  M in  $\text{CCl}_4$ ): 3597 (OH), 3346 (NH). ( $\text{CHCl}_3$ ): 1686 (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 0.0$  (breit, NH), 1.50 (mc, 1 H), 2.84 (mc, 3 H), 7.0 (breit, OH), 8.34 (s, 6 H), 8.69 (s, 9 H). — MS (70 eV):  $m/e = 235$  (36%,  $\text{M}^+$ ), 220 (14), 217 (14), 202 (100), 192 (56), 189 (20), 188 (46), 174 (44), 132 (95), 57 (75).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  (235.2) Ber. C 71.45 H 9.00 N 5.95 Gef. C 71.53 H 9.01 N 5.78

Alle übrigen Zonen wurden verworfen.

*Luft-Oxidation von 2a*: Zu 6 ml 0.1 M methanol. NaOH gab man 217 mg (1.0 mmol) **2a** und rührte 1 h unter Luftzutritt. Den Eindampfrückstand nahm man in 5 ml Wasser auf, filtrierte unter Zusatz von Aktivkohle und säuerte das Filtrat mit verd. Schwefelsäure an. Es fielen 206 mg (88%) kristallines **3**, Schmp. 177–178°C (Zers.), aus.

*6-tert-Butyl-3,3-dimethylindolin (7)*: Zu einer Lösung von 500.8 mg (2.3 mmol) **2a** in 5 ml Eisessig gab man unter Schütteln in kleinen Portionen während 10 min 3.0 g Zinkstaub, ließ 30 min stehen, filtrierte, zog den Eindampfrückstand mit Benzol aus und verdampfte i. Vak. zur Trockne. Den Rückstand trennte man an zwei Platten durch je einmaliges Entwickeln mit Benzol und Benzol/Ethylacetat (10 : 1). Der Eindampfrückstand der mit Benzol eluierten intensivsten Zone (435 mg) gab bei der Kristallisation aus Pentan 402 mg (86%) vom Schmp. 82–83°C.

IR (KBr): 3364, 3346, 2959, 2930, 2864, 1611, 1583, (1477), 1461, 1440, (1392, 1374), 1359, 1317, 1284, (1268), 1248, (1228), 1196, 1153, 1135, 1105, 1033, (933, 868), 853, 809, 758, 749, 660, (620)  $\text{cm}^{-1}$ . ( $10^{-3}$  M in  $\text{CCl}_4$ ): 3408 (NH). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.93$ –3.43 (mehrere m, 3 H), 6.45 (NH), 6.73 (s,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 8.70 (s, 15 H). — MS (70 eV):  $m/e = 203$  (32%,  $\text{M}^+$ ), 188 (30), 186 (5), 132 (100), 57 (46).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}$  (203.3) Ber. C 82.70 H 10.41 N 6.89 Gef. C 82.76 H 10.45 N 7.11

*Acetylderivat: 1-Acetyl-6-tert-butyl-3,3-dimethylindolin*: Schmp. 98–99°C (aus Cyclohexan/Pentan). — IR (KBr): 2963, 2835, 1660, (1608, 1588), 1500, (1470), 1426, 1400, 1355, 1336, 1308, 1245, (1196), 1122, 1025, 939, 895, 835, 656, (633)  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 1.68$  (breit, 1 H), 2.92 (m, 3 H), 6.21 (verbreitert, 2 H), 7.78 (verbreitert,  $\text{COCH}_3$ ), 8.65 (s, 15 H). — MS (70 eV):  $m/e = 245$  (35%,  $\text{M}^+$ ), 230 (25), 203 (10), 189 (37), 132 (100), 57 (49).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}$  (245.3) Ber. C 78.32 H 9.45 N 5.71 Gef. C 78.30 H 9.48 N 5.81

#### Belichtung von **2a**

*In Cyclohexan: Ansatz A*: Eine Lösung von 435 mg (2.0 mmol) **2a** in 200 ml Cyclohexan (Uvasol Merck) belichtete man 18 min bis zu 100% Umsatz.

