

Dietrich Döpp

Photochemie aromatischer Nitroverbindungen, II¹⁾

Lichtinduzierter intramolekularer Ringschluß von *o*-Nitro-*tert*-butylbenzol²⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Marburg und der Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum³⁾

(Eingegangen am 14. Dezember 1970)



Die Photolyse von 2-Nitro-1-*tert*-butyl-benzol (**1**) in methanolischer Natronlauge liefert neben geringen Mengen der Hydroxyazoverbindung **2** in 66 proz. Ausbeute 1-Hydroxy-3,3-dimethyl-3*H*-indolone-(2) (**3a**), dessen Struktur spektroskopisch sowie durch Reduktion zum bekannten 3,3-Dimethyl-3*H*-indolone-(2) (**6**) gesichert wird. Das Massenspektrum von **3a** wird diskutiert.

Photochemistry of Aromatic Nitro Compounds, II¹⁾

Photoinduced Intramolecular Ring Closure of *o*-Nitro-*tert*-butylbenzene²⁾

Photolysis of *o*-nitro-*tert*-butylbenzene (**1**) in methanol containing sodium hydroxide leads to formation of small amounts of hydroxyazocompound **2** and to a 66% yield of 1-hydroxy-3,3-dimethyl-2(3*H*)-indolone (**3a**), the structure of which is confirmed spectroscopically and by reduction to the known 3,3-dimethyl-2(3*H*)-indolone (**6**). The mass spectrum of **3a** is discussed.



Die durch Fixierung an zwei benachbarte Positionen des Benzolringes erzwungene größtmögliche räumliche Nähe der potentiellen Reaktanden ließ *o*-Nitro-*tert*-butylbenzole als Studienobjekte zum Auffinden neuer lichtinduzierter Reaktionen aromatischer Nitroverbindungen interessant erscheinen.

Das Ultraviolettspektrum des Nitrobenzols⁴⁻⁷⁾ zeigt in Kohlenwasserstofflösung ein Maximum bei 251 nm (ϵ 8900), das in polaren protischen Lösungsmitteln langwellig verschoben wird (in Wasser: 268,5 nm, ϵ 7800⁸⁾), und schwache Schultern bei

¹⁾ I. Mitteil.: *D. Döpp*, Chem. Commun. **1968**, 1284.

²⁾ Teil der Habilitationsschrift *D. Döpp*, Universität Karlsruhe 1970.

³⁾ Derzeitige Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität, 75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee.

⁴⁾ *J. N. Murrell*, Elektronenspektren organischer Moleküle, S. 213, Bibliographisches Institut, Mannheim 1967.

⁵⁾ *S. Nagakura, M. Kojima und Y. Maruyama*, J. molecular Spectroscopy **13**, 174 (1964).

⁶⁾ *K. L. Wolf und W. Herold*, Z. physik. Chem., Abt. B **13**, 201 (1931).

⁷⁾ *B. M. Wepster*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76**, 335 (1957).

⁸⁾ *H. H. Jaffé und M. Orchin*, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, S. 257, J. Wiley & Sons, New York und London 1962.

280 und 340 nm ($\epsilon \approx 140$). Die Zuordnung der letzteren zu einem $n-\pi^*$ -Übergang ist widersprüchlich^{5,6,9,10)}. Im Gegensatz dazu zeigt *o*-Nitro-tert.-butylbenzol (**1**) im UV-Spektrum nur ein flaches Maximum bei 340 nm ($\epsilon 250$) und gleichzeitig bei 250 nm gegenüber Nitrobenzol stark verminderte Absorptionsintensität ($\epsilon 1540$), der Übergang von unpolaren auf protische Lösungsmittel ist auf das Spektrum fast ohne Einfluß⁷⁾. Der Intensitätsschwund bei 250 nm muß mit einer Verdrillung der Nitrogruppe in **1** um ca. 65° aus der Ebene des Benzolringes gedeutet werden⁷⁾. Gleichzeitig bedingt die Verdrillung jedoch auch eine bessere Überlappung wenigstens eines nichtbindenden p-Orbitals an einem Sauerstoffatom der Nitrogruppe mit den π -Orbitalen des Benzolringes, was sich in einem Intensitätszuwachs derjenigen Banden äußern sollte, denen $n-\pi^*$ -Charakter zugeschrieben wird⁴⁾. Tatsächlich absorbiert **1** bei 340 nm intensiver ($\epsilon 250$) als Nitrobenzol ($\epsilon 160$)⁴⁾.

