

Indoleninoxide, IV¹⁾

Persäureoxidationen einiger 3,3-Dimethyl-3H-indole²⁾

Dietrich Döpp* und Horst Weiler

Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern, und
Fachgebiet Organische Chemie, Gesamthochschule Duisburg,
Bismarckstraße 81, D-4100 Duisburg 1³⁾

Eingegangen am 20. Februar 1978

Bei der Behandlung der 3H-Indole **6a–h** mit 3-Chlorperbenzoesäure können die primär gebildeten 7,7a-Dihydrooxazirino[*a*]indole **7a–h** nicht gefaßt werden, da sie spontan in 35–85proz. Ausbeute in die Indolinone **4a–h** und die Isocyanate **9a–h** übergehen. Letztere werden entweder als solche oder in Form von Derivaten isoliert bzw. charakterisiert. Dieses Umlagerungsmuster ist für 7a-unsubstituierte, aber 3-substituierte 7,7a-Dihydrooxazirino[*a*]indole typisch. Deuteriummarkierung an C-2 von **6a** verringert den Anteil der durch H-Verschiebung entstehenden Produkte **4a** und **9a** zugunsten des Ringerweiterungsproduktes **11** und beweist, daß das benzyliche H-Atom in **9a** von C-2 des eingesetzten **6a** stammt.

Indolenine Oxides, IV¹⁾

Peracid Oxidations of Some 3,3-Dimethyl-3H-indoles²⁾

On treatment of the 3H-indoles **6a–h** with 3-chloroperbenzoic acid, the primarily formed 7,7a-dihydrooxazirino[*a*]indoles **7a–h** cannot be isolated due to their spontaneous rearrangement into the indolinones **4a–h** and into the isocyanates **9a–h**. The latter may be isolated and characterized as such or by means of derivatives. This rearrangement pattern is typical for 7a-unsubstituted but 3-substituted 7,7a-dihydrooxazirino[*a*]indoles. Deuterium labelling at C-2 of **6a** decreases the amount of **4a** and **9a** while increasing the yield of the ring-enlarged product **11** thus demonstrating the hydrogen atom at C-2 of **6a** as the source of the benzylic hydrogen in **9a**.

Während bei der Photolyse von *N*-Alkylnitronen primär die stabilen isomeren Oxaziridine entstehen⁵⁾, können beim Belichten *N*-arylstituierter Nitronen im allgemeinen keine stabilen Oxaziridine gefaßt werden^{5,6)}. Im Einklang damit werden auch bei der Photolyse von zwei 3,3-Dimethyl-3H-indol-1-oxiden ebenfalls keine stabilen 7,7a-Dihydrooxazirino[*a*]indole erhalten, jedoch lassen die isolierten Photoprodukte sichere Rückschlüsse auf

¹⁾ III. Mitt.: D. Döpp, Chem. Ber. 109, 3849 (1976).

²⁾ Ein Teil der hier mitgeteilten Ergebnisse wurde in vorläufiger Form⁴⁾ veröffentlicht. Auszug aus der Dissertation H. Weiler, Univ. Kaiserslautern 1976.

³⁾ Korrespondenzadresse.

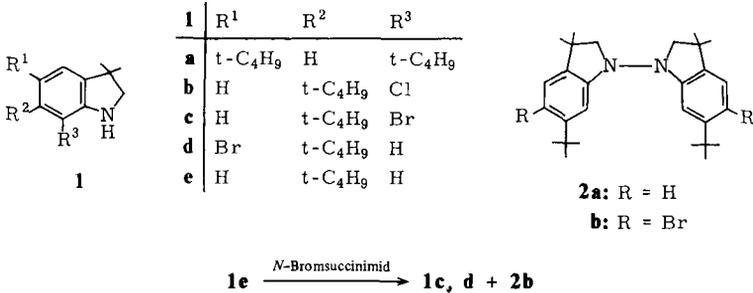
⁴⁾ D. Döpp und H. Weiler, Tetrahedron Lett. 1974, 2445.

⁵⁾ S. dazu G. G. Spence, E. C. Taylor und O. Buchardt, Chem. Rev. 70, 231 (1970).

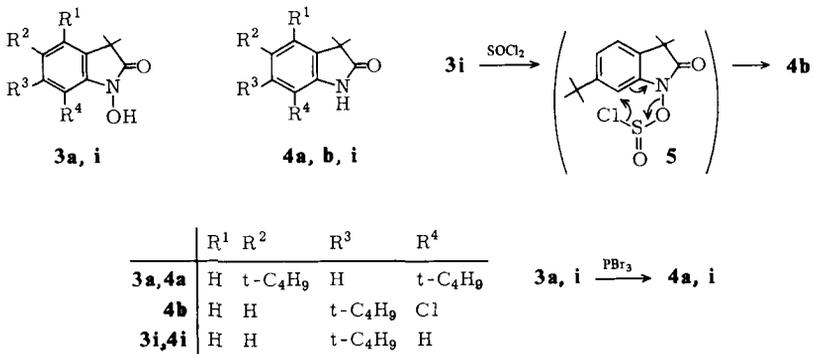
⁶⁾ Zur Instabilität von 2-Aryloxaziridinen s. E. Schmitz, Dreiringe mit zwei Heteroatomen, S. 33 ff., Springer, Berlin 1967.

ihr intermediäres Auftreten zu ¹⁾. Da auch bei der Persäureoxidation von 2,3,3-Trimethylindolenin ⁷⁾ und 5,7-Di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-3*H*-indol (**6a**) ⁴⁾ keine stabilen Oxaziridin-Zwischenprodukte gefaßt werden konnten, sollte die Persäureoxidation einiger weiterer 3,3-Dimethyl-3*H*-indole (**6b–h**) untersucht werden. Diese waren teils aus anderen Untersuchungen vorhanden (**6b, d–h**) oder wurden in Anlehnung an publizierte Verfahren aus vorhandenen Vorstufen dargestellt.

Die Bromierung des Indolins **1e** ¹⁾ mit *N*-Bromsuccinimid ergab neben 2% des Biindolins **2b** die isomeren Bromindoline **1c, d** in mäßiger Ausbeute.



Die cyclische Hydroxamsäure **3i** ⁸⁾ läßt sich mit überschüssigem Thionylchlorid in Benzol in 60proz. Ausbeute in das chlorierte Indolinon **4b** überführen, möglicherweise über eine S_Ni'-Reaktion innerhalb der Zwischenstufe **5**.



Mit Phosphortribromid lassen sich **3a, i** glatt zu **4a, i** entoxygenieren. Lithiumalanat-Reduktion ⁹⁾ von **4a, b, i** liefert die Indoline **1a, b, e**. In Anlehnung an Lit. ⁹⁾ werden **1a–c** mit Kaliumpermanganat zu den 3*H*-Indolen **6a–c** dehydriert, wobei in Kauf genommen werden muß, daß nebenbei die Indolinone **4a–c** entstehen. Auch Dibenzoylperoxid eignet sich als Dehydrierungsmittel für **1a** und **1e**.