*7-tert-Butyl-4,4-dimethyl-4H-3,1-benzoxazin (15a)*: Aus dem Eindampfrückstand des Rohphotolysats sublimierte man i. Vak. bei 40°C 214 mg (49%), die aus n-Hexan kristallisiert und erneut sublimiert wurden. 156 mg (36%), Schmp. 70–71.5°C. — IR (KBr): (3078, 3052), 2968, 2869, 1610 sh, 1600, (1566), 1490, 1455, 1405, (1377), 1360, 1290, 1260, 1209, 1163, 1140, 1100, 1050, (992), 940, (900), 886, 862, 818, (800, 700), 661  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.86$  (mc, 4 H), 8.37 (s, 6 H), 8.68 (s, 9 H). — MS (70 eV):  $m/e = 217$  (23%,  $\text{M}^+$ ), 202 (100), 189 (5), 188 (12), 132 (21), 57 (12).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$  (217.3) Ber. C 77.38 H 8.81 N 6.45 Gef. C 77.22 H 8.79 N 6.31

Den Sublimationsrückstand (221 mg) chromatographierte man an einer Platte mit Benzol/Ethylacetat (5 : 1). 66 mg verteilten sich auf 8 schnell laufende Zonen mit  $R_f$ -Werten zwischen 0.34 und 0.73, die nicht weiter aufgearbeitet wurden. Die neunte (intensive) Zone gab nach Elution und Kristallisation des Rückstands aus Hexan 112 mg (26%) **4a** vom Schmp. 195°C. Die langsamste Zone enthielt 6 mg (1%) **5a** vom Schmp. 154°C.

**Ansatz B:** Eine 15 min belichtete (100% Umsatz) Lösung von 326 mg (1.50 mmol) **2a** in 200 ml Cyclohexan versetzte man mit einer Lösung von 260 mg (1.50 mmol) *N*-Phenylmaleinimid in 5 ml Benzol und ließ die bei 30°C i. Vak. auf 30 ml eingeeengte Mischung über Nacht bei Raumtemp. stehen. Bei der Chromatographie des Eindampfrückstandes an einer Platte mit Benzol/Ethylacetat wurden aus der schwach gelben Zone ( $R_F = 0.41$ ) 239 mg (92%) *N*-Phenylmaleinimid zurück-erhalten. Durch nochmalige Chromatographie aller vereinigten übrigen Zonen an einer Platte wie vorher wurden 84 mg (26%) **4a**, Schmp. 195°C, und 90 mg (25%) **5a**, Schmp. 154°C, gewonnen.

**In Methanol:** Eine Lösung von 435 mg (2.0 mmol) **2a** in 200 ml Methanol p. a. belichtete man 25 min. Den Eindampfrückstand chromatographierte man an zwei Platten mit Benzol/Ethylacetat (5:1) und erkannte 5 Zonen, von denen die schnellste ( $R_F = 0.55$ ) wegen starker Schwanzbildung ein unter den Bedingungen der Chromatographie unbeständiges Produkt enthielt. Man eluierte aus der langsamsten Zone 164 mg (38%) **2a**. Die übrigen Zonen wurden über Nacht unter Luft-Zutritt auf den Platten belassen und erneut an einer Platte mit dem gleichen Fließmittel rechromato-graphiert. Man erhielt 4 Zonen. Die beiden ersten gaben 13 bzw. 24 mg Lack, der nicht charakteri-siert wurde. Die dritte Zone gab 25 mg (9%) **4a** vom Schmp. 195°C (aus Benzol/Hexan). Aus der vierten Zone erhielt man nach Kristallisation des Rückstandes aus Benzol/Cyclohexan 132 mg (45%) **5a**, Schmp. 154–155°C.

