

locker gebunden; der oberste besetzte Eigenwert ist um $0,864 \beta$ -Einheiten vom zweitobersten entfernt. Beim Azepin ist die Situation noch krasser, die beiden obersten Elektronen kommen auf den Eigenwert $E = \alpha - 0,182 \beta$ zu liegen, dessen Energie um $1,430 \beta$ höher liegt als diejenige des zweitobersten Eigenwertes. In Anbetracht dieser sehr ungünstigen Energieeigenwertverteilung scheint es durchaus verständlich, dass Versuche zur Darstellung des 2,3-Benzazepins bis jetzt gescheitert sind, und es erscheint fraglich, ob es sich bei diesem, und insbesondere beim Azepin, um eine stabile Verbindung handelt.

Herrn Prof. Dr. E. HEILBRONNER (ETH, Zürich) danke ich für anregende Diskussionen, den Herren Dr. W. SCHINDLER und Dr. H. SCHRÖTER für die Überlassung der Substanzen.

SUMMARY

Characteristic HMO-data have been calculated for iminostilbene, 2,3-benzazepine and azepine. The data indicate strong localization of the benzene rings and/or double bonds. There seems to be little tendency for delocalization in the seven-membered ring of these systems.

Analytische Abteilung, J. R. GEIGY AG., Basel

236. Photoreaktionen von Methanol mit N-Heterocyclen

I. Mitteilung

von P. Cerutti und H. Schmid

(17. VIII. 62)

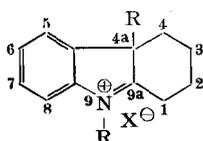
Ausgehend von Lichtreaktionen, die im Zusammenhang mit Strukturaufklärungen und Korrelationsreaktionen in der Reihe der sich vom Indol ableitenden Curare-Alkaloide beobachtet wurden¹⁾, haben wir uns zum Ziel gesetzt, das photochemische Verhalten einfacher Indolderivate zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit werden Photoreaktionen von Indolenin- und Indoleninium-Derivaten sowie von Indolinen mit Methanol behandelt.

Bestrahlt man 9,4a-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazoleninium-jodid (I) in 1:1 Methanol-Aceton ($c = 0,5 \cdot 10^{-2} M$) in einer Quarzapparatur²⁾ bei Zimmertemperatur in Stickstoffatmosphäre mit einem Hg-Niederdruckstrahler, so lässt sich nach chromatographischer Reinigung in 38,5-proz. Ausbeute das ölige 9,4a-Dimethyl-9a-hydroxymethyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (IV) mit roter Cer(IV)-sulfat-Reaktion neben einer kleinen Menge von 9,4a-Dimethyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydrocarbazol (VII) mit oranger Cer(IV)-sulfat-Reaktion isolieren. Die Struktur des Photoproduktes mit roter Cer(IV)-sulfat-Reaktion ergibt sich aus folgenden Beobachtungen: Die Analyse entspricht der Summenformel $C_{16}H_{21}ON$, das UV.-Spek-

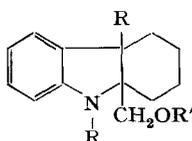
¹⁾ Vgl. die Zusammenfassung von K. BERNAUER, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe 17, 184 (1959), und von A. R. BATTERSBY & H. F. HODSON, Quarterly Rev. 14, 77 (1960).

²⁾ Siehe experimentellen Teil.

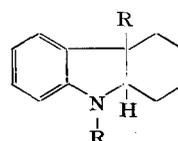
trum³⁾ zeigt die Anwesenheit eines Indolinchromophors an, und im IR.-Spektrum⁴⁾ findet sich eine Hydroxylbande bei 3450 cm^{-1} . Mit Pyridin-Essigsäureanhydrid entstand ein öliges Acetat $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ (V) mit IR.-Banden bei 1746 cm^{-1} ($-\text{OCOCH}_3$) und 1616 cm^{-1} (Indolin) und einer blutroten Cer (IV)-sulfat-Reaktion.



I: R = CH_3 ; X = J
 II: R = CH_3 ; X = Cl
 III: R = C_2H_5 ; X = Cl



IV: R = CH_3 ; R' = H
 V: R = CH_3 ; R' = COCH_3
 VI: R = C_2H_5 ; R' = H



VII: R = CH_3
 VIII: R = C_2H_5

Das 60-MHz-Kernresonanzspektrum des Photoproduktes IV in CCl_4 zeigt ein breites Aromatenmultipllett (4 Protonen), ein bei $6,38\ \tau$ zentriertes Quartett (2 H; $J = 12\text{ Hz}$), der beiden nicht äquivalenten Methylenprotonen neben Sauerstoff. Die Singlette der N- CH_3 - und C- CH_3 -Gruppen erscheinen bei $7,34$ bzw. $8,87\ \tau$. Auf Zusatz von wenig Trifluoressigsäure tritt bei $7,95\ \tau$ ein scharfes, dem Hydroxylproton zuzuordnendes Singlett auf. Im NMR.-Spektrum der Acetylverbindung V erscheint das Methylenquartett bei $5,90\ \tau$ (2 H; $J = 12\text{ Hz}$). Die Verschiebung nach kleineren Feldstärken um $0,48\ \tau$ beweist zusätzlich das Vorliegen einer primären Hydroxylgruppe in IV. Die Signale für die N- CH_3 -, $-\text{OCOCH}_3$ - und C- CH_3 -Gruppen liegen bei $7,30$, $8,24$ bzw. $8,78\ \tau$.

Beim Bestrahlen von I in reinem Methanol entstand das Photoprodukt IV nur in sehr kleiner Ausbeute; Ersatz des Jodids durch das Chlorid führte ebenfalls zu Ausbeuteverminderung. IV entstand nicht bei der Bestrahlung von I in Aceton-Methanol unter Durchperlen von Luft oder beim mehrstündigen Erhitzen von I oder II in Methanol-Aceton unter Lichtausschluss auf 150° .

Wie erwähnt bildete sich beim Bestrahlen von I mit dem Hg-Niederdruckstrahler in Methanol-Aceton das Photoreduktionsprodukt VII mit oranger Cer(IV)-sulfat-Reaktion nur in sehr geringer Ausbeute. Beim Bestrahlen des Chlorids II in Methanol entstand VII in 8-, beim Bestrahlen in Isopropanol in 17-proz. Ausbeute. In 35-proz. Ausbeute bildete sich VII aus II in reinem Isopropanol beim Bestrahlen mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe. Diese und die nachfolgenden Photoreduktionen wurden erwartungsgemäss durch Sauerstoff gehemmt. Die ölige Verbindung VII der Summenformel $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$ gab ein bei $133\text{--}135^\circ$ schmelzendes Pikrat und stimmte in diesen Eigenschaften mit dem bereits von MILLSON & ROBINSON⁵⁾ synthetisierten Indolin überein. Dieselbe Verbindung entstand auch bei der NaBH_4 -Reduktion von II.

Analoge Photoprodukte entstanden aus 9,4a-Diäthyl-1,2,3,4-carbazoleniniumchlorid (III): In methanolischer Lösung ($c = 0,75 \cdot 10^{-3}\text{ M}$) in Gegenwart von Benzophenon ($c = 0,8 \cdot 10^{-3}\text{ M}$) erhielt man nach mehrstündigem Bestrahlen mit dem Hg-Niederdruckstrahler 27% 9,4a-Diäthyl-9a-hydroxymethyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydrocarbazol (VI) mit roter Cer(IV)-sulfat-Reaktion und 14% des Reduktionsproduktes

³⁾ Alle UV.-Spektren in Methanol.

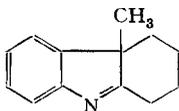
⁴⁾ IR.-Spektren in CCl_4 .

⁵⁾ M. F. MILLSON & R. ROBINSON, J. chem. Soc. 1955, 3370.