Für die Photoreduktion des Nitrobenzols mit 366-nm-Licht in Isopropylalkohol¹¹⁾ wird der unterste angeregte Triplettzustand des Nitrobenzols mit $n-\pi^*$ -Konfiguration verantwortlich gemacht, dessen Lebensdauer auf etwa 10⁻⁹ Sek. geschätzt wird¹²⁾. In erster Näherung sollte man beim *o*-Nitro-tert.-butylbenzol (**1**) für die Population, Konfiguration, Energie und Reaktivität des untersten angeregten Triplettzustandes ähnliche Verhältnisse erwarten wie beim Nitrobenzol. Angesichts der kurzen Lebensdauer des untersten angeregten Nitrobenzol-Triplets muß es jedoch von Vorteil sein, den Reaktionspartner, die tert.-Butylgruppe, in größtmöglicher Nachbarschaft zur Nitrogruppe zu fixieren, um eine diffusionsunabhängige intramolekulare Wasserstoffabstraktion gegenüber einer intermolekularen und damit diffusionsabhängigen Reaktion zu begünstigen. Zudem ist über die Reaktivität einer angeregten aromatischen Nitrogruppe gegenüber solchen Wasserstoffatomen der Seitenkette, die keine Aktivierung erfahren, nichts bekannt. Demgegenüber wurde die Lichtempfindlichkeit von Nitrobenzol mit benzylischen Wasserstoffatomen in der zur Nitrogruppe *o*-ständigen Seitenkette schon früh als allgemein erkannt¹³⁾ und seitdem mit vielen Beispielen belegt¹⁴⁾. Jedoch kennt man einzelne Fälle intramolekularer Angriffe der angeregten *o*-Nitrogruppe auf durch Heteroatome aktivierte β -Wasserstoffatome in 2,4-Dinitro-phenylaminosäuren¹⁵⁾, 2,4-Dinitro-phenoxyessigsäuren¹⁶⁾ und tertiären *o*-Nitranilinen¹⁷⁾.

Eine etwa 2proz. Lösung von **1** in methanolischer Natronlauge färbte sich bei der Bestrahlung unter Stickstoff mit einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe durch

⁹⁾ M. Godfrey und J. N. Murrell, Proc. chem. Soc. [London] **1961**, 171.

¹⁰⁾ H. Labhart, Tetrahedron [London] **19**, Suppl. 2, 223 (1963).

¹¹⁾ R. Hurley und A. C. Testa, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4330 (1966); **89**, 6917 (1967).

¹²⁾ R. Hurley und A. C. Testa, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1949 (1968).

¹³⁾ F. Sachs und S. Hilpert, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3425 (1904).

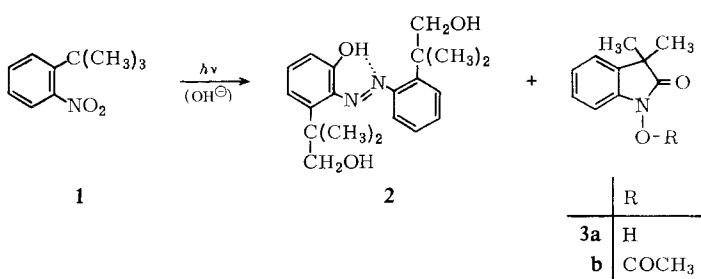
¹⁴⁾ Neuere Arbeiten: H. Morrison und B. H. Migdalof, J. org. Chemistry **30**, 3996 (1965); J. A. Barltrop, P. J. Plant und P. Schofield, Chem. Commun. **1966**, 822; E. Hadjoudis und E. Hayon, J. physic. Chem. **74**, 2224, 3184 (1970); A. Patchornik, B. Amit und R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. **92**, 6333 (1970).