#### Belichtung von **2b**

**In Cyclohexan:** Eine Lösung von 273 mg (1.0 mmol) **2b** in 200 ml Cyclohexan (Uvasol Merck) belichtete man 12 min (100% Umsatz). Den Eindampfrückstand des Rohphotolysats chromato-graphierte man an einer Platte mit Benzol/Cyclohexan (1:1) und anschließend (bei 10 cm Lauf-höhe bis zur Untergrenze der zweiten Zone) mit Benzol/Cyclohexan/Ethylacetat (5:5:1). Man erhielt nach abnehmender Laufgeschwindigkeit geordnet:

a) Durch Elution mit Benzol 32 mg, IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $2280\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ). Man ließ mit wenig Aceton/Wasser (5:1) über Nacht stehen und erhielt durch Kristallisation des Rückstandes aus Benzol 10 mg (4%) **17** vom Schmp. 312–315°C (Schmp. der Reinsubstanz 315°C, Charakterisier-ung s. unten).

b) Durch Sublimation des Eindampfrückstands des Eluats i. Vak. bei 50°C 150 mg (55%) *6,8-Di-tert-butyl-4,4-dimethyl-4H-3,1-benzoxazin* (**15b**), Schmp. 73–75°C (Lit.<sup>6b</sup>) 74–75°C, aus Methanol/Wasser).

c) Durch Sublimation i. Vak. bei 40°C 20 mg (8%) *5,7-Di-tert-butyl-3,3-dimethyl-3H-indol* (**9b**), Schmp. 130°C (Lit.<sup>6b</sup>) 131–132°C, aus Methanol/Wasser), identifiziert durch sein IR-Spektrum<sup>6b</sup>).

d) 40 mg (15%) *5,7-Di-tert-butyl-3,3-dimethyl-2-indolinon* (**4b**), Schmp. 238–240°C (aus Cyclo-hexan, Lit.<sup>6b</sup>) 240–241°C).

**In Methanol: Ansatz 1:** Eine Lösung von 410 mg (1.5 mmol) **2b**<sup>6b</sup>) in 200 ml trockenem reinstem Methanol belichtete man 13 min. Eine Probe von 40 ml des Photolysats wurde bei 30°C i. Vak. zur Trockne eingeeengt. IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $2280$  (sehr intensiv,  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ),  $1700$  ( $\text{NHCO}$ ),  $1615$  ( $-\text{O}-\text{C}=\text{N}-$ ). Der Rückstand wurde mit der Hauptmenge des Photolysats vereinigt und die Lösung 13 min unter Rückfluß gekocht. Den Eindampfrückstand chromatographierte man an 2 Platten mit Benzol/Ethylacetat (7:1) und erhielt, nach fallendem  $R_F$ -Wert (in Klammern) geordnet, 6 Zonen, die nach der Elution wie folgt weiter aufgearbeitet wurden:

a) (0.84) Durch Sublimation bei 0.5 Torr und 50°C: 81 mg (23%) **15b**, Schmp. 74–75°C (Lit.<sup>6b</sup>) 74–75°C).

b) (0.70) 27 mg uneinheitliches Öl, verworfen.

c) (0.59) Kristallisation des Rückstandes dieser wegen geringer Fluoreszenzlöschung schwer erkennbaren Zone aus Cyclohexan gab 191 mg (48%) *Methyl-N-(2,4-di-tert-butyl-6-isopropyl-phenyl)carbammat* (**16**) vom Schmp. 188°C (Lit.<sup>6b</sup>) 188–189°C).

d) (0.41) Kristallisation aus Cyclohexan gab 39 mg (11 %) **4b**, Schmp. 241 °C (Lit. <sup>6b</sup>) 240–241 °C).

e) (0.30) Beim Ansäuern des wäßrig-alkalischen Auszuges mit verd. Schwefelsäure fielen 24 mg (6.5 %) *5,7-Di-tert-butyl-1-hydroxy-3,3-dimethyl-2-indolinon* (**3b**), Schmp. 175 °C (Zers.) (Lit. <sup>6b</sup>) 174 °C, Zers.).

f) Aus der nur wenig über die Startlinie hinaus gewanderten Zone erhielt man nach Kristallisation aus Cyclohexan 58 mg (14 % der eingesetzten Menge) **2b** vom Schmp. 165 °C (Zers.) (Lit. <sup>6b</sup>) 165 bis 166 °C, Zers.).