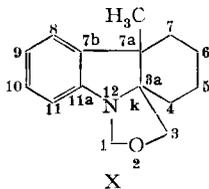
VIII mit oranger Cer(IV)-sulfat-Reaktion. Beim Einsatz des entsprechenden Carbazoleniniumjodids entstanden die Photoprodukte in schlechterer Ausbeute. Die Struktur dieser Photoprodukte folgte aus Analysen und spektroskopischen Daten²⁾. Das Kernresonanzspektrum von VI in CCl_4 zeigt die Signale von 4 Aromatenprotonen und ein bei $6,13 \tau$ zentriertes Quartett (2 H; $J = 12 \text{ Hz}$), das den beiden Methylenprotonen neben Sauerstoff zugeordnet werden muss. Die zwei Triplett-signale mit Schwerpunkt bei $8,77 \tau$ ($J = 7 \text{ Hz}$) und $9,28 \tau$ ($J = 7 \text{ Hz}$) sind den Methylgruppen der beiden in 9 bzw. 4a haftenden Äthylgruppen zuzuschreiben. Die Methylenprotonen der N-Äthylgruppe wurden als ca. 60 Hz breites Multipllett mit ungefährem Zentrum bei 7τ beobachtet. Die Signale der Methylengruppe der C-Äthylgruppe fallen mit den Signalen des hydroaromatischen Rings zusammen.

Das Photohydrierungsprodukt VIII erwies sich als identisch mit dem mit NaBH_4 aus III erhaltenen Stoff.

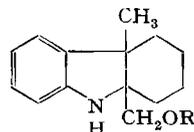
Photoadditionsprodukte bilden sich auch aus Indoleninen und Methanol. So entstand beim 48stündigen Bestrahlen von 4a-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazolenin (IX) in reinem Methanol ($c = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) mit einem Hg-Niederdruckstrahler in Stickstoffatmosphäre in 51-proz. Ausbeute 7a-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-oxazolo[4,3-k]carbazol (X) vom Smp. $83,5^\circ$. Ein Hydrierungsprodukt trat nur in sehr geringer Menge auf. Zugabe von Benzophenon zur Photolyse löste erhöhte die Ausbeute an X nicht merklich, während Sauerstoff seine Bildung verhinderte. Bei längerem Erhitzen von IX in Methanol oder Methanol-Formalin im Dunkeln entstand X höchstens in Spuren. Die Konstitution des Photoproduktes liess sich aus folgenden Daten ableiten: Analyse und eine Molekulargewichtsbestimmung ergaben die Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ON}$. Die rote Cer(IV)-sulfat-Reaktion und das UV-Spektrum zeigen die Anwesenheit eines N-substituierten Indolinchromophors auf. Säurekatalysierte Hydrolyse lieferte Formaldehyd und das Indolin XI, das im IR. im Gegensatz zu X OH- und NH-Absorption zeigte. Durch Behandlung von XI mit Formalinlösung oder durch Bestrahlen der Verbindung in Methanol bildete sich das Ausgangsmaterial X zurück; diese Photoreaktion wird durch die Gegenwart von Sauerstoff nicht gestört. Schliesslich gab XI mit Essigsäureanhydrid-Pyridin die O-Acetylverbindung XII, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$, die eine orange Cer(IV)-sulfat-Reaktion und im IR. Banden bei 3667 cm^{-1} (NH) und 1739 cm^{-1} ($-\text{OCOCH}_3$) zeigte.



IX



X

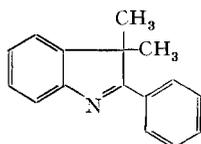

 XI: R = H
 XII: R = COCH_3

Die für die obengenannten Verbindungen abgeleiteten Strukturen wurden durch die Kernresonanzspektren bestätigt. Das in CDCl_3 aufgenommene Spektrum von X ist in Figur 1 zusammen mit der Interpretation wiedergegeben. Bemerkenswert ist, dass die Methylenprotonen an C-3 zufällig dieselbe chemische Verschiebung besitzen und deshalb als Singlett erscheinen, während die Methylenprotonen am C-1 wegen der verschiedenen Abschirmung durch den Benzolkern als Quartett mit $J = 7 \text{ Hz}$ er-

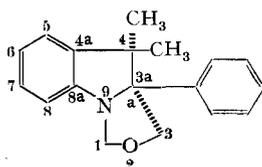
scheinen. Im Spektrum des Hydrolyseproduktes XI, das bei Gegenwart von etwas Trifluoressigsäure aufgenommen wurde, erscheint die Absorption der Methylenprotonen der Hydroxymethylgruppe jetzt wieder als ein bei $6,45 \tau$ zentriertes Quartett (2 H; $J = 13 \text{ Hz}$). Die an O und N gebundenen Protonen werden als Singlett bei $6,22 \tau$ beobachtet. Das Signal bei $5,11 \tau$ fehlt. In dem unter denselben Bedingungen aufgenommenen Spektrum der Acetylverbindung XII ist das Zentrum des Methylenquartetts ($J = 11 \text{ Hz}$) erwartungsgemäss nach $5,90 \tau$ verschoben; die scharfe NH-Bande liegt bei $6,25 \tau$ und die Absorption der Acetyl- und C-Methyl-Gruppen bei $7,98$ bzw. $8,80 \tau$.

Das Hydrierungsprodukt von IX, 4a-Methyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol⁵), entstand in 45-proz. Ausbeute beim Bestrahlen des Carbazolenins mit einem Hg-Hochdruckstrahler in Isopropanol. Die als kristallisiertes Hydrochlorid charakterisierte Verbindung wurde auch bei der LiAlH_4 -Reduktion von IX erhalten.

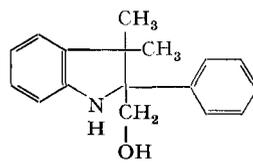
Ein zu X analoges Photoprodukt, das 4,4-Dimethyl-3a-phenyl-3a,4-dihydro-oxazolo[3,4-a]indol (XIV), bildete sich aus 3,3-Dimethyl-2-phenyl-indolenin (XIII) beim Bestrahlen in Methanol-Aceton (Ausbeute 14%) oder in Methanol bei Gegenwart von Benzophenon mit dem Hg-Niederdruckstrahler. Die bei 90° schmelzende Verbindung, ein Indolin, lieferte beim Erhitzen mit verdünnter, wässriger Säure 3,3-Dimethyl-2-hydroxymethyl-2-phenyl-indolin (XV) vom Smp. $100\text{--}101^\circ$. Bei der Photolyse in Methanol wurde aus XV Substanz XIV zurückgebildet.