¹⁵⁾ D. J. Neadle und R. J. Pollitt, J. chem. Soc. [London] C **1967**, 1764; **1969**, 2127; O. Meth-Cohn, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 1235.

¹⁶⁾ P. J. McFarlane und D. W. Russel, Chem. Commun. **1969**, 475.

¹⁷⁾ H. W. Heine, G. J. Blosick und G. B. Lowrie III, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 4801; R. Fielden, O. Meth-Cohn und H. Suschitzky, ebenda **1970**, 1229.

Solidex-Glas (nicht transparent unterhalb 280 nm) orange. Nach fünf Stunden trennte man die neutralen Bestandteile von den alkalilöslichen durch Ätherextraktion des Eindampfrückstandes. Die neutrale Fraktion enthielt 87 % des eingesetzten Ausgangsmaterials, das im Vakuum von einem komplexen Gemisch (5 % der neutralen Fraktion) von zehn Verbindungen abdestilliert wurde und im Gaschromatogramm keine Verunreinigungen zeigte. Es gelang bisher nicht, die überwiegend nur in Mengen von jeweils wenigen Milligramm anfallenden Nebenprodukte quantitativ zu trennen. Durch préparative Schichtchromatographie¹⁸⁾ konnte jedoch mit 3.9 % Ausbeute eine orangerote Verbindung vom Schmp. 135–136°, dem Molgewicht 342 und der Elementarzusammensetzung C₂₀H₂₆N₂O₃ abgetrennt werden, der aufgrund der folgenden spektroskopischen Befunde die Struktur **2** zukommt. Das Elektronenspektrum



zeigt zwei Maxima bei 341.5 (18300) und 243.7 nm (8300). Das phenolische H-Atom in der festen Wasserstoffbrücke zur Azogruppe gibt sich durch sein scharfes NMR-Signal bei $\tau = 3.33$ und eine auch in 10^{-3} m Lösung sehr breite (3300–2150/cm) OH-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum zu erkennen. Letzteres zeigt auch für die alkoholischen Hydroxylgruppen Banden bei 3609 und 3470/cm, von denen die höherfrequente einer Wasserstoffbrücke zum Benzolring zugeordnet werden kann¹⁹⁾.

Aus dem alkalischen Auszug wird das kristalline Hauptprodukt **3a** mit 66 % Ausbeute (bezogen auf nicht zurückgewonnenes Ausgangsmaterial) isoliert. Elementaranalyse und massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung sprechen für die Zusammensetzung C₁₀H₁₁NO₂. Mit Eisen(III)-chlorid in Methanol wird eine tiefblaue Farbe erhalten, die für 1-Hydroxy-3H-indolone-(2) charakteristisch ist²⁰⁾. Der einfachste Vertreter dieser Substanzklasse, 1-Hydroxy-3H-indolone-(2) (**4a**), ist durch Reduktion von *o*-Nitro-phenylessigsäure mit Zink leicht zugänglich²⁰⁾. Ein Vergleich charakteristischer Absorptionen zeigt gute Übereinstimmung zwischen **3a** und **4a** bzw. den Acetyl derivaten **3b** und **4b** (s. Tab.).

Sowohl **4a** als auch **4b** werden durch Kochen mit Zink in verdünnter Essigsäure zu Oxindol (**5**) reduziert²¹⁾. Ebenso und auch durch Erhitzen mit Triphenylphosphin

¹⁸⁾ In Anlehnung an *H. Halpaap*, Chemie-Ing.-Techn. **35**, 488 (1963).

