

Photochemie aromatischer Nitroverbindungen, VII¹⁾

Photolyse von β -deutierten 1-*tert*-Butyl-2-nitrobenzolen

Dietrich Döpp* und Erhard Brugger

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe und Fachbereich Chemie der Universität Trier-Kaiserslautern²⁾

Eingegangen am 10. März 1973

Die Photolyse der β -deutierten 1-*tert*-Butyl-2-nitrobenzole **9**–**11** in Methanol verläuft ohne Markierungsverlust sowohl im zurückgewonnenen Ausgangsmaterial als auch in den Produkten. Bei der Belichtung von 1,4-Di-*tert*-butyl-2-nitrobenzol (**1**, R = tBu) in Methan-[D]ol wird Deuterium weder in das Ausgangsmaterial noch in das Produkt **7** (R = tBu) eingebaut. Daraus folgt, daß das Diradikal **2** nicht zum Ausgangsmaterial **1** zurückkehrt, statt dessen cyclisiert es rasch zu **4** bzw. **5**. Eine Methylgruppe der Seitenkette in **9** bzw. **10** wird von der angeregten Nitrogruppe 4.1- bis 4.8 mal rascher angegriffen als eine Trideuteriomethylgruppe.

Photochemistry of Aromatic Nitro Compounds, VII¹⁾

Photolysis of β -Deuterated 1-*tert*-Butyl-2-nitrobenzenes

Photolysis of β -deuterated 1-*tert*-butyl-2-nitrobenzenes **9**–**11** in methanol occurs without loss of isotopic label both in recovered starting material and products. The product **7** (R = tBu) as well as recovered starting material from irradiation of 1,4-di-*tert*-butyl-2-nitrobenzene (**1**, R = tBu) in methan-[D]ol do not show any deuterium incorporation. Both results demonstrate that the diradical **2** does not return to **1** but rapidly cyclizes to yield **4** or **5**. A methyl group of the side chain in **9** or **10** is attacked by the excited nitro group 4.1–4.8 times faster than is a trideuteriomethyl group.

Die Photolyse von 1,4-Di-*tert*-butyl-2-nitrobenzol (**1**, R = tBu) in verschiedenen Lösungsmitteln³⁾ außer aliphatischen Aminen bzw. in Abwesenheit jeglicher Lösungsmittel⁴⁾ beginnt mit einer intramolekularen Wasserstoffabstraktion aus der β -Stellung der Seitenkette im untersten $^3(n,\pi^*)$ -Anregungszustand **1*** der Nitroverbindung. Das primäre Reaktionsprodukt, das Diradikal **2**, cyclisiert intramolekular entweder zum „Nitronisohydrat“ **4** (Hauptreaktion) oder zu **5**. Die Abspaltung eines Moleküls Wasser aus **4** liefert das Nitron **3**, welches isoliert werden kann⁴⁾ oder in Gegenwart

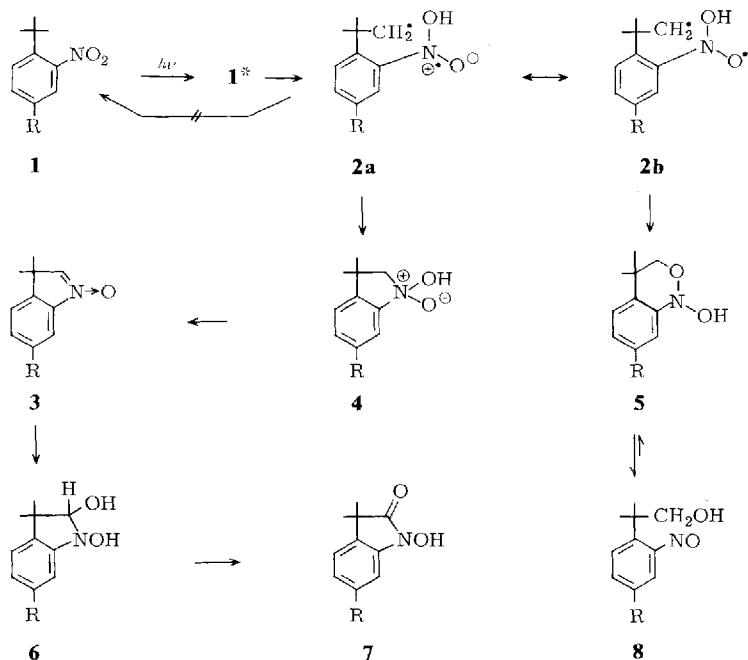
¹⁾ Auszug aus der Diplomarbeit E. Brugger, Univ. Karlsruhe 1971. VI. Mittel.: D. Döpp und K.-H. Sailer, Tetrahedron Lett. **1971**, 2761.

²⁾ Derzeitige Anschrift: Fachbereich Chemie, Univ. Trier - Kaiserslautern, D-6750 Kaiserslautern, Postfach 1049.

³⁾ D. Döpp, Chem. Ber. **104**, 1043 (1971).

⁴⁾ D. Döpp, Tetrahedron Lett. **1971**, 2757.

wäßriger Lauge Hydratation zu **6** und Luftoxidation zur cyclischen Hydroxamsäure **7** erleidet^{3,4}. **5** steht im Gleichgewicht mit **8**, welches in Gegenwart von Basen spezifische Folgeprodukte liefert³).