An C-7 unsubstituierte 3*H*-Indole (wie z. B. **6d, i, k**) sind nur schwer monomer zu erhalten. 3,3-Dimethyl-3*H*-indol (**6k**) wird als Trimeres beschrieben ^{9,10)}, **6d** läßt sich in brauchbarer

⁷⁾ A. Picot und X. Lusinchi, Tetrahedron Lett. 1973, 903.

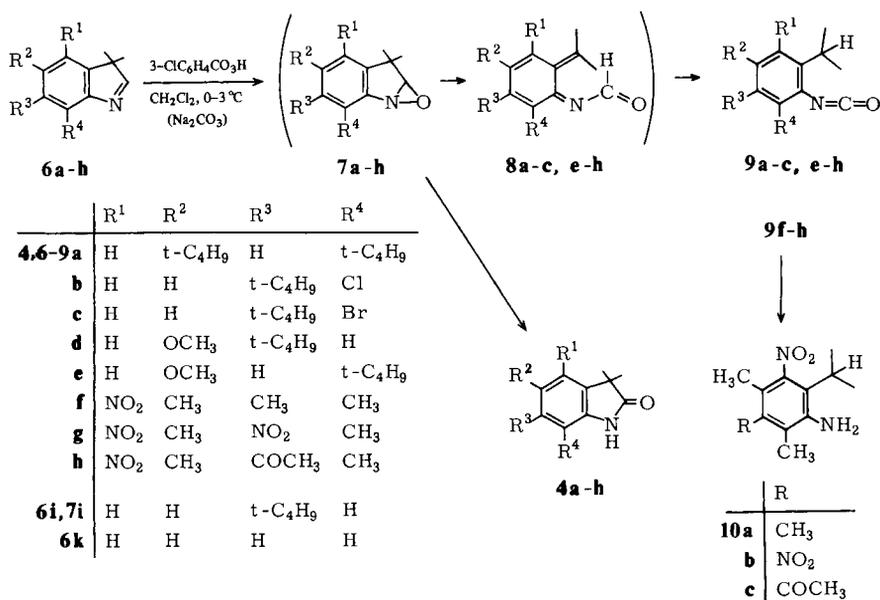
⁸⁾ D. Döpp, Chem. Ber. 104, 1043 (1971).

⁹⁾ K. Takayama, M. Isobe, K. Harano und I. Taguchi, Tetrahedron Lett. 1973, 365.

¹⁰⁾ T. Hoshino, Liebigs Ann. Chem. 500, 35 (1932).

Ausbeute durch Sublimation aus dem bei der Darstellung anfallenden Gemisch des Monomeren und Dimeren (?) abtrennen¹⁾, und **6i** fällt stets trimer an, durch Sublimation an einen gut gekühlten Finger lassen sich jedoch geringe Mengen des Monomeren darstellen. **6i,k** wurden daher in die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche nicht einbezogen.

Die 3*H*-Indole **6a–h** wurden in Methylenchlorid unter Kühlung mit Eis/Wasser in Gegenwart von reichlich festem Natriumcarbonat mit unterschüssiger 3-Chlorperbenzoesäure behandelt. Die Umsetzungen verlaufen momentan. Da eine unmittelbar nach dem Zusammengeben der Komponenten entnommene Probe mit angesäuertem Kaliumiodidlösung keine Iodausscheidung gab, waren also weder freie Persäure noch die 7,7a-Dihydrooxazirino[*a*]indole **7a–h** anwesend. Die chromatographische Aufarbeitung der Ansätze lieferte die in Tab. 1 aufgeführten Produkte.



Tab. 1. Produktverteilung bei der Persäureoxidation der 3*H*-Indole **6a–h** in Dichlormethan bei 0–3°C

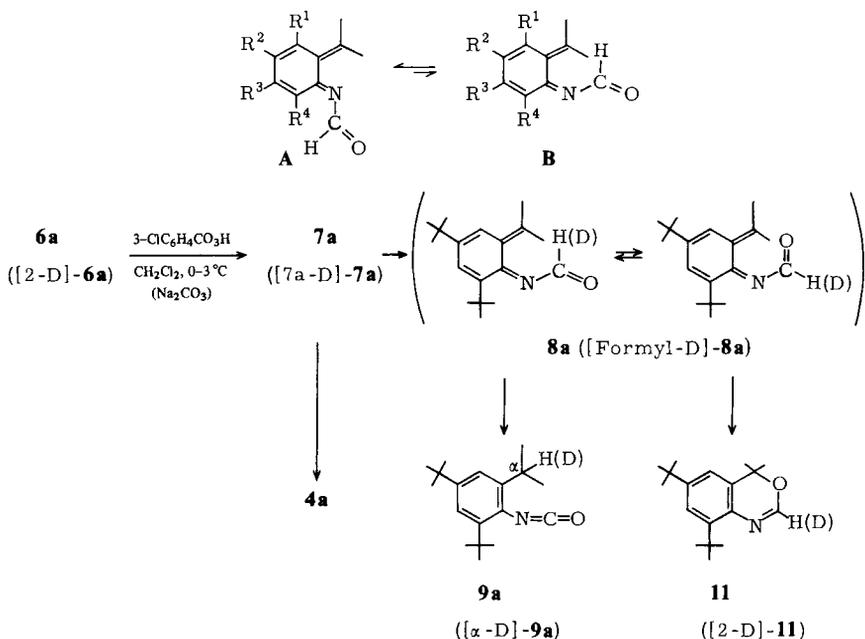
Ausgangs-Material	Produkte und Ausbeuten			
6a	48%	4a	32%	9a ^{a)} 9%
6b	56%	4b	11%	9b
6c	49%	4c	8%	9c
6d	85%	4d	—	
6e	71%	4e	9%	9e
6f	35%	4f	13%	10a
6g	49%	4g	15%	10b
6h	37%	4h	15%	10c

^{a)} Inklusive 7% *N,N'*-Bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-isopropylphenyl)harnstoff.

Bei den Produkten dominiert stets das dem Ausgangsmaterial entsprechende 2-Indolinon (**4a–h**), nur in einem Falle wird die Bildung eines 4*H*-3,1-Benzoxazins beobachtet (**6a** → **4a** + **11**). In $\geq 8–32\%$ Ausbeute entstehen daneben die zu **7a–c,e–h** isomeren Isocyanate **9a–c,e–h**, von denen jedoch nur **9a–c,e** unter den Bedingungen der chromatographischen Trennung hinreichend stabil sind, weswegen statt **9f–h** nur deren Hydrolyseprodukte, nämlich die Amine **10a–c**, isolierbar sind.

In allen Fällen, in denen C-7 des in die Persäure-Oxidation eingesetzten 3*H*-Indols **6** substituiert ist, wurden Isocyanate des Typs **9** oder davon abgeleitete Produkte erhalten, wobei die elektronischen Eigenschaften der Substituenten ohne Einfluß sind. Die Persäure-Oxidation von **6d** ohne Substituenten an C-7 gibt ebensowenig ein Isocyanat wie die Photolyse von 6-*tert*-Butyl-3,3-dimethyl-3*H*-indol-1-oxid¹¹ (wobei es als sicher gelten darf, daß **7i** Primärprodukt ist), und auch bei der Photolyse von *o*-Nitro-*tert*-butylbenzolen mit freier *o*-Stellung^{8, 11} (die ja primär zu photolabilen und oxidationsempfindlichen 3*H*-Indol-1-oxiden und sekundär zu deren Photolyseprodukten führt) wird nie ein von einem 2-Isopropylphenylisocyanat abgeleitetes Produkt gefunden.