*Ansatz II*: Mengen wie *Ansatz I*, 10 min Belichtungszeit. Der Eindampfrückstand des bei Raumtemp. i. Vak. zur Trockne eingeeengten Photolysats wurde wie vorher beschrieben chromatographiert. Man erhielt zwei langsam laufende Zonen mit a) 57 mg (19 %) **4b**, Schmp. 240 °C, und b) 130 mg **2b** (32 % der eingesetzten Menge), Schmp. 165 °C (Zers.), sowie eine breite schnell laufende ( $R_F = 0.73$  bis 0.94) Zone, die nochmals an zwei Platten mit Benzol/Cyclohexan (1 : 1) chromatographiert wurde. Die zweite Zone ( $R_F \approx 0.53$ ) gab 42 mg (15 %) **15b**, Schmp. 74 °C.

*2,4-Di-tert-butyl-6-isopropylphenylisocyanat* (**14**): Den kristallinen Eindampfrückstand des benzolischen Eluats der vorderen Zone ( $R_F = 0.77$ ) sublimierte man bei 10 Torr und 55–60 °C und erhielt 133 mg (48 %) farblose Kristalle vom Schmp. 61–62 °C. – IR (KBr): 2961, 2870, 2280, (1600, 1491), 1472, 1453, 1421, 1378, 1356, 1266, 1232, 1191, 1150, 1060, 925, 874, 754  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.72$  (AB q,  $J_{AB} = 2.2$  Hz,  $\Delta\nu_{AB} = 5.5$  Hz), 6.78 (Septett,  $J = 7$  Hz, 1 H), 8.50 (s, 9 H), 8.66 (s, 9 H, darunter Tieffeld-Signal des Dubletts für  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ), 8.75 (Hochfeld-Signal des Dubletts für  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 237 (4.1), 272 (sh, 2.6), 280 (sh) nm. – MS (70 eV):  $m/e$  273 (24 %,  $\text{M}^+$ ), 258 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}$  (273.4) Ber. C 79.07 H 9.95 N 5.12 Gef. C 79.06 H 10.02 N 5.15

*N,N'-Bis(2,4-di-tert-butyl-6-isopropylphenyl)harnstoff* (**17**): Den Sublimationsrückstand kristallisierte man aus Benzol und erhielt 11 mg (3 %) vom Schmp. 315 °C. – IR (KBr): 3331 (NH), 2961, 2903, 2867, 1648 (C=O), 1603, 1532, 1476, 1439, (1411), 1391, (1381), 1361, (1333), 1293, 1269, 1236, 1201, 1144, 934, 876, 740  $\text{cm}^{-1}$ . ( $10^{-3}$  M in  $\text{CCl}_4$ ): 3436  $\text{cm}^{-1}$  (NH). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 35 °C):  $\tau = 2.77$  (m, 4 Aryl-H), 4.15 (breit, 2 NH), 6.60 (breit, 2 Isopropyl-H), 8.55 (breit), 8.70 (s), 8.83 (breit), diese drei Signale für insgesamt 50 H. ( $\text{CHBr}_3$ , 100 °C):  $\tau = 3.98$  (2NH), 6.33 (Septett,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 8.32 (s, 18 H), 8.40 (s, 18 H), 8.49 (d,  $J = 6.5$  Hz, 12H). – MS (70 eV):  $m/e = 520$  (20 %,  $\text{M}^+$ ), 477 (19), 463 (72,  $\text{M}^+ - 57$ ,  $m^* 413$ ), 421 (2, 477 – 56,  $m^* 372$ ), 407 (5, 463 – 56,  $m^* 358$ ), 274 (11), 273 (10), 258 (34), 247 (83), 233 (100).

$\text{C}_{35}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}$  (520.8) Ber. C 80.71 H 10.84 N 5.38 Gef. C 80.67 H 10.76 N 5.20

*In [D<sub>4</sub>]Methanol*: In ein 0.7 cm weites Probenrohr aus Duranglas, das in ein bei 20 °C gehaltenes Wasserbad eintauchte, gab man eine Lösung von 103 mg (0.38 mmol) **2b** in 5 ml [D<sub>4</sub>]Methanol (99 Atom-% D), spülte 15 min mit reinstem N<sub>2</sub> und belichtete zu vollständigem Umsatz von außen mit einem wassergekühlten 150 W Hg-Dampf-Hochdruckbrenner. Den Rückstand des bei 30 °C i. Vak. eingedampften Photolysats chromatographierte man an einer Platte mit Benzol/Cyclohexan (1 : 1). Aus der am schnellsten laufenden Zone isolierte man 50 mg, die nach Sublimation 42 mg (42 %) vom Schmp. 61 °C gaben. Das gesamte MS (MAT CH 5, 70 eV) sowie die sorgfältig bei 15 eV registrierte Umgebung des  $\text{M}^+$ -Peaks zeigten gegenüber dem Spektrum einer analog durch Belichten von **2b** in undeutertem Methanol gewonnenen Probe von **14** keinerlei Veränderung.