XIII



XIV

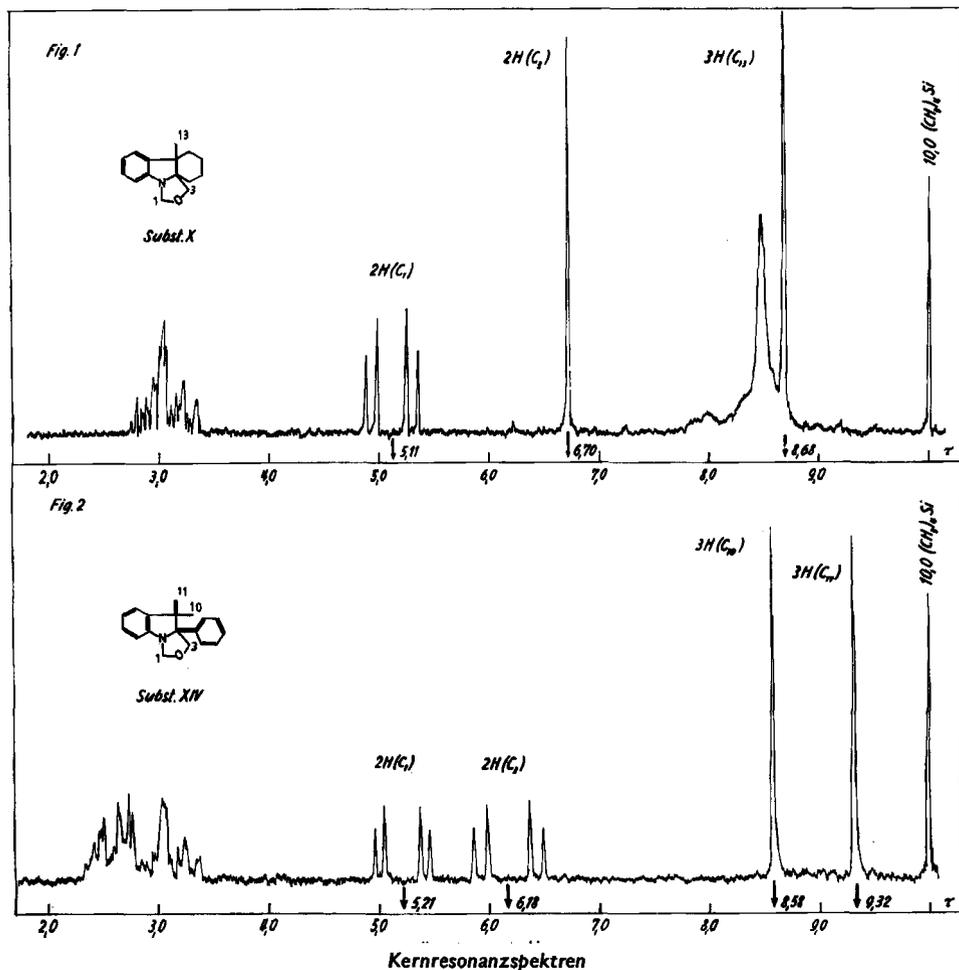


XV

Von Interesse ist das in CCl_4 aufgenommene Kernresonanzspektrum der Verbindung XIV (Fig. 2). Das *AB*-Quartett der Methylenprotonen (2 H; $J = 6 \text{ Hz}$) an C-1 erscheint ähnlich wie in der Verbindung X bei $5,21 \tau$. Auch die Methylenprotonen an C-3 erscheinen als Quartett bei $6,18 \tau$ (2 H; $J = 8 \text{ Hz}$). Aus sterischen Gründen nimmt der Phenylrest an C-3a eine solche Konformation ein, dass seine Ebene ungefähr senkrecht zu derjenigen des Indolinskelettes steht. Die zum Phenylkern *cis*-ständige Methylgruppe kommt über die Ringebene zu liegen und erfährt stärkere Abschirmung als die *trans*-ständige Methylgruppe. Das Singlett bei $9,32 \tau$ ist somit der ersteren, das Singlett bei $8,58 \tau$ der letzteren zuzuordnen. Fast dieselbe chemische Verschiebung ($8,68 \tau$) zeigt die Methylgruppe in der Verbindung X. Entsprechend erscheint das Quartett der Methylenprotonen an C-3 von XIV bei tieferen Feldstärken ($6,18 \tau$) als das Signal der entsprechenden Protonen in X ($6,70 \tau$), da sie in XIV im negativ abschirmenden Teil des anisotropen Feldes des Phenylkerns liegen.

Bestrahlung von XIII in Allylalkohol bei Gegenwart von Benzophenon lieferte in ca. 53-proz. Ausbeute ein im Hochvakuum bei $80\text{--}110^\circ$ übergehendes, öliges Photoprodukt mit blutroter Cer(IV)-sulfat-Reaktion und einem Indolin-UV.-Spektrum. Die Verbindung war aber so unbeständig, dass sie nie rein erhalten werden konnte. Beim Erwärmen mit *p*-Toluolsulfosäure in Benzol entstand daraus ein dimeres Pro-

dukt $C_{38}H_{38}N_2$ vom Smp. 246–247°, mit einem massenspektrometrisch bestimmten Molekulargewicht von 522 und einer Sublimationstemperatur von 190° im Hochvakuum. Die Verbindung enthält pro Molekel zwei Indolin-Chromophore. Im Protonenresonanzspektrum erkennt man die Signale von 4 Methylgruppen bei 8,50, 8,75, 9,45 und 9,76 τ ; ein Feinaufspaltung zeigendes Dublett bei 5,41 τ ($J = 7,5$ Hz; 1H bezogen auf 18 Aromatenprotonen) stammt von einem olefinischen Proton mit einem Nachbarn. NH fehlt ebenso wie im IR.-Spektrum.



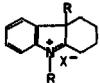
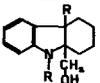
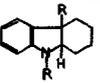
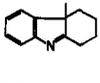
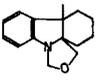
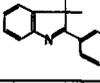
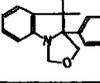
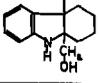
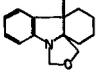
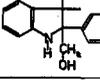
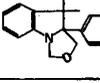
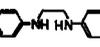
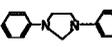
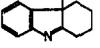
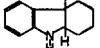
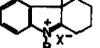
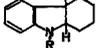
Bei der Verbindung $C_{38}H_{38}N_2$ handelt es sich um ein «unsymmetrisches» Dimeres, dessen vollständige Struktur noch nicht bestimmt wurde. Der unbeständige, monomere Vorläufer könnte ein C-Anlagerungsprodukt des Allylkohols an die $>C=N$ -Doppelbindung von XIII darstellen.

Im Zusammenhang mit der Photoreaktion von Methanol mit XI zu X und XV zu XIV haben wir noch 1,2-Dianilino-äthan in methanolischer Lösung bestrahlt,

wobei in 17–19-proz. Ausbeute N,N'-Diphenyl-tetrahydro-imidazol gebildet wurde. Die Reaktion ist nicht sauerstoffempfindlich.

Die in dieser Arbeit behandelten Photoreaktionen lassen sich zu drei Gruppen zusammenfassen (s. Tabelle):

Tabelle. Photoreaktionen

REAKTIONSGRUPPE	EDUKTE	SENSIBILISATOR	O ₂ -Empfindlichkeit	massgebende Wellenlänge in m μ	PRODUKTE
GRUPPE 1	 I, III	—	+	< 190	 IV VI
		Aceton, Benzophenon	+	254	 X
	 IX	—	+	< 190	
		Benzophenon	+	254	 X
	 XIII	—	+	< 190	
		Benzophenon	+	254	 XIV
GRUPPE 2	 XI	—	—	< 190	 X
		Benzophenon	—	254	
	 XV	—	—	< 190	
		Benzophenon	—	254	 XIV
		—	—	< 190	
		Benzophenon	—	254	
GRUPPE 3	 IX	—	+	> 280	
	 I, III	—	+	> 280	

1. Formale Addition des $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Restes an die Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in Indoleniniumsalzen bzw. zweimalige Anlagerung dieses Restes in Indoleninen gefolgt von Wasserabspaltung.

2. Formale Hydroxymethylierung eines Anilin- oder Indolin-Stickstoffs, gefolgt von Wasserabspaltung mit einer benachbarten $-\text{NH}-$ bzw. $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppierung.

3. Reduktion der Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in Indoleniniumsalzen und Indoleninen.

Zur Reaktionsgruppe 1 gehört die Umwandlung der Indoleniniumsalze I und III in IV und VI. Diese Photoreaktionen werden durch Sauerstoff stark gehemmt. Bei Abwesenheit von Sensibilisatoren (Aceton, Benzophenon) erfolgt die Reaktion nur mit Licht einer Wellenlänge $< 190 \text{ m}\mu$; wird nämlich zwischen Hg-Niederdruckstrahler und Reaktionsgefäß eine 1 cm dicke Schicht von reinem, lufthaltigem Wasser gebracht, so entstehen, im Gegensatz zum Experiment ohne das Wasserfilter,

die Reaktionsprodukte IV und VI nur in Spuren⁶⁾. Bei Gegenwart von Aceton oder Benzophenon tritt die Reaktion bei längeren Wellenlängen ein, wobei die Hauptrolle die Emission des Hg-Niederdruckstrahlers bei 2537 Å spielt. Wird ein Hg-Hochdruckstrahler verwendet, der bei 2537 Å nur relativ wenig Energie aussendet, so fallen die Ausbeuten stark ab. Auch die sensibilisierten Reaktionen sind sauerstoffempfindlich.