Warum die Isocyanat-Bildung eines Substituenten in Position 7 von **6** bedarf, ist noch nicht klar. Wahrscheinlich ist, daß die Isocyanate durch 1,5-H-Verschiebung in der Zwischenstufe **8** unter Aromatisierung entstehen, wobei möglicherweise der Substituent R⁴ die Zwischenstufe **8** in die für die 1,5-H-Verschiebung notwendige Konformation **B** drängt.



Durch Deuterium-Markierung der 2-Position in **6a** läßt sich zeigen, daß der benzyliche Wasserstoff in **9a** nicht aus einer externen Quelle stammt. Bei der Persäure-Oxidation

¹¹ D. Döpp, Chem. Ber. **104**, 1035 (1971).

von [2-D]-**6a** (2.4% D₀, 97.6% D₁) zum labilen [7a-D]-**7a** bleibt bei dem Anteil, der über die *s-trans*-Konformation von [Formyl-D]-**8a** zu [α-D]-**9a** reagiert, die Markierung voll erhalten. Allerdings verringert sich die Ausbeute an den durch H-Wanderung gebildeten Produkten (42% **4a** und 25% [α-D]-**9a**) gegenüber der Persäure-Oxidation von **6a** (48% **4a** und 32% **9a**), demgegenüber steigt die Ausbeute an [2-D]-**11** (16%) gegenüber der an **11** (9%).

Setzt man dagegen eine weniger weitgehend in Position 2 deuterierte Probe von [2-D]-**6a** (51.4% D₀, 48.6% D₁) ein, so wird ein weniger hoch deuteriertes (56.9% D₀, 43.1% D₁) [α-D]-**9a** und ein höher deuteriertes (35.6% D₀, 64.4% D₁) [2-D]-**11** gefunden. Bei durch Deuterierung erschwelter Wasserstoffwanderung weicht also **8a** in die Cyclisierung zu **11** aus.

Durch diese Markierungsversuche wird eine intramolekulare 1,5-H-Verschiebung als Bildungsweise der Isocyanate **9a–h** zwar nahegelegt, jedoch nicht schlüssig bewiesen. Hierzu wären Doppelmärkierungs-Experimente erforderlich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG danken wir für die großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heizmikroskop. – IR-Spektren (Wiedergabe nur auszugsweise): Perkin-Elmer 421 und Beckman IR-20 A. – 60 MHz-¹H-NMR-Spektren: Varian NV 14 mit Tetramethylsilan, δ = 0.0, als innerem Standard. – Massenspektren: Varian MAT 311 (auch für D-Bestimmungen¹²⁾), Wiedergabe nur auszugsweise. – Die präparative Schichtchromatographie (PSC) wurde wie vorher beschrieben¹⁾ ausgeführt. Verwendet wurden 1 mm dicke Kieselgelschichten auf 48 cm × 20 cm-Platten.

5,7-Di-tert-butyl-3,3-dimethyl-2-indolinon (4a): Eine Lösung von 500 mg (1.73 mmol) **5,7-Di-tert-butyl-1-hydroxy-3,3-dimethyl-2-indolinon (3a)**¹³⁾ in 100 ml Benzol versetzte man mit 3 ml Phosphortribromid und kochte 15 min unter Rückfluß. Der ölige Eindampfrückstand wurde mit Eiswasser geschüttelt, mit Natronlauge neutralisiert und dreimal ausgeethert. Kristallisation des Eindampfrückstandes aus Methanol gab 402 mg (85%) vom Schmp. 240–241 °C (Lit.¹³⁾ 240 bis 241 °C). Die Substanz ist laut Schmp. und IR-Spektrum identisch mit der in Lit.^{13,14)} beschriebenen.

6-tert-Butyl-3,3-dimethyl-2-indolinon (4i): Wie vorstehend beschrieben, wurden 3.52 g (15.1 mmol) **6-tert-Butyl-1-hydroxy-3,3-dimethyl-2-indolinon (3i)** in 350 ml Benzol mit 10 g PBr₃ unter Rückfluß gekocht und aufgearbeitet. Man erhielt als Eindampfrückstand des Etherextraktes 2.88 g (88%) vom Schmp. 194.5–195.5 °C (Lit.⁸⁾ 195–196 °C). Die Substanz ist laut IR-Spektrum mit der in Lit.⁸⁾ beschriebenen identisch und wurde ohne weitere Reinigung weiterverwendet.

6-tert-Butyl-7-chlor-3,3-dimethyl-2-indolinon (4b): Eine Lösung von 1.25 g (5.36 mmol) **3i** in 70 ml Benzol wurde mit 0.75 g (6.3 mmol) Thionylchlorid versetzt und 15 min unter Rückfluß gekocht. PSC des Eindampfrückstandes an vier Platten mit Benzol/Ethylacetat (5:1) gab zwei Zonen. Der Rückstand des Eluats der intensiven schneller laufenden Zone gab bei der Kristallisation aus Hexan 806 mg (60%) vom Schmp. 183–184 °C.

¹²⁾ K. Biemann, Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications, S. 204 ff., McGraw Hill, New York 1962.

¹³⁾ D. Döpp und K.-H. Sailer, Chem. Ber. **108**, 301 (1975).

¹⁴⁾ L. R. C. Barclay und I. T. McMaster, Can. J. Chem. **49**, 666 (1971).

IR (KBr): 3140 (breit, NH), 1720 (C=O), 1622, 1463 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.18$ [s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1.38 [s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], AB-Signal ($\delta_A = 6.89$, $\delta_B = 6.64$, $J = 8$ Hz), 8.60 (breit, 1 H, NH). — MS (70 eV): $m/e = 253, 251$ (19%, 51%, M^+), 238, 236 (35%, 100%), 210, 208 (18%, 52%), 41 (25%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ClNO}$ (251.7) Ber. C 66.79 H 7.21 Cl 14.08 N 5.56
Gef. C 66.88 H 7.16 Cl 14.13 N 5.49

Die folgende Zone enthielt 219 mg eines aus zwei Komponenten bestehenden, durch PSC bisher nicht trennbaren Gemisches.

5,7-Di-tert-butyl-3,3-dimethylindolin (1a): Zu einer Mischung von 1.0 g LiAlH_4 in 150 ml trockenem Ether gab man 2.30 g (8.42 mmol) **4a** und kochte 46 h. Das überschüssige Hydrid wurde mit Ethylacetat zerstört, der Ansatz zur Trockne eingeeengt, mit Wasser aufgenommen und ausgeethert. Sublimation des Eindampfrückstandes des Etherauszugs bei 60–80°C i. Vak. gab 1.45 g (67%) vom Schmp. 104.5°C (Lit.¹⁴) 105°C.