#### Umsetzung von **2a**, **b** mit methanol. Schwefelsäure

1. **2a**: Zu einer auf –10 °C gekühlten Mischung von 10 ml Methanol p. a. und 0.3 g konz. Schwefelsäure gab man 240 mg (1.10 mmol) **2a**, ließ während 45 min auf Raumtemp. aufwärmen und neutralisierte mit 25proz. Ammoniak. Den in Chloroform löslichen Teil des Eindampfrückstandes chromatographierte man an 2 Platten mit Benzol/Ethylacetat (10 : 1). Man erhielt 5 Zonen ( $R_F$  in

Klammern) mit folgenden Rückstandsgewichten: a) (0.69) 6 mg, verworfen; b) (0.63) 28 mg; c) (0.55–0.34) 173 mg; d) (0.17–0.31) 25 mg (10%) **4a**, Schmp. 195°C; e) (0.11) 5 mg (2%) **5a**, Schmp. 154°C.

*5-tert-Butyl-2-(1-methoxy-1-methylethyl)anilin (29)*: Aus dem Rückstand der Zone b erhielt man durch Sublimation bei 10 Torr und 40°C 25 mg (10%) farblose Kristalle vom Schmp. 60 bis 61.5°C. – IR (KBr): 3465 und 3368 (NH<sub>2</sub>), 2963, 2952, 2937, 2900, 2870, 2917, 1610, 1596, 1559, 1501, 1465, 1420, (1376), 1360, 1312, 1251, (1240, 1200), 1162, (1121), 1064, 997, 944, (906), 857, 807, 661 cm<sup>-1</sup>. (10<sup>-3</sup> M in CCl<sub>4</sub>): 3487, 3381 cm<sup>-1</sup> (NH<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2.83–3.42 (mehrere m, 3H), 5.43 (breit, NH<sub>2</sub>), 6.88 (s, OCH<sub>3</sub>), 8.40 (s, 6H), 8.72 (s, 9H). – MS (70 eV): m/e = 221 (21%, M<sup>+</sup>), 206 (14), 190 (26), 189 (79), 174 (100), 189 – 15, m\* 160.2).

C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>NO (221.3) Ber. C 75.97 H 10.47 N 6.33 Gef. C 75.96 H 10.51 N 6.34

*6-tert-Butyl-5-methoxy-3,3-dimethyl-3H-indol (26a)*: Aus dem Rückstand der Zone c sublimierte man bei 10 Torr und 80°C 130 mg (51%) vom Schmp. 113°C. – IR (KBr): 3077, 3006, 2970, 2957, 2945, 2916, 2869, 2838, (1765), 1621, 1581, 1547, 1486, 1472, 1464, 1450, 1410, 1388, 1358, 1309, 1303, 1276, 1255, 1237, 1217, 1201, 1176, 1158, 1104, 1047, (1018), 978, (934), 914, 892, (883), 835, 805, (750), 716, 705, (623, 602) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2.15 (s, 1H), 2.44 (s, 1H), 3.19 (s, 1H), 6.14 (s, OCH<sub>3</sub>), 8.60 (s, 9H), 8.66 (s, 6H). – MS (70 eV): m/e = 231 (45%, M<sup>+</sup>), 216 (100), 201 (15), 200 (4).