¹⁹⁾ *P. v. R. Schleyer, C. Wintner, D. S. Trifan und R. Bacska*, Tetrahedron Letters [London] **1959**, (14) 1.

²⁰⁾ *A. Reissert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3921 (1908).

²¹⁾ *G. Heller*, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1907 (1910).

im Einschmelzrohr ließ sich **3a** glatt in 3,3-Dimethyl-3*H*-indolon-(2) (**6**) überführen, das mit einer nach *Brunner*²²⁾ aus 1-Phenyl-2-isobutyryl-hydrazin (**7**) durch Erhitzen mit Calciumoxid dargestellten Probe identisch war.

Charakteristische Absorptionen von **3a**, **4a**, **3b** und **4b**

R			
a H	UV, λ_{\max} [nm], (ϵ)	257.8 (9600) ^{a)} 282.1 (10400) ^{c)}	255.4 (10300) ^{b)} 278.0 (11400) ^{c)}
	IR [cm^{-1}]	$\nu_{\text{OH}}^{\text{d})}$ $\nu_{\text{C=O}}^{\text{e})}$ $\omega_{\text{aryl}}^{\text{f})}$	3550 – 2200 1694 1619
b COCH ₃	IR ^{e)} [cm^{-1}]	$\nu_{\text{C=O}}$, Ester $\nu_{\text{C=O}}$, Ring $\omega_{\text{aryl}}^{\text{f})}$	1810 1728 1619

a) In Cyclohexan.

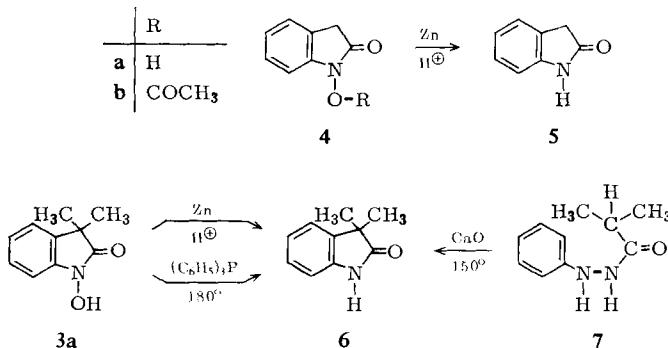
b) In Dioxan.

c) In 0.1 n NaOH.

d) 10^{-3} m in Tetrachlorkohlenstoff.

e) In Chloroform.

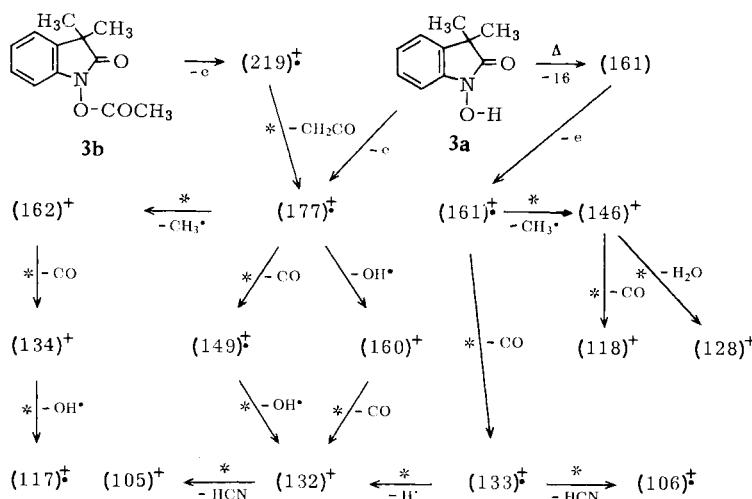
f) Intensive Gerüstschwingung.