5,7-Di-tert-butyl-3,3-dimethyl-[2,2-D₂]indolin ([2-D₂]-1a): Entsprechend behandelte man 2.41 g (8.83 mmol) **4a** mit 1.0 g LiAlD_4 in 165 ml Ether und erhielt 1.41 g (61%) vom Schmp. 104°C (Lit.¹⁴) 105°C. — MS (70 eV): $m/e = 261$ (36%, M^+), 260 (4%), 259 (<1%), 246 (100%), 134 (23%), 57 (26%). — Gemäß einer separaten massenspektrometr. D-Bestimmung¹² bei 23 eV enthielt die Probe 0.8% D₀-, 2.6% D₁- und 96.6% D₂-markiertes **1a**.

6-tert-Butyl-3,3-dimethylindolin (1e): Analog kochte man 1.74 g (8.0 mmol) **4i** mit 1.0 g LiAlH_4 in 150 ml Ether 24 h. Nach der üblichen Aufarbeitung und Sublimation des Eindampfrückstandes bei 60°C i. Vak. erhielt man 1.14 g (70%), Schmp. 82°C (Lit.¹¹) 82–83°C. Das IR-Spektrum stimmt mit dem der in Lit.¹¹ hergestellten Substanz überein.

6-tert-Butyl-7-chlor-3,3-dimethylindolin (1b): Eine Lösung von 950 mg (3.7 mmol) **4b** in 200 ml Ether kochte man 3 h mit 1.0 g LiAlH_4 . PSC des Eindampfrückstandes des nach Zerstörung des überschüssigen Hydrids gewonnenen Etherextraktes an drei Platten mit Hexan und Elution der intensivsten Zone gaben 487 mg öligem Rückstand, aus dem i. Vak. bei 60°C 430 mg (48%) öliges Material an einen Kühlfinger kondensiert und direkt weiterverwendet wurden.

Acetylderivat: 1-Acetyl-6-tert-butyl-7-chlor-3,3-dimethylindolin: Schmp. 152–153°C (aus Hexan). — IR (KBr): 1685, 1676 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.26$ [s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 1.49 [s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 2.26 (s, 3 H, COCH_3), 3.89 (s, 2 H, CH_2), AB-Signal ($\delta_A = 7.34$, $\delta_B = 7.06$, $J_{AB} = 8$ Hz). — MS (70 eV): $m/e = 281, 279$ (7%, 16%, M^+), 239, 237 (19%, 50%), 224, 222 (12%, 35%), 168, 166 (18%, 47%), 57 (100%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ClNO}$ (279.8) Ber. C 68.68 H 7.92 Cl 12.67 N 5.01
Gef. C 68.5 H 7.89 Cl 12.74 N 4.9

Bromierung von 6-tert-Butyl-3,3-dimethylindolin (1e): Eine Lösung von 502 mg (2.46 mmol) **1e** in 25 ml CCl_4 kochte man 4 h mit 490 mg (2.75 mmol) *N*-Bromsuccinimid. Der Eindampfrückstand des Filtrats wurde durch PSC an drei Platten mit Benzol/Ethylacetat (10 : 1) in zwei Zonen aufgetrennt:

5,5'-Dibrom-6,6'-di-tert-butyl-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-biindolin (2b): Die vordere Zone gab 24 mg (2%) vom Schmp. 173°C (Zers., aus Ethylacetat). — IR (KBr): 2967, 2925, 2875, 2860, 1614, 1575, 1492, 1470, 1450, 1405, 1380, 1365, 1345, 1255, 1240, 1180, 1090, 1055, 1040, 980, 872, 760, 740, 685, 640 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35$ [s, 12 H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 1.45 [s, 18 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 3.18 (s, 4 H, CH_2), 6.79 (s, 2 H, Aromaten-H), 7.25 (s, 2 H, Aromaten-H). — MS (70 eV): $m/e = 564, 562, 560$ (4%, 9%, 5%, M^+), 483, 481 (2%, 2%), 283 (39%), 281 (45%), 57 (100%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{N}_2$ (562.2) Ber. C 59.83 H 6.81 Br 28.42 N 4.98
Gef. C 60.12 H 6.85 Br 28.39 N 4.77

Das Material der zweiten (langsamer laufenden) Zone trennte man an einer Platte mit Benzol/Cyclohexan (1 : 1) in zwei Zonen.

7-Brom-6-tert-butyl-3,3-dimethylindolin (1c): Die vordere Zone gab 125 mg (17%) eines Öls, das ohne weitere Reinigung weiterverwendet wurde. Acetylderivat: *1-Acetyl-7-brom-6-tert-butyl-3,3-dimethylindolin*: Schmp. 164–165°C (aus Ethylacetat). – IR (KBr): 1683, 1674 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 [s, 6 H, (CH₃)₂C], 1.53 [s, 9 H, (CH₃)₃C], 2.24 (s, 3 H, COCH₃), 3.89 (s, 2 H, CH₂), AB-Signal (δ_A = 7.19, δ_B = 6.92, J = 8 Hz). – MS (70 eV): m/e = 325, 323 (13%, 14%, M⁺), 283, 281 (34%, 34%), 268, 266 (21%, 23%), 212, 210 (19%, 21%), 131 (29%), 57 (100%).

C₁₆H₂₂BrNO (324.1) Ber. C 59.26 H 6.84 Br 24.65 N 4.33
Gef. C 59.43 H 6.83 Br 24.88 N 4.32

5-Brom-6-tert-butyl-3,3-dimethylindolin (1d): Aus der langsamer laufenden Zone extrahierte man 40 mg (5.5%) Öl. Die Behandlung mit Acetanhydrid in der Hitze gab ein Produkt vom Schmp. 153–154°C, bei dem es sich wahrscheinlich um *7-Acetyl-5-brom-6-tert-butyl-3,3-dimethylindolin* handelt. – IR (KBr): 3400 (breit, NH), 1663 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32 [s, 6 H, (CH₃)₂C], 1.50 [s, 9 H, (CH₃)₃C], 2.21 (s, 3 H, COCH₃), 3.78 (s, 2 H, CH₂), 7.31 (1 H, Aromaten-H), 8.44 (breit, 1 H, NH). – MS (70 eV): m/e = 325, 323 (je 43%, M⁺).

C₁₆H₂₂BrNO (324.1) Ber. C 59.26 H 6.84 Br 24.65 N 4.32
Gef. C 59.32 H 6.84 Br 24.80 N 4.05

Die Dehydrierung von 51 mg (0.18 mmol) **1d** mit KMnO₄ in Aceton wie unten beschrieben gab kein **6d**, sondern lediglich 27 mg (53%) **2b**, Schmp. 173–174°C, identifiziert durch sein IR-Spektrum.

Dehydrierungen der Indoline 1a–c, e mit 2proz. acetonischer Kaliumpermanganatlösung: Lösungen der Indoline **1a–c, e** in von KMnO₄ destilliertem Aceton wurden unter Rühren bei Raumtemp. mit 2proz. acetonischer KMnO₄-Lösung versetzt, bis die rotviolette Farbe bestehen blieb. Der Eindampfrückstand des Filtrats wurde wie im einzelnen weiter unten angegeben aufgearbeitet.

