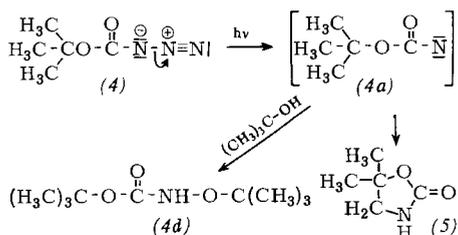


Bei der Photolyse des t-Butylesters (4) in t-Butanol reagiert das intermediär entstehende t-Butyloxycarbonylazen (4a) nicht nur mit dem tertiären Alkohol zum N-t-Butyloxycarbonylamin (4d), Fp = 70–71 °C, 29 % Ausbeute,



sondern bevorzugt intramolekular zum 5,5-Dimethyl-2-oxazolidon (5), Fp = 80–82 °C, 60 % Ausbeute [4], wobei sich der Azenrest offenbar in eine CH-Bindung der t-Butylgruppe einschleibt.

Eingegangen am 3. Juli 1964 [Z 770]

[1] Alkoholische Lösungen von (1) wurden mit einer UV-Hochdrucklampe (Typ S 81, Hanauer Quarzlampengesellschaft) bei Rückflußtemperatur bestrahlt; ähnliche Ergebnisse wurden bei der Bestrahlung mit einer UV-Niederdrucklampe (Typ NK 6/20, Hanauer Quarzlampengesellschaft) bei Raumtemperatur erhalten.

[2] K. Hafner u. C. König, *Angew. Chem.* 75, 89 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 96 (1963); W. Lwowski u. T. W. Mattingly, *Tetrahedron Letters* 1962, 277; G. Jäger, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1962.

[3] Vgl. die photochemisch induzierte Reduktion von Benzophenon zu Benzhydrol durch Isopropanol: A. Schönberg: *Präparative Organische Photochemie*. Springer, Heidelberg 1958, S. 115.

[4] Bei der Photolyse von (4) in Acetonitril erhält man (5) in Ausbeuten bis zu 80 %.

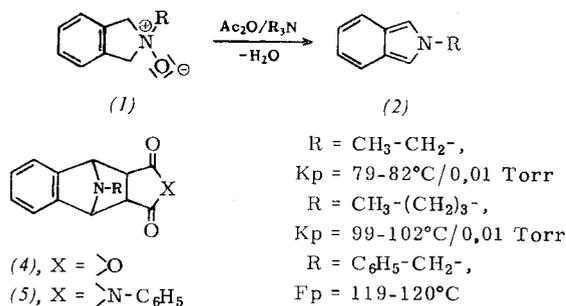
N-Alkylisindole aus N-Alkylisindolin-N-oxiden

Von Dr. R. Kreher und Dipl.-Ing. J. Seubert

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Herrn Prof. C. Schöpf zum 65. Geburtstag gewidmet

N-Alkylisindolin-N-oxide (1), die man aus N-Alkylisindolin mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung in guten Ausbeuten erhält [1], werden durch Essigsäureanhydrid/Triäthylamin bereits bei 0 °C in N-Alkylisindole (2) übergeführt, die wir durch Destillation oder Kristallisation in Ausbeuten



bis zu 75 % gewinnen konnten. Sie bilden mit Dienophilen wie Maleinsäureanhydrid [2] oder N-Phenylmaleinsäureimid die Addukte (4) bzw. (5).

Die Bildung der N-Alkylisindole (2), die auf diesem Weg leicht aus (1) zugänglich sind, verläuft analog der Darstellung

von N-Alkylpyrrolen aus N-Alkyl- Δ^3 -pyrrolin-N-oxiden [3]. Führt man die Zersetzung von (1) nicht in Essigsäureanhydrid/Triäthylamin bei 0 °C durch, sondern bei 120 °C in der Schmelze, so erhält man ein Gemisch von N-Alkylisindol und N-Alkylisindolin, das sich nicht trennen läßt [1].