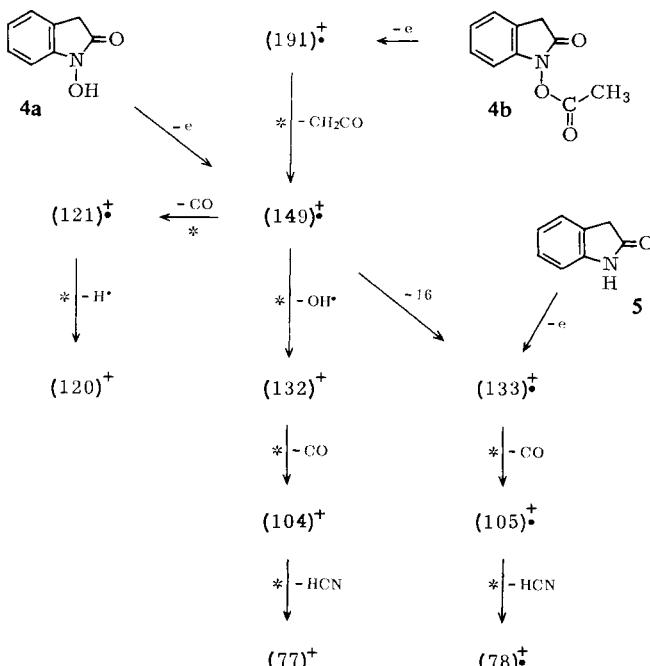
Das Massenspektrum von **3a** zeigt ein komplexes Zerfallsschema. Die intensivsten Peaks sind in der Reihenfolge abnehmender Intensität m/e 132 (Basispeak), 177 (95, M^+), 146 (94), 161 (73), 134 (71), 117 (44). Zur Erklärung des Ions m/e 161 muß angenommen werden, daß **3a** vor der Elektronenstoßionisation ein Sauerstoffatom durch thermische Anregung verliert (s. Schema 1).

Das Acetyllderivat **3b** mündet nach Verlust der Acetylgruppe als Keten in das Zerfallsschema von **3a** ein, man beobachtet viele mit **3a** gemeinsame Bruchstücke, nämlich m/e 177 (Basispeak), 146 (88), 161 (82), 132 (52), 134 (40) und zusätzlich m/e 219 (20, M^+) sowie 43 (40). Die Verbindungen **4a** und **4b** haben ähnliche Zerfalls-eigenschaften, jedoch weniger Verzweigungsmöglichkeiten (s. Schema 2).

²²⁾ K. Brunner, Mh. Chem. **18**, 95, 531 (1897).



Schema 1. Elektronenstoßinduzierter Zerfall der Verbindungen **3a** und **3b**, soweit er durch metastabile Ionen belegt ist



Schema 2. Elektronenstoßinduzierter Zerfall der Verbindungen **4a**, **4b** und **5**, soweit er durch metastabile Ionen belegt ist

Für **4a** wird massenspektrometrisch das korrekte Molekulargewicht (149) nur bei Verwendung eines Direkteinlaßsystems gefunden, in dem die Probe eine Temperatur von etwa 70° annimmt. Das Molekül-Ion erscheint dabei als der Basispeak. Wird die Probe (Zersetzungstemperatur 201°) über ein Hochtemperatur-Einlaßsystem bei 140° eingegeben, so findet man nur einen sehr schwachen Molekülpeak, im übrigen ähnelt das Spektrum sehr dem des Oxindols (**5**)²³⁾. Diese Labilität der *N*-Hydroxygruppe gegenüber Erwärmung und gleichzeitigem Elektronenbeschuß wurde auch für andere 1-Hydroxy-3*H*-indolone beobachtet²⁴⁾.

Das Photoprodukt **3a** ist unter den Photolysebedingungen stabil, ebenso das Ausgangsmaterial **1** im Dunkeln gegen siedende methanolische Natronlauge. Sauerstoff unter Atmosphärendruck verhindert die Bildung von **3a** nicht, die Ausbeute wird jedoch durch die Bildung stark absorbierender farbiger Nebenprodukte geringer.