5,7-Di-tert-butyl-3,3-dimethyl-3H-indol (6a): Die Dehydrierung von 1.00 g (3.89 mmol) **1a** in 80 ml Aceton gab (nach Sublimation des Eindampfrückstandes bei 60–70°C i. Vak.) 591 mg (59%) vom Schmp. 131°C (Lit.¹³⁾ 131–132°C). Das IR-Spektrum stimmt überein mit dem von authentischem¹³⁾ Material.

5,7-Di-tert-butyl-3,3-dimethyl-[2-D]-3H-indol ([2-D]-6a): Aus 1.15 g (4.44 mmol) [2,2-D₂]-**1a** in 90 ml Aceton erhielt man nach Kristallisation des Eindampfrückstandes aus Methanol 740 mg (65%) vom Schmp. 130.5°C (Lit.¹³⁾ 131–132°C). – IR (KBr): 2265 cm⁻¹ (C–D). – MS (70 eV): m/e = 258 (62%, M⁺), 243 (100%), 216 (31%), 201 (29%), 187 (85%), 172 (16%), 159 (30%), 146 (18%), 100 (20%), 57 (36%). – Deuterierungsgrad (massenspektrometrisch¹²⁾, 25 eV): 2.4% D₀, 97.6% D₁.

6-tert-Butyl-7-chlor-3,3-dimethyl-3H-indol (6b): Der nach der Dehydrierung von 521 mg (2.19 mmol) **1b** in 100 ml Aceton anfallende Eindampfrückstand wurde durch PSC an drei Platten mit Chloroform in zwei Zonen aufgetrennt. Die langsamer laufende Zone gab 36 mg (7%) **4b**, Schmp. 182–183.5°C. Das Material der schneller laufenden Zone gab bei der Sublimation i. Vak. 393 mg (76%) vom Schmp. 90–92°C. – IR (KBr): Intensive Banden bei 2965, 1463 und 930 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.31 [s, 6 H, (CH₃)₂C], 1.50 [s, 9 H, (CH₃)₃C], AB-Signal (δ_A = 7.31, δ_B = 7.09, J = 8 Hz), 8.03 (s, 1 H). – MS (70 eV): m/e = 237, 235 (13%, 35%, M⁺), 222, 220 (39%, 100%), 194, 192 (14%, 42%), 185 (67%).

C₁₄H₁₈ClN (235.8) Ber. C 71.32 H 7.70 Cl 15.04 N 5.94
Gef. C 71.10 H 7.72 Cl 14.90 N 6.00

7-Brom-6-tert-butyl-3,3-dimethyl-3H-indol (6c): 125 mg (0.44 mmol) **1c** in 20 ml Aceton behandelte man wie oben beschrieben, PSC des Eindampfrückstandes an einer Platte mit Chloroform gab zwei Zonen. Aus der schneller wandernden Zone isolierte man durch Extraktion und Sublimation i. Vak. 60 mg (48%) vom Schmp. 98–99°C. – IR (KBr): 2960, 2920, 2860, 1560, 1485, 1467, 1448, 1435, 1400, 1364, 1270, 1258, 1090, 955, 930, 830, 818, 672 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.34 [s, 6 H, (CH₃)₂C], 1.56 [s, 9 H, (CH₃)₃C], AB-Signal (δ_A = 7.35, δ_B = 7.16, J = 8 Hz), 8.06 (s, 1 H). – MS (70 eV): m/e = 281, 279 (je 19%, M⁺), 266, 264 (je 35%), 238, 236 (je 10%), 185 (100%).

C₁₄H₁₈BrN (280.2) Ber. C 60.01 H 6.47 Br 28.51 N 5.00
Gef. C 59.92 H 6.45 Br 28.74 N 4.88

7-Brom-6-tert-butyl-3,3-dimethyl-2-indolinon (4c): Kristallisation des Eindampfrückstandes der langsamer wandernden Zone aus Hexan gab 29 mg (10%) vom Schmp. 187–188°C. – IR (KBr): 3125 (breit, NH), 1714 (C=O), 1615, 1447 cm⁻¹. (CHCl₃, 0.1 mm): 3420 (NH), 1720 (C=O) cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.17 [s, 6 H, (CH₃)₂C], 1.41 [s, 9 H, (CH₃)₃C], AB-Signal (δ_A = 6.94, δ_B = 6.66, J = 8 Hz), 8.68 (breit, 1 H, NH). – MS (70 eV): 297, 295 (71%, 73%, M⁺), 282, 280 (100%, 96%), 254, 252 (59%, 61%), 201 (91%), 186 (46%), 41 (29%).

C₁₄H₁₈BrNO (296.2) Ber. C 56.75 H 6.13 Br 26.98 N 4.88
Gef. C 56.85 H 6.06 Br 27.34 N 5.00

6,6'-Di-tert-butyl-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-biindolin (**2a**)

a) 105 mg (0.52 mmol) **1e**¹⁾ in 30 ml Aceton wurden dehydriert wie oben beschrieben. Der Rückstand gab bei der Kristallisation aus Ethylacetat 56 mg (54%) vom Schmp. 177.5–178.5°C.

b) Zu einer Suspension von 150 mg (0.74 mmol) **1e**¹⁾ in einer Lösung von 256 mg Silbernitrat in 5 ml Wasser (mit 10% Ethanol) tropfte man unter Rühren bei Raumtemp. 5 ml 1 N NaOH, rührte 2 h und etherte das Filtrat aus. Man erhielt 78 mg (52%) vom Schmp. 177–178°C (aus Ethylacetat).

IR (KBr, intensive Banden kursiv): 2962, 2925, 2860, 1614, 1588, 1494, 1465, 1435, 1365, 1325, 1920, 1255, 1195, 1155, 1110, 1080, 1040, 910, 870, 818, 670, 660 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.26 [s, 18 H, 2 (CH₃)₃C], 1.35 [s, 12 H, 2 (CH₃)₂C], 3.24 (s, 4 H, 2 CH₂), 6.67–7.14 (m, 6 H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 404 (56%, M⁺), 203 (100%), 188 (57%), 146 (44%), 132 (58%), 57 (61%).

C₂₈H₄₀N₂ (404.6) Ber. C 83.11 H 9.96 N 6.92 Gef. C 82.90 H 9.86 N 6.86

Dehydrierungen mit Dibenzoylperoxid

Dehydrierung von 1a: Eine Lösung von 160 mg (0.62 mmol) **1a**, 200 mg (0.76 mmol, mit 20% Wasser) Dibenzoylperoxid in 30 ml Dichlormethan wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. PSC (1 Platte, Benzol) gab als schnell laufende Zone 103 mg (65%) **6a**, Schmp. 130–131°C (Lit.¹³⁾ 131–132°C). Die langsamer laufende Zone enthielt 36 mg (21%) **4a**, Schmp. 240–241°C (Lit.¹³⁾ 240–241°C).