Wir halten es für wahrscheinlich, dass bei diesen Reaktionen $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ -Radikale⁷⁾ eine Rolle spielen. Dieses Radikal kann sich bei der unsensibilisierten Reaktion durch direkte Photolyse des Methanols bilden. Bei den sensibilisierten Reaktionen abstrahiert der angeregte Sensibilisator ein α -H-Atom des Methanols unter Bildung des $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ -Radikals⁸⁾. Reaktion des $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ -Radikals mit dem C-Atom der (angeregten?) $>\text{C}=\overset{+}{\text{N}}$ -Doppelbindung könnte zu einem Aminium-Radikal führen, das durch Übernahme eines Elektrons (z. B. vom Halogenid-Ion) in das stabile Endprodukt übergeht.

Analoge Reaktionsbedingungen gelten für die Photoreaktionen der tertiären Indolenine IX und XIII zu X und XIV. Die Hydroxymethylverbindungen XI und XV stellen keine Zwischenprodukte dieser Reaktionen dar, da sie bei der Bestrahlung in Methanol ungefähr gleich rasch zu X und XIV umgesetzt werden wie die Indolenine IX und XIII. Die Verbindungen XI und XV wurden in den Photoreaktionen $\text{IX} \rightarrow \text{X}$ und $\text{XIII} \rightarrow \text{XIV}$ nicht aufgefunden. Dass IX auch ohne Sensibilisator in guter Ausbeute X bildet, ist wahrscheinlich auf sterische Gründe zurückzuführen. Wir nehmen an, dass sich auch hier als erster Schritt ein $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ -Radikal an das C-Atom der $>\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung anlagert. Das gebildete Arylamino-Radikal könnte dann mit einem zweiten $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ -Radikal, gefolgt von Wasserabspaltung zu den Oxazolderivaten X und XIV reagieren.

Auch die Photoreaktionen der Gruppe 2, d. h. die Umwandlung der Hydroxymethylverbindungen XI und XV in X und XIV und von 1,2-Dianilino-äthan in N,N'-Diphenyl-tetrahydro-imidazol, zeigen dieselbe Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahltten Lichtes und das gleiche Verhalten bei Sensibilisatorzugabe wie die Reaktionen der Gruppe 1; sie werden aber durch Sauerstoff nicht gehemmt.

Die Photoreduktionen (Gruppe 3) der Indoleniniumsalze und Indolenine zu Indolinen verlaufen mit optimalen Ausbeuten bei Verwendung eines Hg-Hochdruckstrahlers. Isopropanol ist erwartungsgemäss ein besserer H-Donator als Methanol. Diese Photoreduktionen begleiten stets die Reaktionen der Gruppe 1. Eine Parallele finden sie in der Photoreaktion von Acridin mit Äthanol zu Acridan⁹⁾ und von Phenazin mit primären und sekundären Alkoholen zu *meso*-Dihydrophenazin¹⁰⁾. Im Gegensatz zur Photoreduktion des Acridins und Phenazins werden die Photoreduktionen der Indoleniniumsalze und Indolenine durch Sauerstoff stark gehemmt. Ähnlich wie bei verwandten Photoreduktionen von Ketonen mit Alkoholen kann ange-

⁶⁾ Die Versuche bei kleinen Wellenlängen wurden in Suprasil-Quarzgefässen ausgeführt. Die massgebende, schwache Emission des verwendeten Strahlers in diesem Bereich liegt bei 1849 Å.

⁷⁾ P. J. SULLIVAN & W. S. KOSKI, J. Amer. chem. Soc. *84*, 1 (1962).

⁸⁾ G. O. SCHENCK, Angew. Chem. *69*, 579 (1957).

⁹⁾ S. KATO & S. MINAGAWA, Bull. chem. Soc. Jap. *34*, 1026 (1961).

¹⁰⁾ CH. DUFRAISSE, A. ETIENNE & E. TOROMANOFF, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. *235*, 759 (1952).

nommen werden, dass der angeregte N-Heterocyclus vom H-Donator ein H-Atom abstrahiert und dass das so gebildete C-Radikal durch Disproportionierung oder durch weitere H-Aufnahme in stabile Produkte übergeht. Wie Versuche mit gefiltertem Licht zeigen, erfolgt die Anregung mit Wellenlängen $> 280 \text{ m}\mu$. Unter diesen Bedingungen entsteht beim Bestrahlen von IX in Methanol in 15-proz. Ausbeute (in Isoopropanol in 45-proz. Ausbeute) das Reduktionsprodukt 4a-Methyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol ohne eine Spur X. Da wie erwähnt beim Bestrahlen von IX mit kurzwelligem Licht nur X, aber praktisch kein Reduktionsprodukt gebildet wird, hat man es in der Hand, durch die Wahl der eingestrahlten Wellenlänge die Photoreaktion in die eine oder andere Richtung zu lenken. Das Studium weiterer Photoreaktionen der erwähnten und anderer N-Heterocyclen ist im Gange.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG danken wir bestens für die gewährte Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen: Die UV.-Absorptionsspektren wurden mit einem UNICAM-Spektrographen Modell SP 500 in Methanol (Angaben in $\text{m}\mu$, in Klammern $\log \epsilon$), die IR.-Spektren mit einem PERKIN-ELMER-Spektrographen Modell 21 in Tetrachlorkohlenstoff (falls nicht anders angegeben) aufgenommen. Die NMR.-Spektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff mit einem VARIAN A 60-MHz-Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind auf Tetramethylsilan als internen Standard bezogen.

Die Smp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt. Zur Sichtbarmachung der Flecke in Dünnschichtchromatogrammen dienten Cer(IV)-sulfat-Reagens (Helv. 29, 1853 (1946); 33, 512 (1950)) und Kaliumjodoplatinat-Lösung (Helv. 35, 29 (1951)).

Für die Bestrahlungsversuche wurden die vorwiegend monochromatischen Hg-Niederdruckstrahler (Hauptemission Hg-Resonanzlinie 2537 Å) der Firma PHILIPS (Typ 93109 E) und der QUARZLAMPENGESELLSCHAFT MBH, Hanau (NK 6/20; der äussere Quarzmantel der Tauchlampe wurde entfernt) verwendet.

Bei einzelnen Versuchen wurde auch mit dem PHILIPS Hg-Hochdruckstrahler Typ 93110 E bestrahlt. Als Bestrahlungsgefässe wurden für kleinere Ansätze Quarzküvetten von 35 bzw. 65 ml Inhalt mit halbkreisförmigem Querschnitt eingesetzt, die in einem Abstand von wenigen Zentimetern vom Brenner aufgehängt waren. Zur Kühlung des Strahlers und der Gefässe diente ein Kühlgebläse. Während der Versuchsdauer wurde die Reaktionslösung mit reinem Stickstoff gespült. Für spezielle Versuche wurden auch Suprasil-Gaszellen (nach BECKMANN) verwendet. Bei Bestrahlungsversuchen im Hochvakuum wurde ein evakuierbares Quarzrohr benützt, das während der Bestrahlungsdauer in Schräglage rotiert wurde, um eine gute Durchmischung des Reaktionsgutes zu erreichen. Für grössere Ansätze (1–5 g Substanz) diente eine Umwälzapparatur, in der in einem unter Stickstoff stehenden abgeschlossenen System die Reaktionslösung durch ein ringmantelförmiges Quarzgefäss durchgepumpt wurde. (Kühlung der Lampe erfolgte auch hier mittels eines Kühlgebläses.) Der Verlauf der Photoreaktionen wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Die verwendeten Ausgangsmaterialien zeigten UV.-Spektren mit folgenden Charakteristiken: I: λ_{max} 252 (3,65), 279 (3,44); λ_{min} 243 (3,57), 268 (3,40); IX: λ_{max} 216 (4,19), 257 (3,83); λ_{min} 232 (3,53); XIII: λ_{max} 227 (4,13), 304 (4,20); λ_{min} 254 (3,65); Inflexion 234 (4,11).