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO (231.3) Ber. C 77.88 H 9.15 N 6.05 Gef. C 77.94 H 9.06 N 6.31

Der Sublimationsrückstand kristallisierte beim Verreiben mit Pentan, Auswaage 40 mg (16%) *Dimeres von 26a*, Schmp. 143–145°C. – IR (KBr): 2960, 2940, 2866, (1614), 1500, 1468, 1413, 1393, 1365, (1324, 1283), 1251, 1226, 1189, (1058), 1011, 1060, (1012, 998, 930, 888), 870, 846, 770, 724 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2.16 (s, 1H), 2.45 (s, 1H), 3.19 (s, 1H), 6.14 (s, OCH<sub>3</sub>), drei s bei 8.57, 8.60 und 8.66 (15H). Bis auf das zusätzliche s bei 8.57 stimmt das <sup>1</sup>H-NMR mit dem von **26a** überein. – MS (70 eV): 462 (2%, M<sup>+</sup>), 231 (46), 216 (100), 201 (20), 200 (4). (22 eV): 462 (10%), 232 (46), 231 (100), 216 (78).

**2. 2b**: 273 mg (1.0 mmol) **2b** behandelte man, wie für **2a** beschrieben. Die momentane Umsetzung unter Gasentwicklung lieferte 246 mg Produktgemisch, das wie für **2a** beschrieben chromatographiert wurde. Man erhielt 4 Zonen (R<sub>F</sub>-Werte in Klammern): a) (0.80) 2 mg, fluoreszierend, verworfen; b) (0.70), 6 mg (2%) **15b**, Schmp. 74°C (Lit. <sup>6b</sup>) 74–75°C; c) (0.50–0.67) 188 mg, e) (0.23 bis 0.40) 35 mg (13%) **4b**, Schmp. 240°C (Lit. <sup>6b</sup>) 240–241°C).

*7-tert-Butyl-5-methoxy-3,3-dimethyl-3H-indol (26b)*: Der ölige Rückstand der Zone c schlug sich i. Vak. bei Raumtemp. durch langsame Destillation kristallin nieder, Schmp. 32–34°C, Auswaage 178 mg (65%). – IR (CHCl<sub>3</sub>, 0.1 mm): 2960, 2868, 1609, 1565, 1475, 1456, 1096, 951 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2.13 (2-H), 3.24 (AB q, J<sub>AB</sub> = 2.5 Hz, Δν<sub>AB</sub> = 9 Hz), 6.16 (s, OCH<sub>3</sub>), 8.47 (s, 9H), 8.69 (s, 6H).

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO (231.3) Ber. C 77.88 H 9.15 N 6.05 Gef. C 77.85 H 9.15 N 6.02

#### Umsetzungen mit 25 proz. wäßr. Schwefelsäure

**1. 2a**: Zu 20 ml 25 proz. wäßr. Schwefelsäure gab man 217.4 mg (1.0 mmol) **2a** und 2 Tropfen Methanol, rührte 1 h bei 70°C, filtrierte und extrahierte mit Ether. Die saure Unterphase wurde stark alkalisiert, mit Ether extrahiert und der Etherextrakt über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet. Der Eindampfrückstand wurde an einer Platte mit Benzol/Ethylacetat (5:2) chromatographiert. Man erhielt 5 sehr schwache Zonen (verworfen) und eine intensive Zone (R<sub>F</sub> 0.23–0.44).

*5-tert-Butyl-2-(1-hydroxy-1-methylethyl)anilin (28)*: Kristallisation des Materials der intensiven Zone aus Hexan gab 148 mg (71%) vom Schmp. 102–103°C. – IR (KBr): 3445, (3422), 3384,

3369, 3355, 3343, 3310 (breit), 2964, 2905, 2868, 1616, 1566, 1506, (1474, 1458, 1441), 1419, (1390, 1378), 1360, 1307, (1275, 1255), 1240, 1228, 1200, 1136, (1100), 935, 879, 862, 845, (819), 808, 760, 736, 710  $\text{cm}^{-1}$ . ( $10^{-3}$  M in  $\text{CCl}_4$ ): 3598 (OH), 3474 und 3377 ( $\text{NH}_2$ )  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.9 - 3.5$  (mehrere m, 3H), 6.12 (OH +  $\text{NH}_2$ ), 8.44 (s, 6H), 7.75 (s, 9H). — MS (70 eV):  $m/e = 189$  (95%,  $\text{M}^+ - 18$ ), 174 (100, 189 - 15,  $m^*$  160.2).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NO}$  (207.3) Ber. C 75.31 H 10.21 N 6.76 Gef. C 75.23 H 10.18 N 6.97