Dehydrierung von 1e: Zu einer gerührten Mischung von 174 mg (0.86 mmol) **1e**, 1 g wasserfreiem Na₂CO₃ und 25 ml CH₂Cl₂ gab man eine Lösung von 30.3 mg (mit 20% Wasser, 1.1 mmol) Dibenzoylperoxid in 10 ml CH₂Cl₂, rührte bei Raumtemp. 3 h und chromatographierte den Eindampfrückstand des Filtrats an zwei Platten mit Benzol. Die am schnellsten laufende Zone (Zone 1) enthielt 11 mg Ausgangsmaterial **1e**.

6-tert-Butyl-3,3-dimethyl-3H-indol (6i): Zone 2 gab 84 mg (49%) Eindampfrückstand, bei dem es sich nach den spektroskopischen Daten um ein Gemisch der Oligomeren (C₁₄H₁₉N)_n handeln mußte. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.92, 1.23, 1.31, 1.35, 1.63 [zusammen für (15 H)_n], 4.3–5.0 [(1 H)_n], 4.9–6.1 [(3 H)_n]. – MS (70 eV): m/e = 402 (10%), 201 (37%), 186 (100%), 171 (22%), 145 (28%),

57 (28%), 43 (60%). — Durch Sublimation bei 110°C und 1 Torr ließen sich daraus nur 16 mg (9%) des Monomeren gewinnen. — IR (KBr, intensive Banden kursiv): 2964, 2879, 1624, 1589, 1559, 1492, 1465, 1371, 1314, 1115, 925, 908, 883, 845, 674 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.33$, 1.35 (15 H), 7.26 (2 H, Aromaten-H), 7.67 (m, 1 H, Aromaten-H), 7.98 (s, 1 H, $-\text{CH}=\text{N}-$). — MS (70 eV): $m/e = 201$ (27%, M^+), 186 (100%), 171 (26%), 145 (33%), 43 (36%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$ (201.3) Ber. C 83.53 H 9.51 N 6.96 Gef. C 83.80 H 9.48 N 7.03

5-Benzoyloxy-6-tert-butyl-3,3-dimethylindolin: Sublimation des Eindampfrückstandes der dritten Zone i. Vak. gab 14 mg (5%) vom Schmp. 137–138°C. — IR (KBr): 3400 (NH), 1734 ($\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.31$ [s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 1.35 [s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], 3.23 (breit, 1 H, NH), 3.33 (s, 2 H, CH_2), 6.86 (mc, 2 H, Aromaten-H), 7.3–8.4 (m, 5H, Benzoyl-H). — MS (70 eV): $m/e = 323$ (23%, M^+), 218 (22%, M – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$), 162 (11%), 118 (22%), 105 (100%), 77 (20%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ (323.4) Ber. C 77.98 H 7.79 N 4.33 Gef. C 78.10 H 7.83 N 4.50

Kristallisation des Materials der langsamsten Zone aus Hexan gab 12 mg (5%) vom Schmp. 168–170°C, vermutlich *7-Benzoyloxy-6-tert-butyl-3,3-dimethyl-3H-indol*: IR (KBr): 1749 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.38$ [s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 1.44 [s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$], AB-Signal ($\delta_A = 7.36$, $\delta_B = 7.16$, $J = 8$ Hz), 7.94 (s, 1 H, $-\text{CH}=\text{N}-$), 7.45–7.70 und 8.1–8.50 (2 m, 5 H, Benzoyl-H). — MS (70 eV): $m/e = 321$ (7%, M^+), 306 (6%), 105 (100%), 77 (26%). — $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}$ (321.4).

Persäure-Oxidation der 3H-Indole 6a–h (Tab. 2): Lösungen von **6a–h** in CH_2Cl_2 wurden bei 0°C mit festem Na_2CO_3 und langsam mit einem Unterschub von 85proz. 3-Chlorperbenzoesäure in 5–10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Der Eindampfrückstand des Filtrats wurde jeweils durch PSC mit (sofern nichts anderes angegeben ist) Benzol/Ethylacetat (10:1) getrennt. Bei den Ansätzen 1–3 wurde die jeweils erste (am schnellsten laufende) Zone durch erneute PSC an einer Platte mit Benzol/Cyclohexan in die mit a) und b) bezeichneten Zonen aufgetrennt. Tab. 2 gibt die in den

Tab. 2. Reaktionsansätze der Oxidation der 3H-Indole **6a–h** mit 3-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan

Ansatz Nr.	Einwaage 6 [mg (mmol)]	ml CH_2Cl_2	mg Na_2CO_3	Einwaage 3-ClC ₆ H ₄ CO ₃ H [mg (mmol) ^{a)}	Zahl der PSC-Platten
1	6a : 214 (0.83)	25	800	139 (0.76)	2
2	[2-D]- 6a ^{b)} : 216 (0.83)	25	800	139 (0.76)	2
3	[2-D]- 6a ^{c)} : 229 (0.89)	25	800	142 (0.77)	2
4	6b : 180 (0.76)	90	500	110 (0.60)	2 ^{d)}
5	6c : 280 (1.00)	50	750	150 (0.82)	2
6	6d ^{e)} : 108 (0.47)	25	500	68 (0.37)	1
7	6e ^{e)} : 620 (2.68)	40	800	389 (2.11)	4
8	6f ^{f)} : 102 (0.44)	25	500	64 (0.34)	1
9	6g ^{f)} : 73 (0.28)	25	200	41 (0.30)	1
10	6h ^{f)} : 61 (0.23)	15	100	29 (0.24)	1 ^{g)}

^{a)} Der 15proz. Anteil 3-ClC₆H₄CO₂H ist rechnerisch berücksichtigt.

^{b)} 2.4% D₀, 97.6% D₁.

^{c)} 51.4% D₀, 48.6% D₁.

^{d)} Laufmittel Chloroform.

^{e)} Hergestellt nach Lit.¹⁾.

^{f)} Hergestellt nach Lit.¹⁵⁾.

^{g)} Laufmittel Benzol/Ethylacetat (3:1).

¹⁵⁾ D. Döpp und K.-H. Sailer, Chem. Ber. **108**, 3483 (1975).

einzelnen Ansätzen aufgewendeten Mengen an, im Anschluß daran werden für jeden Ansatz die gefundenen Produkte, nach fallender Laufgeschwindigkeit in der PSC geordnet, aufgeführt.

Ansatz 1

- a) 44 mg (25%) *2,4-Di-tert-butyl-6-isopropylphenylisocyanat* (**9a**), Schmp. 57–59 °C (Lit.¹⁾ 61–62 °C).
 b) 15 mg (9%) *6,8-Di-tert-butyl-4,4-dimethyl-4H-3,1-benzoxazin* (**11**), Schmp. 73.5–75 °C (Lit.¹³) 74–75 °C).
 c) 47 mg (0.18 mmol) Ausgangsmaterial **6a**, Schmp. 130–131 °C (Lit.¹³) 131–132 °C).
 d) 12 mg (7%) *N,N'-Bis(2,4-di-tert-butyl-6-isopropylphenyl)harnstoff*, Schmp. 313–314 °C (Lit.¹⁾ 315 °C).
 e) 85 mg (48%) **4a**, Schmp. 238–240 °C (Lit.¹³) 240–241 °C). Alle Substanzen sind laut IR-Spektrum jeweils identisch mit den in Lit.¹⁾ bzw. Lit.¹³⁾ beschriebenen.