1. *Photoreaktionen von Carbazoleninium-salzen mit Methanol.* – 1.1. 9,4a-Dimethyl-9a-hydroxymethyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (IV) aus 9,4a-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazoleninium-jodid (I): 204 mg I in 65 ml Methanol und 65 ml Aceton wurden während 7 Std. mit dem PHILIPS-Strahler 93109 E bestrahlt. Die Lösung färbte sich nach ca. 1 Std. gelbbraun; bei weiterem Bestrahlen nahm die Intensität der Färbung wieder ab. Nach Abdampfen am Vakuum wurde der Rückstand in Chloroformlösung an Silicagel (MERCK $< 0,08$; $20 \times 1,3 \text{ cm}$) chromatographiert. Zuerst wurden Substanzen mit oranger bzw. roter Cer(IV)-sulfat-Reaktion eluiert. Auf die Substanz mit oranger Cer(IV)-sulfat-Reaktion wird unter 3.1 näher eingegangen. Anschliessend folgte das Hauptprodukt mit charakteristischer, weinroter Cer(IV)-sulfat-Reaktion. Nachher wurden noch in kleiner Menge weitere Substanzen eluiert, die, wie ein Teil der rasch wandernden

Fractionen, nicht näher untersucht wurden. Auf der dunkel gefärbten Säule verblieben eine grosse Menge Harzsubstanzen, bei denen es sich z. T. um Acetonkondensationsprodukte handelte.

Das Hauptprodukt wurde bei 90–110° (Luftbad) unter 0,001 Torr destilliert (54 mg; 38,5%) und nochmals chromatographisch gereinigt. Das dünn-schichtchromatographisch einheitliche Produkt wurde zur Analyse nochmals im Hochvakuum destilliert. Bei dem farblosen, viskosen Öl handelt es sich um 9,4a-Dimethyl-9a-hydroxymethyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (IV). UV.-Spektrum: λ_{max} 258 (3,98), 304 (3,49); λ_{min} 226 (3,35), 281 (3,22); IR.-Spektrum (in cm^{-1}): 3450 (OH), 1610 (Indolin).

$C_{15}H_{21}ON$ (231,35) Ber. C 77,87 H 9,15% Gef. C 77,96 H 9,23%

Bei der Belichtung des Carbazoleniniumchlorids (II) unter denselben Bedingungen entstand IV in ähnlicher Ausbeute. Unter folgenden Versuchsbedingungen wurde IV in geringerer Ausbeute erhalten: Bestrahlung von I oder II in Methanol (N_2 -Atmosphäre, Strahler: PHILIPS Typ 93109 E); Bestrahlung von I in Methanol bzw. Methanol/Aceton mit dem Hochdruckstrahler PHILIPS Typ 93110 E (N_2 -Atmosphäre); bei Bestrahlung von I oder II in CH_3OH (Strahler PHILIPS Typ 93109 E) in Luftatmosphäre entstand kein IV. Erhitzte man I oder II mit Methanol-Aceton im evakuierten Bombenrohr 6 Std. auf 150° (Lichtausschluss), so entstanden nur Spuren von Substanzen mit positiver Cer(IV)-sulfat-Reaktion; die Bildung von IV liess sich nicht nachweisen.

Die O-Acetylverbindung (V) erhielt man beim Stehenlassen von IV in Pyridin-Essigsäureanhydrid 1:1 während 48 Std. bei 20°. Nach Abdampfen im Vakuum wurde der Rückstand bei 100° (Luftbad)/0,01 Torr destilliert, an Kieselgel mit Chloroform chromatographiert und anschliessend nochmals am Hochvakuum destilliert. Das farblose Öl zeigte eine blutrote Cer(IV)-sulfat-Reaktion. IR.-Spektrum (cm^{-1}): 1746 ($OCOCH_3$), 1616 (Indolin).

$C_{17}H_{23}O_2N$ (273,39) Ber. C 74,69 H 8,48% Gef. C 74,69 H 8,44%

1.2. 9,4a-Diäthyl-9a-hydroxymethyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (VI) aus 9,4a-Diäthyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazoleninium-chlorid (III). 430 mg des oben erwähnten Chlorids wurden 13 Std. mit 30 mg Benzophenon in 220 ml Methanol mit dem PHILIPS-Strahler 93109 E bestrahlt. Nach der üblichen Aufarbeitung und zweimaliger Chromatographie an Kieselgel (MERCK 0,2–0,05 mm) mit Methylenchlorid erhielt man nach Abtrennung einer rasch wandernden Fraktion mit oranger Cer(IV)-sulfat-Reaktion und von Harzen 9,4a-Diäthyl-9a-hydroxymethyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (VI) als Hauptprodukt. Zur weiteren Reinigung wurde das Öl bei 100–110° (Luftbad)/0,001 Torr destilliert. Ausbeute 84 mg (27%). VI ergibt eine rote Cer(IV)-sulfat-Reaktion. UV.-Spektrum: λ_{max} 263 (4,02), 308 (3,51); λ_{min} 229 (3,39), 285 (3,27). IR.-Spektrum (in cm^{-1}): 3484 (OH), 1605.

$C_{17}H_{25}ON$ (259,38) Ber. C 78,71 H 9,72 N 5,40% Gef. C 78,39 H 9,61 N 5,25%

Die erwähnte, mit Cer(IV)-sulfat orange anfärbbare Fraktion wurde durch zweimalige Chromatographie an Silikagel (MERCK 0,2–0,05) mit Benzol-Hexan 1:1, gefolgt von Hochvakuumdestillation bei 100° (Luftbad; 0,001 Torr) als farbloses Öl rein gewonnen. Ausbeute 36 mg (14%). Es handelt sich um 9,4a-Diäthyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (VIII). UV.-Spektrum: λ_{max} 258 (3,21), 305 (3,47); λ_{min} 226 (3,41), 283 (4,01).

$C_{18}H_{23}N$ (229,35) Ber. C 83,78 H 10,11 N 6,11% Gef. C 83,79 H 10,25 N 5,88%

Mit dem entsprechenden Carbazoleniniumjodid bildeten sich die Photoprodukte in wesentlich schlechterer Ausbeute; die Photoprodukte VI und VIII entstehen auch in etwas geringerer Ausbeute beim Bestrahlen von III in einem Gemisch von Aceton und Methanol. Im Dunkelversuch (3 Std. Erhitzen auf 120°) entstanden keine Produkte mit positiver Cer(IV)-sulfat-Reaktion.