Das Endergebnis der Umwandlung von **1** in **3a** ist die Oxydation einer Methylgruppe zur Carboxylstufe und die Reduktion der Nitrogruppe zur Hydroxylamino-Stufe, wobei zwei Wasserstoffatome von einem externen Reaktionspartner übernommen werden. Vieles spricht dafür, daß Luftsauerstoff bei der Aufarbeitung zugegen sein muß. Details des Reaktionsablaufes werden in einer nachfolgenden Arbeit²⁴⁾ behandelt.

Herrn Dr. U. I. Záhorszky danke ich für die Aufnahme der Massenspektren und Fräulein D. Becker für experimentelle Mithilfe.

Beschreibung der Versuche

Schmpp. wurden unter dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und korrigiert. Elektronenspektren: Beckman DK 2A; IR-Spektren: Perkin-Elmer 421; NMR-Spektren: Varian S-60-A, Tetramethylsilan (τ 10.0) als innerer Standard. Massenspektren: Atlas CH4. Elementaranalysen: Dr. O. Pfund und M. Beller, Göttingen.

*Präparative Plattenchromatographie*¹⁸⁾: Glasplatten (48 × 20 cm) wurden mit einer wäßrigen Suspension von Kieselgel Merck PF₂₅₄ beschichtet. Die lufttrockenen Platten hatten eine Schichtdicke von 1.0 ± 0.1 mm und wurden ohne weitere Aktivierung verwendet. Jeweils 100–300 mg Substanzgemisch in Chloroformlösung wurden in einem schmalen Strich 1.5 bis 2 cm oberhalb des unteren Plattenrandes aufgetragen. Die Chromatogramme wurden in den angegebenen Laufmittelgemischen ein- oder mehrmals entwickelt. Nach dem Trocknen wurden die durch ihre Fluoreszenzlösung erkannten Zonen ausgeschabt, die Substanzen mit geeigneten Lösungsmitteln eluiert und nach Abdampfen des Lösungsmittels wie angegeben weiterbehandelt.

o-Nitro-tert.-butylbenzol (**1**) wurde nach Wepster²⁵⁾ dargestellt und zur Entfernung gelber Verunreinigungen in dem doppelten Volumen Petroläther so lange mit verd. Natronlauge geschüttelt, bis die untere Phase farblos blieb. Sdp._{0.4} 67°, n_{D}^{20} 1.5172 (Lit.²⁵⁾: 1.5170). Nach dem Gaschromatogramm (Perkin-Elmer F6, 50-m-Golay-Säule 1G1 Apiezonfett L, 170°, 0.7 atü, N₂) ist das Präparat frei von *m*- und *p*-Isomeren und höhersiedenden Verunreinigungen. Gefundene Retentionszeiten (Min.): *o*-: 8.0; *m*-: 10.3; *p*-: 12.4.

²³⁾ 23a) J. C. Powers, J. org. Chemistry **33**, 2044 (1968); 23b) T. Hino, M. Nakagawa, K. Tsunekawa, S. Misawa und S. Akaboshi, Chem. pharmac. Bull. [Tokyo] **17**, 1615 (1969).

²⁴⁾ D. Döpp, Chem. Ber. **104**, 1043 (1971), nachstehend.

²⁵⁾ H. J. B. Biekart, H. B. Dessens, P. E. Verkade und B. M. Wepster, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **71**, 321 (1952).