Ansatz 2

- a) 51 mg (25%) [α -D]-**9a**, Schmp. 57–60 °C (Lit.¹⁾ 61–62 °C), 2.4% D₀, 97.6% D₁.
 b) 33 mg (16%) [2-D]-**11**, Schmp. 73–74.5 °C (Lit.¹³) 74–75 °C), 2.4% D₀, 97.6% D₁.
 c) 2 mg Ausgangsmaterial [2-D]-**6a**, identifiziert durch sein IR-Spektrum.
 d) 86 mg (42%) **4a**, Schmp. 237–239 °C (Lit.¹³) 240–241 °C). Die D-Markierung des Ausgangsmaterials [2-D]-**6a** wird bei der Reaktion an den Stickstoff verschoben und geht durch Austausch mit der Luftfeuchtigkeit verloren.

Ansatz 3

- a) 41 mg (19%) [α -D]-**9a**, Schmp. 57–59 °C (Lit.¹⁾ 61–62 °C), 56.9% D₀, 43.1% D₁.
 b) 28 mg (13%) [2-D]-**11**, Schmp. 74 °C (Lit.¹³) 74–75 °C), 35.6% D₀, 64.4% D₁.
 c) 18 mg (0.07 mmol) Ausgangsmaterial [2-D]-**6a**, Schmp. 131 °C (Lit.¹³) 131–132 °C).
 d) 94 mg (44%) **4a**, Schmp. 238–240 °C (Lit.¹³) 240–241 °C).

Ansatz 4

- a) 19 mg (11%) öliges *3-tert-Butyl-2-chlor-6-isopropylphenylisocyanat* (**9b**). – IR (CCl₄): 2268 cm⁻¹ (N=C=O).

N,N'-Bis(3-tert-butyl-2-chlor-6-isopropylphenyl)harnstoff: Man behandelte das angefallene **9b** 30 min mit wassergesättigtem Ether und kristallisierte den Rückstand aus Hexan: 12 mg (63%), Schmp. 263.5–265 °C. – IR (KBr): 3308 (breit, NH), 1642 (C=O), 1545 cm⁻¹. – MS (70 eV): 443, 441 (21%, 47%, M – Cl), 253, 251 (12%, 21%), 238, 236 (24%, 62%), 227, 225 (15%, 32%), 212 (35%), 210 (100%), 208 (59%).

C₂₇H₃₈Cl₂N₂O (477.5) Ber. C 67.91 H 8.02 Cl 14.85 N 5.87

Gef. C 67.76 H 8.13 Cl 14.74 N 5.70

- b) 13 mg (7%) Ausgangsmaterial **6b**, Schmp. 90–92 °C.
 c) 97 mg (56%) **4b**, Schmp. 183–184 °C.

Ansatz 5

- a) 23 mg (8%) öliges *2-Brom-3-tert-butyl-6-isopropylphenylisocyanat* (**9c**). – IR (CCl₄): 2265 cm⁻¹ (N=C=O).

N,N'-Bis(2-brom-3-tert-butyl-6-isopropylphenyl)harnstoff: Man rührte das angefallene **9c** 30 min mit 10 ml wassergesättigtem Ether und kristallisierte den Rückstand aus Ethylacetat: 18 mg (82%), Schmp. 259–260 °C. – IR (KBr): 3300 (breit, NH), 1653 (C=O), 1565 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 487, 485 (24%, 21%, M – Br).

C₂₇H₃₈Br₂N₂O (566.5) Ber. C 57.25 H 6.76 Br 28.22 N 4.94

Gef. C 57.27 H 6.51 Br 28.22 N 4.85

- b) 27 mg (10%) öliges Ausgangsmaterial **6c**, identifiziert durch sein IR-Spektrum.
 c) 129 mg (49%) **4c**, Schmp. 187–188°C.

Ansatz 6

a) 14 mg (13%) Ausgangsmaterial 6-*tert*-Butyl-5-methoxy-3,3-dimethyl-3*H*-indol¹⁾ (**6d**), Schmp. 113°C (Lit.¹⁾ 113°C).

b) Kristallisation des Eindampfrückstands aus Hexan gab 85 mg (85%) 6-*tert*-Butyl-5-methoxy-3,3-dimethyl-2-indolinon (**4d**), Schmp. 169–171°C. – IR (KBr): 3160 (breit, NH), 1710 (C=O) cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.34$ [s, 9 H, (CH₃)₃C], 1.40 [s, 6 H, (CH₃)₂C], 3.84 (s, 3 H, OCH₃), 6.74 (s, 1 H, Aromaten-H), 6.88 (s, 1 H, Aromaten-H), 8.56 (breit, 1 H, NH). – MS (70 eV): $m/e = 247$ (68%, M⁺), 232 (100%), 217 (38%), 204 (15%), 202 (12%).

C₁₅H₂₁NO₂ (247.3) Ber. C 72.84 H 8.56 N 5.66 Gef. C 73.04 H 8.55 N 5.39

Ansatz 7

a) 56 mg (9%) öliges 2-*tert*-Butyl-6-isopropyl-4-methoxyphenylisocyanat (**9e**). – IR (CHCl₃): 2304 cm^{-1} (N=C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.27$ [d, $J = 6.7$ Hz, 6 H, (CH₃)₂CH], 1.41 [s, 9 H, (CH₃)₃C], 3.14 [sept, $J = 6.7$ Hz, 1 H, (CH₃)₂CH], 3.78 (s, 3 H, OCH₃), AB-Signal ($\delta_A = 6.80$, $\delta_B = 6.69$, $J = 3$ Hz, Aromaten-H).

N-(2-*tert*-Butyl-6-isopropyl-4-methoxyphenyl)harnstoff: Man rührte das gesamte angefallene **9e** 15 min mit 5 ml Ether und 1 ml 25proz. NH₃-Lösung und kristallisierte den Eindampfrückstand aus Ethanol: 53 mg (89%), Schmp. 228–229°C. – IR (KBr): NH-Absorptionen bei 3522, 3496, 3488, 3320, 3150 (breit), 1685 (C=O), 1600 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.12$ und 1.26 [2 d, $J = 7$ Hz, zusammen für 6 H, (CH₃)₂CH], 3.29 [sept, $J = 7$ Hz, 1 H, (CH₃)₂CH], 3.79 (s, 3 H, OCH₃), 4.40 (breit, 2 H, NH₂), 5.96 (breit, 1 H, NH), AB-Signal ($\delta_A = 6.84$, $\delta_B = 6.73$, $J = 3$ Hz, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 264$ (34%, M⁺), 247 (100%), 232 (46%), 221 (20%), 207 (30%), 206 (75%), 204 (48%).

