

NEUE PHOTOISOMERISIERUNGEN VON INDOLENIN-1-OXIDEN

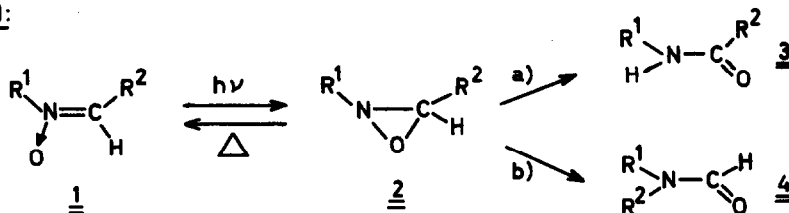
Dietrich Döpp

Institut für Organische Chemie der Universität, D-75 Karlsruhe

(Received in Germany 21 June 1972; received in UK for publication 22 June 1972)

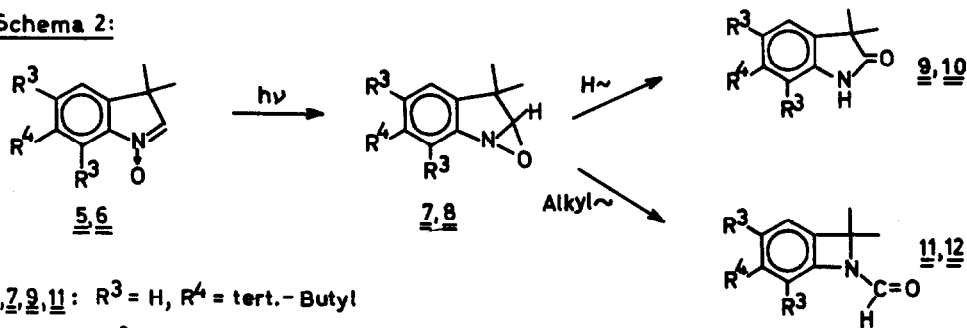
Nitrone werden leicht zu Oxaziridinen photoisomerisiert¹⁾. Die so aus Aldonitronen 1 entstehenden Oxaziridine 2 haben ihrerseits neben der Rückreaktion prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Weiterreaktion^{2, 3)} unter Bruch der N-O Bindung: a) 1, 2-Wanderung des Wasserstoffs vom α -C-Atom zum Stickstoff unter Bildung eines sekundären Amids 3, b) 1, 2-Wanderung des Restes R^2 vom α -C-Atom an den Stickstoff, wobei ein tertiäres Formamid 4 entsteht (Schema 1).

Schema 1:



Wendet man dieses Schema auf die Indolenin-1-oxide 5 und 6 an, erwartet man als stabile Endprodukte ihrer lichtinduzierten Isomerisierung die Oxindole 9 bzw. 10 sowie die Benzazetidine 11 bzw. 12 (Schema 2).

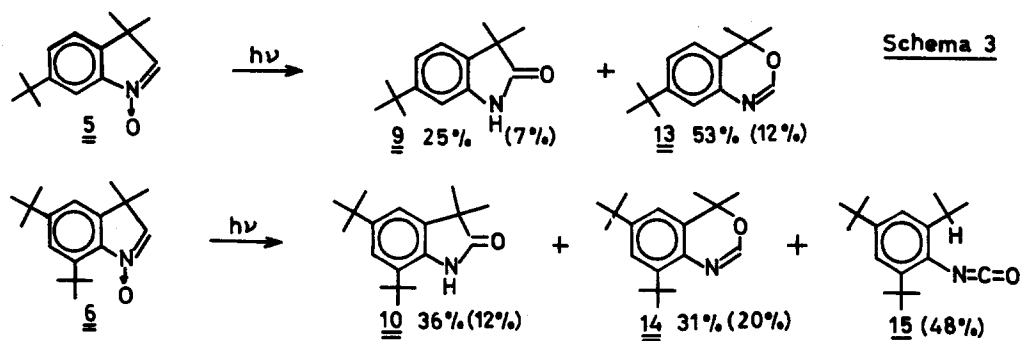
Schema 2:



5,7,9,11: $R^3 = H$, $R^4 = \text{tert.-Butyl}$

6,8,10,12: $R^3 = \text{tert.-Butyl}$, $R^4 = H$

3,3-Dimethyl-6-tert.-butyl-3H-indol-1-oxid (5)⁴ und 3,3-Dimethyl-5,7-di-tert.-butyl-3H-indol-1-oxid (6)⁵ standen als Produkte der Photolyse von 2-Nitro-1,4-di-tert.-butylbenzol bzw. 2-Nitro-1,3,5-tri-tert.-butylbenzol zur Verfügung. Lösungen von jeweils 2 mMol 5 bzw. 6 in 200 ml Methanol oder Cyclohexan wurden 10 - 15 Minuten unter Spülung mit reinstem Stickstoff mit einer Hanau 150 W Hg-Hochdrucktauchlampe durch einen Kühlmantel aus Duran-glas ($\lambda \geq 280$ nm) belichtet. Dabei wurden Umsätze zwischen 70 % und 90 % erzielt. Die erhaltenen Produkte zeigt Schema 3, die Ausbeuten sind auf nicht zurückgewonnenes Ausgangsmaterial bezogen. Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf Cyclohexan bzw. (in runden Klammern) auf Methanol als Lösungsmittel.

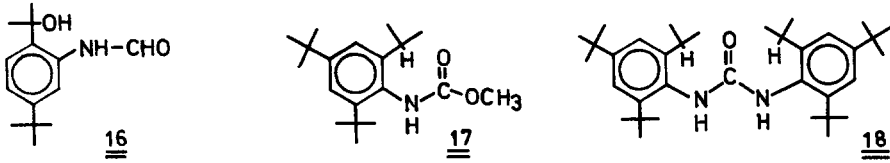


Es fällt auf, daß die nach Schema 2 erwarteten Laktame 9 und 10 nur als Nebenprodukte auftreten und die Benzazetine 11 bzw. 12 nicht gefunden wurden. Die Hauptprodukte sind die Benzoxazine 13 bzw. 14 und (nur aus 6) das Isocyanat 15. Aus dem Produktgemisch der Photolyse von 5 wurde 13 heraussublimiert, alle anderen Produkte wurden durch präparative Schichtchromatographie getrennt.

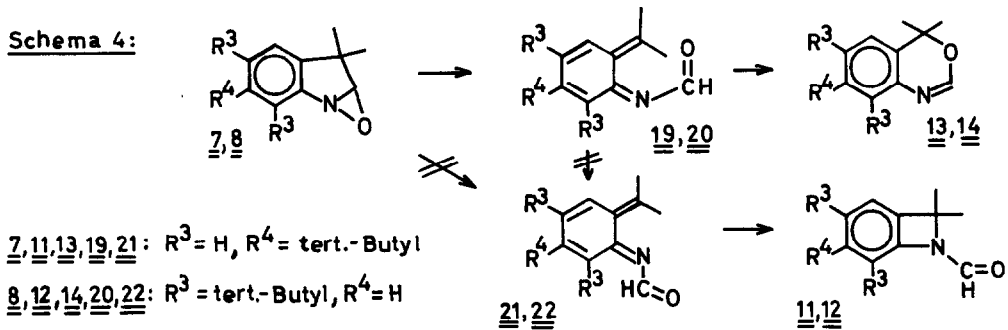
Die Oxindole 9⁶ und 10⁵ wurden bereits früher beschrieben. Auch 4,4-Dimethyl-6,8-di-tert.-butyl-4H-3,1-benzoxazin (14) war bereits unter den Produkten der lösungsmittelfreien Photolyse von 2-Nitro-1,3,5-tri-tert.-butylbenzol in sehr geringer Menge aufgefunden worden⁵. 4,4-Dimethyl-7-tert-butyl-4H-3,1-benzoxazin (13) bildet farblose Kristalle vom Schmp. 70 - 71°⁷). Bereits bei der Chromatographie an Kieselgel oder beim Stehen an der Luft wird es zum früher beschriebenen⁴ Dimethyl-(2-formyl-amino-4-tert.-butylphenyl)carbinol (16) hydrolysiert.

2-Isopropyl-4,6-di-tert.-butylphenylisocyanat (15)⁷ wird bevorzugt bei der Photolyse von 6 in Methanol erhalten. Bei Raumtemperatur verläuft die Addition des Lösungsmittels an die sterisch gehinderte Isocyanat-Gruppe nur sehr langsam, beim Kochen der Photolysate oder frisch bereiteter methanolischer Lösungen von kristallinem (Schmp. 59 - 60°) 15 entsteht jedoch

glatt das Urethan 17. Beim Stehen an der Luft geht 15 in den symmetrischen Harnstoff 18 über. Die NMR-Spektren (in DCCl_3) von 15 und 17 zeigen deutlich je ein Dublett (6H) und ein Quintett (1H) für die Isopropylgruppe sowie ein AB-System für die Arylprotonen.