Bestrahlung von 1 in verd. methanolischer Natronlauge: Eine Lösung von 4.89 g (27.30 mMol) 1, 2.0 g NaOH p. a. und 3 ccm Wasser in 250 ccm Methanol spülte man 1/2 Stde. mit durch drei Waschflaschen mit VSO₄-Lösung geleitetem N₂²⁶⁾ und belichtete unter fortgesetzter N₂-Spülung 5 Stdn. mit einer 70 W-Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ 81) durch einen Tauchmantel aus Solidex-Glas bei 20°. Den Eindampfrückstand versetzte man mit 100 ccm Äther und 25 ccm Wasser und schüttelte gut durch. Die anfangs rote Farbe der Unterphase ist nicht beständig. Die Ätherschicht wurde noch dreimal mit je 25 ccm verd. Natronlauge geschüttelt, bis eine Probe der Oberphase mit Eisen(III)-chlorid in Methanol keine erkennbare Blaufärbung mehr gab. Die vereinigten Unterphasen schüttelte man zweimal mit Äther aus. Die vereinigten Oberphasen wurden sorgfältig gewaschen und nach Trocknen der Eindampfrückstand bei 0.4 Torr destilliert (Sdp. 67°). Man erhielt 4.246 g (86.8%) 1, n_D^{20} 1.5165, neben 200 mg eines aus 10 Komponenten bestehenden Gemisches schwerflüchtiger Nebenprodukte, welches an einer Platte mit Benzol/Essigester (3:1) getrennt wurde. Die Zonen 1–6 (von der Laufmittelfront an gerechnet) verfärbten sich an der Luft rasch und wurden wegen ihrer geringen Gesamtmenge (66 mg) verworfen.

6-Hydroxy-2,2'-bis-[2-hydroxy-1,1-dimethyl-äthyl]-azobenzol (2): Die intensiv orangefarbene Zone 7 gab 33 mg, aus Benzol/Cyclohexan kristallisierten 24.0 mg (3.9%) nach Abzug des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials) orangefarbene Stäbchen vom Schmp. 135–136°, die zur Analyse bei 130° i. Hochvak. sublimiert wurden.

C₂₀H₂₆N₂O₃ (342.4) Ber. C 70.15 H 7.65 N 8.18

Gef. C 70.12 H 7.53 N 8.12 Mol.-Gew. 342 (massenspektrometr.)

IR (KBr²⁷⁾): 2976, 2924, 1598, 1586, 1475, 1448, 1411, 1386, 1376, 1362, 1299, 1231, 1177, 1164, 1154, 1147, 1025, 976, 896, 802, 755, 715, 611/cm. — In CCl₄, 10⁻³ m: OH 3300–2150, 3609, 3599 (sh), 3470/cm.

NMR (DMSO-d₆): s τ – 3.33 (1), m 2.0–3.2 (7), 5.55 (1), 5.61 (1), 6.67 (2), 6.90 (2), s 8.86 (6), 8.92 (6).

UV, λ in nm ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) (in Isooctan): sh 400 (7), Max. 341.5 (18.3), Min. 268 (0.7), sh 250 (7.5), Max. 243.7 (8.3), Min. 238.6 (7.9), sh 226 (115) (sh = Schulter).

1-Hydroxy-3,3-dimethyl-3H-indolone-(2) (3a): Die nachfolgende Zone gab mit FeCl₃ eine blaue Farbe und wurde aus ätherischer Lösung mit Natronlauge ausgezogen. Den Auszug vereinigte man mit den bei der Aufarbeitung des Photolysats angefallenen Alkaliauszügen, säuerte an und extrahierte bis zum Ausbleiben der Farbreaktion mit Äther. Den Eindampfrückstand (482 mg) kristallisierte man aus Cyclohexan und erhielt 420 mg (66%, bezogen auf umgesetztes 1) farblose Kristalle vom Schmp. 123–124°. Zur Analyse wurde i. Hochvak. sublimiert.

C₁₀H₁₁NO₂ (177.2) Ber. C 67.78 H 6.26 N 7.91 Gef. C 67.59 H 6.24 N 7.86

IR (KBr²⁷⁾): 1685, 1635, 1616, 1509, 1466, 1387, 1370, 1348, 1295, 1227, 1160, 1114, 1093, 1048, 1010, 973, 901, 766, 755, 750, 745, 697/cm. — IR in Lösung und UV: s. Tab.

NMR (CDCl₃): Breit τ – 0.77 (1), m 2.5–3.13 (4), s 8.67 (6).