*Acetylderivat von 28*: 5'-*tert*-Butyl-2'-(1-hydroxy-1-methylethyl)acetanilid: Farblose Kristalle, Schmp. 183°C (aus Benzol). — IR (KBr): 3335, 3272, 2983, 2967, (2909), 2870, 1661, (1636, 1619), 1569, 1527, 1471, 1412, (1370), 1360, 1307, 1272, 1244, 1142, 1128, (1028), 1014, 965, 948, (934), 888, 855, 835, 801, 678, 655  $\text{cm}^{-1}$ . ( $10^{-3}$  M in  $\text{CCl}_4$ ): 3599 (OH), 3368 (NH)  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.90$  (m, 3H), 7.91 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 8.33 (s, 6H), 8.68 (s, 9H) sowie breite Signale bei  $\tau = 0.1, 1.65$  und 7.37 für insgesamt 2H. — MS (70 eV):  $m/e = 249$  (44%,  $\text{M}^+$ ), 234 (17), 232 (2), 231 (4), 216 (60), 192 (97), 190 (27), 189 (18), 188 (47), 174 (56), 132 (100), 57 (55), 43 (50).

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_2$  (249.3) Ber. C 72.25 H 9.30 N 5.62 Gef. C 72.11 H 9.23 N 5.77

2. *Rohphotolysat von 1a*: 30.0 g wie oben gewonnenen Rohphotolysats von **1a** gab man zu 250 ml kräftig gerührter und auf 70°C gehaltener 25proz. wäfr. Schwefelsäure und rührte 3 h. Man kühlte auf 5°C und extrahierte mit Ether. Den Etherauszug (enthaltend die sauren und neutralen Produkte) extrahierte man dreimal mit verd. Natronlauge. Den mit Aktivkohle behandelten Alkaliauszug ließ man in überschüssige verd. Schwefelsäure einlaufen, dabei fielen 343 mg (8%) **3a** vom Schmp. 179°C (Zers.) (Lit.<sup>11)</sup> 179–180°C, Zers.) aus.

Der Rückstand der Etherphase wurde an einer 4 cm dicken und 15 cm hohen Kieselgelsäule mit Cyclohexan chromatographiert. Mit 1800 ml (Zone 1) eluierte man 26.075 g (86% zurück) **1a**, Schmp. 89°C. Die Zonen 2 (200 ml Benzol/Cyclohexan 1 : 1) und 3 (500 ml Benzol) gaben nur wenig Rückstand. Mit 1000 ml reinem Ethylacetat (Zone 4) eluierte man 705 mg.

Diese wurden an 4 Platten mit Benzol/Ethylacetat (7 : 2) getrennt. Man erhielt neben vier schwachen (verworfen) drei intensive Zonen und daraus, nach fallender Laufgeschwindigkeit geordnet, durch Kristallisation der Rückstände aus Benzol/Pentan: a) 246 mg (6%) **4a**, Schmp. 195°C (Lit.<sup>11)</sup> 195–196°C); b) 344 mg (8%) **5a**, Schmp. 154°C; c) 62 mg (1.5%) **2a**, Schmp. 172–174°C (Zers.).

Die ursprüngliche schwefelsaure Reaktionslösung neutralisierte man mit überschüss. Natriumcarbonat und erhielt durch Etherextraktion, Chromatographie des Rückstandes an 5 Platten mit Benzol/Ethylacetat (5 : 1), Elution der intensivsten Zone und Kristallisation aus Hexan 796 mg (21%) **28** vom Schmp. 102–103°C.

*Umsetzung von 28 mit Ameisensäure in Benzol*: Eine Mischung von 100 mg (0.40 mmol) **28**, 5 ml Benzol und 1.0 ml Ameisensäure kochte man 5 min im offenen Gefäß und engte i. Vak. zur Trockne ein. Kristallisation aus Benzol/Pentan gab 102 mg (90%) **5a** vom Schmp. 254°C. Das IR-Spektrum ist mit dem einer authent. Probe identisch.

[127/76]