C₁₅H₂₄N₂O₂ (264.4) Ber. C 68.15 H 9.15 N 10.60 Gef. C 67.96 H 8.99 N 10.46

b) 42 mg (0.18 mmol) öliges Ausgangsmaterial 7-*tert*-Butyl-5-methoxy-3,3-dimethyl-3*H*-indol¹⁾ (**6e**) (Lit.¹⁾ Schmp. 32–34°C), identifiziert durch sein IR-Spektrum (als Film aufgenommen).

c) 437 mg (71%) 7-*tert*-Butyl-5-methoxy-3,3-dimethyl-2-indolinon (**4e**) durch Kristallisation des Rückstands aus Hexan, Schmp. 163°C. – IR (KBr): 3200 (NH), 1702 cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.30$ [s, 6 H, (CH₃)₂C], 1.40 [s, 9 H, (CH₃)₃C], 3.46 (s, 3 H, OCH₃), AM-Signal ($\delta_A = 6.89$, $\delta_M = 6.62$, $J = 2.5$ Hz, Aromaten-H), 10.28 (breit, 1 H, NH). – MS (70 eV): $m/e = 247$ (94%, M⁺), 232 (70%), 204 (100%).

C₁₅H₂₁NO₂ (247.3) Ber. C 72.84 H 8.56 N 5.66 Gef. C 72.73 H 8.58 N 5.83

Ansatz 8

a) 12 mg (13%) 2-Isopropyl-4,5,6-trimethyl-3-nitroanilin (**10a**), gelbe Kristalle, Schmp. 140 bis 142°C, durch Sublimation i. Vak. – IR (KBr): 3510 und 3420 (NH₂), 1530 und 1385 cm^{-1} (NO₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.34$ [d, $J = 7$ Hz, 6 H, (CH₃)₂CH], 2.05 (s, 3 H, CH₃), 2.11 (s, 3 H, CH₃), 2.19 (s, 3 H, CH₃), 2.92 [sept, $J = 7$ Hz, 1 H, (CH₃)₂CH], 3.78 (breit, 2 H, NH₂). – MS (70 eV): $m/e = 222$ (100%, M⁺), 207 (30%), 205 (23%).

C₁₂H₁₈N₂O₂ (222.3) Ber. C 64.84 H 8.16 N 12.60 Gef. C 64.55 H 8.13 N 12.41

b) 5 mg Ausgangsmaterial 3,3,5,6,7-Pentamethyl-4-nitro-3*H*-indol¹⁵⁾ (**6f**), Schmp. 168°C (Lit.¹⁵⁾ 168°C).

c) 56 mg (35%) 3,3,5,6,7-Pentamethyl-4-nitro-2-indolinon (**4f**), Schmp. 273°C (aus Benzol/Hexan). – IR (KBr): 3180 (breit, NH), 1728 und 1710 (C=O), 1535 und 1370 cm^{-1} (NO₂). –

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.42$ [s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 2.16 (s, 3 H, CH_3), 2.24 und 2.28 (6 H, 2 CH_3), 9.44 (breit, 1 H, NH). — MS (70 eV): $m/e = 248$ (100%, M^+), 233 (16%), 231 (61%), 203 (31%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (248.3) Ber. C 62.89 H 6.50 N 11.28 Gef. C 62.76 H 6.47 N 10.99

Ansatz 9

a) 10 mg (15%) 2-Isopropyl-4,6-dimethyl-3,5-dinitroanilin (**10b**), gelbe Kristalle, Schmp. 124 °C, durch Sublimation des Rückstandes i. Vak. — IR (KBr): 3520 und 3416 (NH_2), 1632 (NH_2 -Def.), 1535 und 1370 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.38$ [d, $J = 7$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 2.04 und 2.07 (6 H, 2 CH_3), 2.97 [sept, $J = 7$ Hz, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 4.08 (breit, 2 H, NH_2). — MS (70 eV): $m/e = 253$ (100%, M^+), 238 (19%), 236 (35%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$ (253.3) Ber. C 52.17 H 5.97 N 16.60 Gef. C 52.44 H 6.03 N 17.00

b) 5 mg Ausgangsmaterial 3,3,5,7-Tetramethyl-4,6-dinitro-3H-indol¹⁵⁾ (**6g**), Schmp. 144 °C (Lit.¹⁵⁾ 144 °C).

c) 36 mg (49%) 3,3,5,7-Tetramethyl-4,6-dinitro-2-indolinon (**4g**), Schmp. 279 °C (Zers., aus Hexan). — IR (KBr): 3200 und 3100 (breit, NH), 1725 (C=O), 1540 und 1355 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.44$ [s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 2.18 (s, 3 H, CH_3), 2.28 (s, 3 H, CH_3), 9.94 (breit, NH). — MS (70 eV): $m/e = 279$ (94%, M^+), 264 (8%), 262 (100%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$ (279.3) Ber. C 51.61 H 4.69 N 15.05 Gef. C 51.90 H 4.61 N 15.50

Ansatz 10

a) 8 mg (15%) 3-Amino-4-isopropyl-2,6-dimethyl-5-nitroacetophenon (**10c**), gelbe Kristalle, Schmp. 132 °C, durch Sublimation des Eindampfrückstands i. Vak. bei 90 °C. — IR (KBr): 3510 und 3415 (NH_2), 1705 (C=O), 1640 (NH_2 -Def.), 1535 und 1385 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35$ [d, $J = 6.8$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 1.98 (s, 3 H, CH_3), 2.02 (s, 3 H, CH_3), 2.43 (s, 3 H, COCH_3), 2.94 [sept, $J = 6.8$ Hz, 1 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$], 3.87 (breit, 2 H, NH_2). — MS (70 eV): $m/e = 250$ (48%, M^+), 235 (13%), 233 (17%), 149 (100%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (250.3) Ber. C 62.38 H 7.25 N 11.19 Gef. C 62.3 H 7.27 N 11.0

b) 7 mg Ausgangsmaterial 6-Acetyl-3,3,5,7-tetramethyl-4-nitro-3H-indol¹⁵⁾ (**6h**), Schmp. 60 bis 61 °C (Lit.¹⁵⁾ 62 °C), das IR-Spektrum stimmt überein mit dem der in Lit.¹⁵⁾ beschriebenen Substanz.

c) 21 mg (37%) 6-Acetyl-3,3,5,7-tetramethyl-4-nitro-2-indolinon (**4h**), Schmp. 249–250 °C (aus Ethylacetat). — IR (KBr): 3200 (NH), 1715 (Fünfring-C=O), 1703 cm^{-1} (Acetyl-C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.42$ [s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 2.12 (s, 3 H, CH_3), 2.24 (s, 3 H, CH_3), 2.50 (s, 3 H, CH_3), 9.72 (breit, 1 H, NH). — MS (70 eV): $m/e = 276$ (87%, M^+), 261 (53%), 259 (47%), 43 (100%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (276.3) Ber. C 60.86 H 5.84 N 10.14 Gef. C 61.10 H 5.88 N 10.10

d) 8 mg Kristalle, Schmp. 147–149 °C (Zers.), die nicht identifiziert wurden.