Eingegangen am 10. Juli 1964 [Z 779]

[1] J. Thesing, W. Schäfer u. D. Melchior, *Liebigs Ann. Chem.* 671, 119 (1964).

[2] Vgl. G. Wittig et al., *Liebigs Ann. Chem.* 572, 1 (1951); 589, 55 (1954).

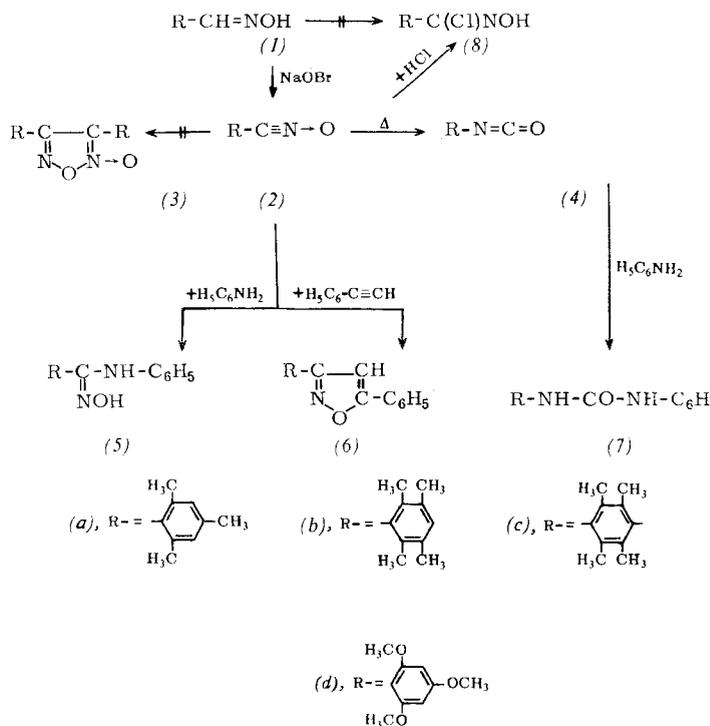
[3] R. Kreher u. H. Pawelczyk, *Angew. Chem.* 76, 536 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, (1964), im Druck.

Stabile aromatische Nitriloxyle [1]

Von Prof. Dr. Ch. Grundmann und Judith M. Dean

Mellon Institute, Pittsburgh, Pennsylvania (USA)

Alle bisher bekannten aromatischen Nitriloxyle (2) sind unbeständig; sie dimerisieren in Stunden oder höchstens Tagen zu Furoxanen (3) [2]. Studien an Stuart-Briegleb-Modellen ließen es jedoch möglich erscheinen, in aromatischen Nitriloxiden die o,o'-Stellungen mit sperrigen Substituenten zu besetzen, so daß die Dimerisierung sterisch verhindert wird,



während die Additionsfähigkeit der Nitriloxylgruppe erhalten bleibt. Die Darstellung der Nitriloxyle (2a–2d) hat diese Vorstellungen bestätigt. (2c) ist das erste rein dargestellte difunktionelle Nitriloxyl [3]. (2a–2d) sind gut kristallisierte Verbindungen, die bei Raumtemperatur in festem Zustand und in Lösung unbegrenzt haltbar sind. Ihre Dimerisation zu Furoxanen konnte bisher nicht erzwungen werden. (2a) und (2b) lagern sich oberhalb 120 °C langsam in die Isocyanate (4) um, die durch Umsatz mit Anilin als substituierte Harnstoffe (7) charakterisiert wurden. Mit Anilin oder Phenylacetylen reagieren (2a–2d) sehr leicht zu den Hydroxamsäureaniliden (5) bzw. den 5-Phenylisoxazolen (6). Chlorwasserstoff wird unter Bildung der Hydroxamsäurechloride (8) angelagert. Zur Synthese der Nitriloxyle (2a–2d) erwies sich das übliche Verfahren (Chlorierung der Oxime (1) zu