2. Photoreaktionen von Carbazoleninen mit Methanol. – 2.1. 7a-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-oxazolo[4,3-k]carbazol (X) aus 4a-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazolenin (IX): 1,22 g des Carbazolenins wurden in Ansätzen von je ca. 300 mg in je 125 ml Methanol 48 Std. mit der PHILIPS-Lampe 93109 E bestrahlt. Anschliessend wurde im Vakuum abgedampft und der Rückstand in benzolischer Lösung an Kieselgel (MERCK 0,2–0,5 mm; 2,3 × 30 cm) chromatographiert. Zuerst wurde in geringer Menge ein Produkt mit oranger Cer(IV)-sulfat-Reaktion eluiert; hierauf folgte das Hauptprodukt mit roter Cer(IV)-sulfat-Reaktion, dem sich etwas unverändertes Ausgangsmaterial anschloss. Nach Destillation bei 100–110° (Luftbad)/0,001 Torr erhielt man 575 mg (51%) eines Öls, das beim Abkühlen durchkristallisierte. Nach Umkristallisieren aus Pentan und Me-

thanol-Wasser und Hochvakuumsublimation Smp. 83,5°. Es handelt sich um 7a-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-oxazolo[4,3-k]carbazol (X). UV.-Spektrum: λ_{max} 237 (3,87), 283 (3,39); λ_{min} 220 (3,54), 259 (2,93). Im IR.-Spektrum keine OH-Absorption.

$C_{15}H_{13}ON$	Ber. C 78,55	H 8,35	N 6,11	$CH_3(C)$ 6,55%
(229,34)	Gef. „ 78,68	„ 8,26	„ 6,33	„ 2,77%

Massenspektrometrisch bestimmtes Molekulargewicht: 229.

Die Verbindung gab nach HERZIG-MEYER einen $CH_3(N)$ -Wert von 5,97%. Berechnet für eine potentielle $CH_3(N)$ -Gruppe 6,55%.

Die Verbindung gab aus ätherischer Lösung kein Pikrat und liess sich in Essigsäureanhydrid-Pyridin nicht acetylieren. Wenn während der Bestrahlung an Stelle von N_2 Luft durch die Reaktionslösung geleitet wurde, entstand Produkt X nicht; man erhielt neben Harzen nur unverändertes Ausgangsmaterial. Zugabe von Benzophenon oder Aceton erhöhte die Ausbeute an X nicht merklich, während die Verwendung eines Hochdruckstrahlers diese stark herabsetzte. Beim Erhitzen von 4a-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazolenin mit Methanol auf 150° im evakuierten zugeschmolzenen Rohr während 6 Std. entstanden nur sehr geringe Mengen von Substanzen, die mit Cer(IV)-sulfat eine positive Reaktion ergaben. Eine allerdings sehr kleine Menge an X bildete sich beim Erhitzen des Carbazolenins mit Methanol und Formalinlösung während 28 Std. bei 105°. (Über Versuche, bei denen das eingestrahelte Spektrum durch Variation des Strahlers bzw. Verwendung von besonderen Filtermedien verändert wurde, siehe im theoretischen Teil.)

Hydrolyse von X: 164 mg X wurden mit 100 ml 2N Schwefelsäure in schwachem Stickstoffstrom 5 Std. zum Sieden erhitzt. Das aufgefangene Wasserdampfdestillat gab mit verdünnter *p*-Nitrophenylhydrazin-hydrochlorid-Lösung eine kristalline Fällung; das Kristallisat wurde im Hochvakuum sublimiert und aus Äthanol umkristallisiert: Smp. 183–184°, keine Erniedrigung im Gemisch mit Formaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon. Auch die IR.-Spektren des Abbauproduktes und des Vergleichspräparates waren identisch. Ausbeute 69 mg (64%). Der Destillationsrückstand wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt, mit Äther extrahiert und der eingedampfte Ätherextrakt an Silikagel MERCK (0,2–0,5 mm) mit Chloroform-Methanol 10:1 chromatographiert. Das dünn-schichtchromatographisch reine Produkt (zinnberrote Cer(IV)-sulfat-Reaktion) wurde bei 100–110° (Luftbad; 0,001 Torr) im Hochvakuum destilliert: 121 mg (78%). Zur weiteren Reinigung wurde aus Pentan bei –20° umkristallisiert und nochmals im Hochvakuum destilliert. Es handelt sich um 9a-Hydroxymethyl-4a-methyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (XI). UV.-Spektrum: λ_{max} 244 (3,84), 293 (3,42); λ_{min} 222 (3,41), 269 (2,97). IR.-Spektrum: 3289 cm^{-1} (NH), 1610 cm^{-1} (Indolin).

$C_{14}H_{19}ON$ (217,34)	Ber. C 77,36	H 8,81	N 6,44%	Gef. C 77,31	H 8,74	N 6,38%
---------------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

Die O-Acetyl-Verbindung XII erhielt man beim Stehenlassen von XI mit Essigsäureanhydrid-Pyridin während 24 Std. bei 20°. Nach dem Abdampfen im Vakuum hat man den Rückstand bei 100° (Luftbad)/0,001 Torr destilliert, das Destillat in Chloroform an feinem Silikagel chromatographiert und das erhaltene farblose Öl nochmals im Hochvakuum destilliert. Orange Cer(IV)-sulfat-Reaktion. IR.-Spektrum: 3367 cm^{-1} (NH), 1739 cm^{-1} (–O–COCH₃), 1613 cm^{-1} (Indolin).

$C_{16}H_{21}O_2N$ (259,38)	Ber. C 74,15	H 8,16%	Gef. C 74,71	H 8,00%
-----------------------------	--------------	---------	--------------	---------

Bei der säurekatalysierten Hydrolyse erhielt man das Ausgangsmaterial (XI) zurück.

Rückverwandlung von 9a-Hydroxymethyl-4a-methyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (XI) in 7a-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-oxazolo[4,3-k]carbazol (X): 12 mg XI wurden mit 5 ml Methanol und drei Tropfen 35-proz. Formalinlösung im zugeschmolzenen Rohr 24 Std. auf 100° erhitzt. Aufgearbeitet wurde wie bei der Darstellung von X beschrieben. Die erhaltene Substanz war nach IR.-Spektrum, Smp. und Misch-Smp. identisch mit X.

Auch beim Stehenlassen von XI mit Formalin in methanolischer Lösung bei 23° (12 Std.) entstand in annähernd quantitativer Ausbeute X. Beim Erhitzen mit Methanol allein im evakuierten Bombenrohr bildete sich aus IX kein X.

Rückverwandlung von XI in X durch Photolyse in Methanol: Beim Bestrahlen einer ca. $10^{-3}M$ Lösung von XI in Methanol (HANAU-Strahler NK 6/20) während 3 Std. unter Durchperlen von N_2 , Ar oder Luft entstand neben wenig Harzen ebenfalls X; unverändertes Ausgangsmaterial war nach diesen Bestrahlungszeiten nicht mehr vorhanden. (Im Falle der Bestrahlung von XI in Luft war die Reaktionslösung deutlich gelb gefärbt.) Dasselbe Resultat wurde beim 5stdg. Be-

strahlen einer ca. $4 \cdot 10^{-3} M$ Lösung von XI in Methanol nach sorgfältigem Entgasen im Hochvakuum erhalten. Nach dieser Zeit war die Lösung nur schwach gelb gefärbt.

3. *Photolytische Hydrierungen von 9,4a-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazoleniniumsalzen (I; II) und 4a-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazolenin (IX).* – 3.1. 101 mg 9,4a-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazoleninium-chlorid (II) in 100 ml reinstem Isopropanol wurden 8 Std. bei etwa 23° mit dem Hochdruckstrahler PHILIPS Typ 93110 E unter Stickstoff bestrahlt. Nach dem Abdampfen im Vakuum wurde der Rückstand an Silikagel (MERCK < 0,08 mm) in Chloroform chromatographiert. Die raschwandernden, eine orange Cer(IV)-sulfat-Reaktion zeigenden Fraktionen wurden vereinigt und nach dem Abdampfen bei 100–110° (Luft)/0,001 Torr als farbloses Öl destilliert. Man erhielt 30 mg (35%) 9,4a-Dimethyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (VII). UV.-Spektrum: λ_{max} 254 (3,95), 297 (3,46).