Blindversuch: Eine Lösung von 516 mg (2.88 mMol) 1 in 25 ccm 2 n methanolischer NaOH kochte man im Dunkeln 5 Stdn. unter Rückfluß und arbeitete, wie oben beschrieben, auf. Die Destillation des neutralen Teiles gab 491 mg (95%) 1, n_D^{20} 1.5169, zurück. Die alkalische Phase gab nach Ansäuern und Ätherextraktion weniger als 1 mg Rückstand, der mit FeCl₃ keine Farbreaktion gab.

²⁶⁾ L. Meites und T. Meites, Analytic. Chem. **20**, 984 (1948).

²⁷⁾ Hauptbanden kursiv.

Sauerstoffeinfluß: Bei zwei analogen Bestrahlungen wurde statt mit N_2 a) mit CO_2 -freier Luft, b) mit Bomben- O_2 gespült. Die Ansätze färbten sich während der Belichtung schmutzig braun und wurden, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. **2** ist nach dünnenschichtchromatographischer Untersuchung im komplexen Gemisch der Nebenprodukte nicht anwesend.

a) 4.320 g **1**, davon 3.657 g zurück, Umsatz 0.669 g (15.4%). Auswaage: 104 mg Nebenprodukte, 449 mg (68%) **3a**, Schmp. 123–124°. b) 5.062 g, zurück 4.616 g **1**, Umsatz 446 mg (8.8%). Auswaage: 198 mg (45%) **3a**, Schmp. 122–123°.

1-Acetoxy-3,3-dimethyl-3H-indolon-(2) (3b): Das aus **3a** mit *Acetanhydrid/Pyridin* erhaltene Öl konnte nicht kristallisiert werden. Eine von **3a** freie Probe wurde bei 4 Torr an einen Kühlfinger destilliert und zeigte im Dünnschichtchromatogramm keine Verunreinigungen.

IR (Film²⁷): 1165/cm. — In $CHCl_3$: s. Tab.

3.3-Dimethyl-3H-indolon-(2) (6)

a) Eine Mischung von 67 mg (0.38 mMol) **3a** und 100 mg *Triphenylphosphin* erhitze man im zugeschmolzenen Röhrchen 6 Stdn. auf 180° und chromatographierte an einer Platte durch zweifache Entwicklung mit Benzol/Essigester (5:1). Die langsamere Zone lieferte 90.0 mg *Triphenylphosphinoxid*, Schmp. 158°. Die vordere Zone gab 56 mg (86%) vom Schmp. 155° (Lit.²²: 151°), die bei 0.4 Torr sublimiert wurden.

b) Eine Mischung von 134 mg **3a**, 1.0 g *Zn-Staub*, 4 ccm *Eisessig* und 3.0 ccm Wasser kochte man 5 Stdn. unter Rückfluß, neutralisierte das Filtrat und extrahierte mit Äther. Den kristallinen Rückstand sublimierte man bei 0.4 Torr und erhielt 117 mg (96%) vom Schmp. 155°.

IR ($10^{-3} m$ in CCl_4): N – H 3451, 3180 (breit)/cm. — In $CHCl_3$: C=O 1705/cm.

NMR ($CDCl_3$): τ 0.34 (1, breit), m 2.50–3.18 (4), s 8.58 (6).

Die nach a) oder b) dargestellten Produkte stimmten in Schmp., Misch-Schmp., NMR- und IR-Spektrum (in KBr) mit einer authentischen Probe²² überein.

1-Hydroxy-3H-indolon-(2) (4a) wurde nach *Reissert*²⁰ dargestellt, aus Wasser umkristallisiert und i. Hochvak. sublimiert, Schmp. 201° (Zers.) (Lit.²⁸: 198–199°).

1-Acetoxy-3H-indolon-(2) (4b): Schmp. 99–100.5° (Lit.²¹: 101°).

²⁸) F. J. Di Carlo, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1420 (1944).