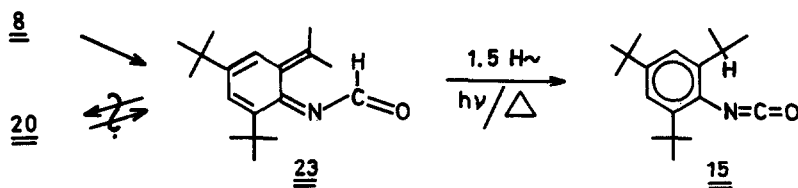
Die Isomerisierungen $5 \rightarrow 13$ und $6 \rightarrow 14$ werden wie folgt erklärt (Schema 4): Die primär photolytisch gebildeten Oxaziridine 7 bzw. 8 zerfallen unter Bruch der N-O- und $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Bindungen zu den N-Formylazachinodimethanen 19 bzw. 20, die einem schnellen, hexatrien-analogen Ringschluß zu 13 bzw. 14 unterliegen⁸⁾. Die cisoiden Konformation von 19 bzw. 20 ist durch die Geometrie der nicht isolierten Vorstufen 7 bzw. 8 begünstigt. Würden direkt aus 7 bzw. 8 oder durch cis \rightarrow trans-Isomerisierung von 19 bzw. 20 die transoiden Konformere 21 bzw. 22 entstehen, müßten sich ihre Folgeprodukte, die Benzazetidine 11 bzw. 12, auffinden lassen.



Eine Photoisomerisierung zum Isocyanat wird nur bei der Photolyse des Nitrons 8 in Methanol beobachtet. Möglicherweise destabilisiert die der Stickstoff-Funktion benachbarte tert.-Butylgruppe die cisoiden Konformation 20 (und damit auch den zu 14 führenden Übergangszustand) zugunsten einer Konformation 23 mit peripherem solvatisiertem Carbonyl-O-Atom. Eine 1.5-Wasserstoffverschiebung⁹⁾ führt direkt zu 15 (Schema 5).

Die Belichtung von 6 in Methanol-d_4 und der sorgfältige massenspektroskopische Vergleich des so gewonnenen 15 mit einer Probe, die durch Belichtung von 6 in unmarkiertem Methanol erhalten wurde, zeigten keinen Einbau von Deuterium in 15. Es ist somit ausgeschlossen, daß

Schema 5:



der benzyliche Wasserstoff der Isopropylgruppe in 15 aus dem Lösungsmittel stammt.

Mit Versuchen zur Aufklärung der Multiplizität der beteiligten angeregten Zustände sind wir beschäftigt, ebenso mit weiteren mechanistischen Aspekten der beschriebenen Isomerisierungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für eine Sachbeihilfe, Herrn U. Tanger für die Aufnahme der Massenspektren, Frl. I. Gerhardt für Elementaranalysen und Frl. R. Gantz für UV- und IR-Spektren.

Literatur

1. Neuere Zusammenfassung: G. G. Spence, E. C. Taylor und O. Buchardt, Chem. Revs. 70 231 (1970)
2. F. Kröhnke, Liebigs Ann. Chem. 604, 203 (1958)
3. J. S. Splitter, u. M. Calvin, J. Org. Chem. 23, 651 (1958)
4. D. Döpp, Tetrahedron Letters 1971, 2757.
5. D. Döpp und K.-H. Sailer, Tetrahedron Letters 1971, 2761
6. D. Döpp, Chem. Commun. 1968, 1284; Chem. Ber. 104, 1043 (1971)
7. Alle neuen Produkte geben korrekte Elementaranalysen. IR-, UV-, NMR- und Massenspektren stehen in Einklang mit den gezeigten Strukturen.
8. Vergleiche den analogen Ringschluß cisoider Acyl-o-Chinodimethane zu Isochromenen: R. Hug, H.-J. Hansen und H. Schmid, Helv. Chim. Acta 55, 10 (1972)
9. Sigmatrope 1.5-Wasserstoffverschiebungen von Aldehyd-H-Atomen sind bekannt: Thermische Isomerisierung von 2.4-Pentadienal zu 1-Propenylketen: P. Schiess und P. Radimerski, Angew. Chem. 84, 345 (1972); Lichtinduzierte Umlagerung von 2.4-Pentadienalen in ungesättigte Ketene: P. Schiess und Chr. Suter, Helv. Chim. Acta 54, 2636 (1971).