$C_{14}H_{19}N$ (201,34) Ber. C 83,53 H 9,51% Gef. C 83,49 H 9,55%

Smp. des aus Äthanol umkristallisierten Pikrates: 133–135°. Die Verbindung VII erweist sich auf Grund dieser Eigenschaften als identisch mit dem von MILLSON & ROBINSON¹¹⁾ synthetisierten Produkt. Der Stoff wurde auch durch $NaBH_4$ -Reduktion von 4a,9-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazoleninium-jodid (I) erhalten: 307 mg des Jodides wurden in 50 ml 50-proz. wässrigem Äthanol mit einem Überschuss von $NaBH_4$ 8 Std. unter Rückfluss gehalten. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man durch Hochvakuumdestillation 151 mg (80%) des Reduktionsproduktes, das sich auf Grund von Dünnschichtchromatogrammen, UV.- und IR.-Spektren (CCl_4) als identisch mit dem durch Photoreduktion erhaltenen Produkt erwies.

$C_{14}H_{19}N$ (201,34) Ber. C 83,53 H 9,51 N 6,96% Gef. C 83,83 H 9,60 N 7,00%

Das in 81-proz. Ausbeute erhaltene Pikrat schmolz bei 133–135°; Misch-Smp. mit dem obigen Pikrat 133–135°.

Wurde 4a,9-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazoleninium-jodid (I) unter denselben Bedingungen bestrahlt wie das Chlorid (II), so entstanden nur 28% des Reduktionsproduktes. Beim Bestrahlen des Chlorids mit dem Niederdruckstrahler PHILIPS Typ 93109 E in Methanol oder Isopropanol erhielt man das Photoreduktionsprodukt in 8- bzw. 17-proz. Ausbeute.

3.2. *Reduktion von 4a,9-Diäthyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazoleninium-chlorid (III) mit $NaBH_4$.* 100 mg des Chlorids wurden, wie unter 3.1 für die Reduktion von I beschrieben, mit $NaBH_4$ reduziert. Das Rohprodukt wurde in Benzol-Hexan 3:1 an mittelfeinem Silikagel chromatographiert und im Hochvakuum bei 90–100° (Luftbad) destilliert. Das farblose Öl erwies sich auf Grund des dünn-schichtchromatographischen und spektroskopischen Vergleiches als identisch mit dem Photoreduktionsprodukt (siehe unter 1.2) 4a,9-Diäthyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol (VIII).

3.3. 672 mg 4a-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazolenin (IX) in 170 ml Isopropanol wurden 18 Std. wie unter 3.1 bestrahlt. Das Rohprodukt wurde in Benzol an Silikagel (MERCK, 0,2–0,5 mm) und die rasch wandernde Fraktion nochmals in Pentan an Al_2O_3 (Aktivität IV) chromatographiert. Durch zweimalige Hochvakuumdestillation bei 70–80° (Luftbad) erhielt man 305 mg (45%) eines farblosen Öls mit oranger Cer(IV)-sulfat-Reaktion. Es handelt sich um 4a-Methyl-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-carbazol¹¹⁾. UV.-Spektrum: λ_{max} 242 (3,84), 291 (3,43).

$C_{13}H_{17}N$ (187,27) Ber. C 83,37 H 9,15% Gef. C 83,33 H 9,50%

Das mit ätherischer Salzsäure bereitete Hydrochlorid wurde dreimal aus Alkohol-Äther umkristallisiert; die Substanz schmolz unter Zersetzung von 174–185°.

$C_{13}H_{17}N, HCl$ (223,74) Ber. C 69,78 H 8,11% Gef. C 70,06 H 8,20%

Bestrahlte man IX unter den gleichen Bedingungen mit einem Hg-Niederdruckstrahler, so entstand das Photoreduktionsprodukt nur in Spuren. (Über Versuche mit gefilterter Bestrahlung siehe im theoretischen Teil.) Derselbe Stoff bildete sich bei der in üblicher Weise ausgeführten Reduktion des Carbazolenins mit $LiAlH_4$. Die wie unter 3.2 gereinigte Base und ihr Hydrochlorid erwiesen sich in jeder Hinsicht als identisch mit den entsprechenden Stoffen aus dem Photoreduktionsexperiment. In einem weiteren Versuch wurden 200 mg IX in 220 ml Methanol 48 Std. bei 20° unter Stickstoff mit der Hg-Hochdrucklampe bestrahlt, wobei zwischen Lampe und Reaktionsgefäß eine 1 cm dicke Schicht einer wässrigen $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ -Lösung (28,5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in

¹¹⁾ M.F. MILLSON & R. ROBINSON, J. chem. Soc. 1955, 3362.

500 ml destilliertem Wasser) dazwischengeschaltet wurde¹²⁾. Die Aufarbeitung erfolgte, wie im vorangehenden Versuch beschrieben wurde. Man erhielt 31 mg (15,3%) reines 4a-Methyl-1, 2, 3, 4, 4a, 9a-hexahydro-carbazol, das durch Dünnschichtchromatographie, Cer(IV)-sulfat-Reaktion und IR.-Spektrum identifiziert wurde.

4. *Photoreaktionen von 3,3-Dimethyl-2-phenyl-indolenin (XIII) mit Methanol (4.1) und Allylalkohol (4.2).* – 4.1. *Mit Methanol.* 300 mg des im Titel genannten Indolenins in 600–700 ml Aceton-Methanol 1:1 wurden bei Zimmertemperatur 60 Std. mit dem Hg-Niederdruckstrahler PHILIPS Typ 93109 E bestrahlt. Insgesamt wurde auf diese Weise 1,97 g Indolenin zur Reaktion gebracht. Die vereinigten Reaktionslösungen wurden im Vakuum abgedampft und an Kieselgel (MERCK < 0,08 mm) in Benzollösung chromatographiert. Zuerst wurde eine Fraktion mit oranger Cer(IV)-sulfat-Reaktion, dann die Hauptfraktion mit rot→oranger Farbreaktion eluiert. Anschliessend folgte unverändertes Ausgangsmaterial; harzige Substanzen blieben auf der Säule. Das Photolysehauptprodukt wurde durch nochmalige Chromatographie an Kieselgel mit Benzol-Cyclohexan 3:1 und durch Destillation bei 130°/0,001 Torr gereinigt (320 mg, 13,5%). Das erhaltene kristalline Produkt schmolz nach zweimaligem Umlösen aus Pentan und Hochvakuumsublimation bei 90°. UV.-Spektrum: λ_{max} 235 (3,95), 283 (3,45); λ_{min} 222 (3,78), ca. 258 (2,88). IR.-Spektrum (CCl₄): Indolinabsorption 1613 cm⁻¹; keine OH-Absorption. Es handelt sich um 4,4-Dimethyl-3a-phenyl-3a,4-dihydro-oxazolo(3,4-a)indol (XIV).

C₁₈H₁₉ON (265,36) Ber. C 81,47 H 7,22 N 5,28% Gef. C 81,60 H 7,31 N 5,29%

Bei der Bestrahlung von XIII unter analogen Bedingungen in reinem Methanol entstanden die Photoprodukte in geringer Ausbeute. Erhitzen des Indolenins XIII mit Aceton-Methanol auf 100° führte nicht zur Bildung von XIV. Bei der Hydrolyse der Verbindung mit 2N H₂SO₄, die wie unter 2.1 ausgeführt wurde, entstand nach chromatographischer Reinigung, Hochvakuumdestillation bei 140–150°/0,005 Torr und Umkristallisation aus Äther das bei 100–101° schmelzende 3,3-Dimethyl-2-hydroxymethyl-2-phenyl-indolin (XV). Das IR.-Spektrum (CCl₄) zeigt OH- und NH-Absorption bei 3610 bzw. 3401 cm⁻¹ und Indolinabsorption bei 1616 cm⁻¹.

C₁₇H₁₉ON (253,33) Ber. C 80,57 H 7,56% Gef. C 80,97 H 7,75%

Das Hydrolyseprodukt XV liess sich durch Bestrahlung in Methanol mit dem Hg-Niederdruckstrahler wieder in das Produkt XIV überführen.

4.2. *Mit Allylalkohol.* 700 mg 3,3-Dimethyl-2-phenyl-indolenin (XIII) und 60 mg Benzophenon in 600 ml Allylalkohol hat man 48 Std. in der Umwälzapparatur mit einem Hg-Niederdruckstrahler HANAU NK 6/20 bestrahlt. Insgesamt wurden 3 Ansätze bestrahlt, die gemeinsam aufgearbeitet wurden. Nach dem Abdampfen des Allylalkohols im Vakuum wurde der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und dreimal an feinem Silikagel mit Tetrachlorkohlenstoff-Methylenchlorid-Gemischen und Methylenchlorid chromatographiert. Zuerst wurden geringe Mengen von Substanzen mit oranger und rötlicher Cer(IV)-sulfat-Reaktion eluiert. Darauf folgte ein Photoprodukt mit intensiver blutroter Cer(IV)-sulfat-Reaktion. Diesem schloss sich eine Fraktion mit unverändertem Ausgangsmaterial an. Als letzte Fraktion wurde ein Produkt mit dunkelroter Cer(IV)-sulfat-Reaktion eluiert. Die an Produkt mit blutroter Cer(IV)-sulfat-Reaktion angereicherten Fraktionen wurden in kleinen Portionen bei 80–110° (Luftbadtemperatur)/0,001 Torr als farbloses Öl destilliert (472 mg). Das wenig beständige Produkt konnte nicht vollständig rein erhalten werden. Es zeigte ein typisches Indolin-UV.-Spektrum (λ_{max} 242, 289 m μ ; λ_{min} 225, 272 m μ). Im IR.-Spektrum (CCl₄) finden sich bei 1667 cm⁻¹ eine Doppelbindungsbande und bei 1605 cm⁻¹ die Indolinbande. Vernünftige Analysenwerte konnten nicht erhalten werden. Bei der Bestrahlung von XIII in Allylalkohol-Aceton entstand das Photoprodukt in schlechterer Ausbeute, bei der Bestrahlung in reinem Allylalkohol konnte seine Entstehung nicht beobachtet werden.

Durch Behandlung mit Säure ging das instabile Produkt in eine kristallisierte Verbindung über: 470 mg rohes Photoprodukt mit blutroter Cer(IV)-sulfat-Reaktion hat man in 30 ml Benzol mit 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure 15 Min. auf 100° erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch in Hexan-Benzol 1:3 an Kieselgel chromatographiert. Die vereinigten Fraktionen mit dunkelroter Cer(IV)-sulfat-Reaktion gaben aus Essigester-Methanol 282 mg farb-

¹²⁾ Dieses Flüssigkeitsfilter lässt nur Licht einer Wellenlänge >280 m μ passieren: A.E.H. MEYER & E.O. SEITZ, Ultraviolette Strahlen, S. 140. Berlin 1949.

lose Kristalle, die nach Umlösen aus Hexan, Essigester und Hochvakuumsublimation bei 180–200° (Luftbad)/0,001 Torr bei 237° schmolzen, wieder fest wurden und den zweiten Smp. 246–247° zeigten. UV.-Spektrum: λ_{max} 246 (4,31), 298 (3,81); λ_{min} 230 (4,12), 274 (3,37).

$C_{98}H_{98}N_2$	Ber. C 87,31	H 7,33	N 5,36%
(522,20)	Gef. „ 87,84; 87,40	„ 7,45; 7,41	„ 5,34%

Massenspektrometrisch gemessenes MG: 522.

Das Sekundärprodukt mit dunkelroter Cer(IV)-sulfat-Reaktion wurde auch beim langsamen Filtrieren einer benzolischen Lösung des instabilen Photoproduktes durch eine Silikagelsäule erhalten. Mit Pd-Mohr in Essigester oder mit Platinoxid in Essigsäure-Essigester-Gemisch wurde kein Wasserstoff aufgenommen. Nach Erhitzen des kristallinen Produktes mit 1N H_2SO_4 in wässrigem Dioxan während 4 Std. auf 120° oder mit 1N KOH in wässrigem Dioxan liess sich nur unverändertes Ausgangsmaterial nachweisen.

5. *Photoreaktion von Methanol mit 1,2-Dianilino-äthan*: 1,1 g des Amins in 700 ml Methanol und 5 ml Essigsäure¹³⁾ wurden 14 Std. mit dem Niederdruckstrahler HANAU NK 6/20 in der Umwälzapparatur unter Stickstoff bestrahlt. Anschliessend wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand in benzolischer Lösung zweimal an Kieselgel (MERCK 0,05–0,2 mm) chromatographiert. Als rasch wandernde Fraktion wurde eine Verbindung mit grauvioletter Kaliumjodoplatinat-Farb-reaktion eluiert; darnach folgte unverändertes Ausgangsmaterial (20–30%); an der Säule blieben harzige Substanzen zurück. Das rasch wandernde Hauptprodukt (220 mg, 19%; bei einem zweiten analogen Versuch Ausbeute 17,4%) schmolz nach Umlösen aus Pentan bei 125,5–126°. Der Misch-Smp. mit authentischem N,N'-Diphenyl-tetrahydro-imidazol¹⁴⁾ zeigte keine Erniedrigung; auch die IR.-Spektren waren identisch.

$C_{15}H_{16}N_2$ (224,29)	Ber. C 80,32	H 7,19%	Gef. C 80,28	H 7,33%
----------------------------	--------------	---------	--------------	---------

Bei der Bestrahlung von 41 mg 1,2-Dianilino-äthan in 10 ml Methanol in einem hochvakuum-evakuierten Quarzrohr entstand das Photoprodukt auf Grund der dünn-schichtchromatographischen Analyse in ungefähr gleicher Ausbeute. Auch bei Anwesenheit von Luft-Sauerstoff trat die Reaktion ein. Bildung von N,N'-Diphenyl-tetrahydro-imidazol konnte nicht nachgewiesen werden, wenn man Dianilino-äthan in Methanol mit oder ohne Essigsäure und in Stickstoff oder Luftatmosphäre 6 Std. auf 130° erhitzt. Beim Bestrahlen von Dianilino-äthan mit Äthanol oder Benzylalkohol entstanden neben viel Harzen Photoprodukte nur in Spuren. (Über Versuche, bei denen besonders gefilterte Strahlungsquellen verwendet wurden: siehe theoretischer Teil.)

ZUSAMMENFASSUNG

Die Photoreaktionen von Indoleniniumsalzen, Indoleninen, Indolinen und 1,2-Dianilino-äthan mit Methanol wurden untersucht. Aus den Indoleniniumsalzen I und III bilden sich mit Licht einer Wellenlänge $< 190 m\mu$ ohne Sensibilisator oder mit Licht der Wellenlänge $254 m\mu$ bei Gegenwart von Sensibilisatoren die C-Hydroxymethylverbindungen IV und VI. Aus den Indoleninen IX und XIII entstehen dabei die Oxazolderivate X und XIV. Aus den Indolinen XI und XV bilden sich mit Methanol unter denselben Bestrahlungsbedingungen X und XIV, aus 1,2-Dianilino-äthan N,N'-Diphenyl-tetrahydroimidazol. Mit Alkoholen lässt sich die Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung in Indoleniniumsalzen und Indoleninen, am selektivsten mit Licht einer Wellenlänge $> 280 m\mu$, reduzieren.

Zürich, Organisch-chemisches Institut der Universität

¹³⁾ Der Zusatz von Essigsäure ist nicht notwendig.

¹⁴⁾ H. WANZLICK & W. LÖCHEL, Chem. Ber. 86, 1463 (1953).