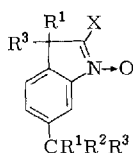
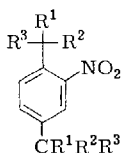


Die Quantenausbeute der Bildung von **7** aus **1** wurde zu $1.2 \cdot 10^{-2}$ mmol/mE bestimmt³). Da in zahlreichen Versuchen mit dem Ziel der präparativen Darstellung von **7** regelmäßig 60% des verbrauchten **1** in **7** umgewandelt wurden, darf man die Quantenausbeute des Verbrauchs von **1** zu $2 \cdot 10^{-2}$ mmol/mE abschätzen. Dieser niedrige Wert kann folgende Ursachen haben: a) Der tatsächlich reagierende angeregte Zustand wird nur mäßig populierte und/oder sehr rasch desaktiviert. b) In einer raschen Dunkelreaktion bildet sich **1** aus **2** zurück. Um zwischen a) und b) experimentell zu unterscheiden, belichtete man **1** in Methan-[D]ol bis zu einem Umsatz von 40%. Hierbei sollte **2** seinen Hydroxylwasserstoff wenigstens partiell gegen Deuterium austauschen. Weder das zurückgewonnene **1** noch das Produkt **7** ließen beim massenspektroskopischen Vergleich mit Proben, die durch Belichtung in undeutertem Methanol erhalten worden waren, einen Einbau von Deuterium erkennen.

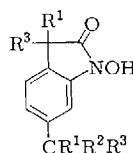
Da auch bislang niemals Produkte aufgefunden wurden, die für eine in **2** prinzipiell mögliche⁵⁾ 1,2-Arylwanderung sprechen, darf man annehmen, daß die Cyclisierungen **2a** \rightarrow **4** bzw. **2b** \rightarrow **5** schnell ablaufen. Somit wäre die Wasserstoffabstraktion $1^* \rightarrow 2$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktionsfolge $1^* \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 3$ und müßte daher einen primären kinetischen Isotopeneffekt zeigen.

⁵⁾ W. H. Urry und M. S. Kharasch, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1438 (1944).

Wir synthetisierten hierzu die β -deutierten 1,4-Di-*tert*-butyl-2-nitrobenzole **9–11**. Die Addition von Methyl- bzw. Trideuteriomethylmagnesiumjodid an Aceton bzw. Hexadeuterioaceton lieferte die *tert*-Butylalkohole mit 1, 2 oder 3 CD_3 -Gruppen,



12a-e



13a-c

	R ¹	R ²	R ³
9	CH ₃	CH ₃	CD ₃
10	CH ₃	CD ₃	CD ₃
11	CD ₃	CD ₃	CD ₃

	R ¹	R ²	R ³	X
a	CH ₃	CH ₃	CD ₃	H
b	CH ₃	CD ₃	CH ₃	D
c	CD ₃	CH ₃	CD ₃	H
d	CD ₃	CD ₃	CH ₃	D
e	CD ₃	CD ₃	CD ₃	D

die mit Salzsäure in die entsprechenden Chloride übergeführt wurden. Deren Umsetzung mit der halbmolaren Menge Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid gab die β -deutierten 1,4-Di-*tert*-butylbenzole, die nach *Legge*⁶⁾ nitriert wurden.

Diese Art der Markierung wurde aus folgenden Gründen gewählt:

1) Die β -deutierten Kohlenwasserstoffe und die Nitrokohlenwasserstoffe **9–11** sind kristallin.

2) Beim Nitrierungsschritt gelangt die Nitrogruppe automatisch in *o*-Stellung zu einer markierten Seitenkette.

3) Eine bei der Reaktion **1*** \rightarrow **2** angegriffene Methylgruppe wird im Verlauf der Reaktionsfolge **2a** \rightarrow **4** \rightarrow **3** \rightarrow **6** \rightarrow **7** bis zur Carboxylstufe oxidiert und verliert dabei alle drei Wasserstoffatome.

4) Beim Schritt **1*** \rightarrow **2** kann die angeregte Nitrogruppe zwischen „leichten“ und „schweren“ Methylgruppen in **9** bzw. **10** wählen. Bei Berücksichtigung des statistischen Gewichts der Methyl- bzw. Trideuteriomethylgruppen folgt aus dem Mengenverhältnis der isotopisomeren Produkte unmittelbar das Verhältnis $k_{\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\cdot} / k_{\text{CD}_3 \rightarrow \text{CD}_2\cdot}$. Eine Bestimmung individueller Reaktionsgeschwindigkeiten entfällt. Dafür muß ein Nachteil in Kauf genommen werden: Der beobachtete kinetische Isotopeneffekt setzt sich aus einem primären und einem sekundären Effekt (1. Art) zusammen.

Wenn man bei der Umsetzung der *tert*-Butylalkohole mit Salzsäure rasch und unter guter Kühlung arbeitet und beim Alkylierungsschritt die Produkte sofort kristallin aus der Reaktionsmischung ausfallen⁷⁾, sind die Markierungsverluste gering (s. Tab. 1).

⁶⁾ D. J. Legge, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2086 (1947).

⁷⁾ L. F. Fieser, Organic Experiments, S. 188, D. C. Heath & Co., Lexington, Mass. 1968.

Tab. 1. Deuteriumanalyse der Ausgangsmaterialien **9–11** (A: vor der Belichtung, B: zurückgewonnenes Ausgangsmaterial) sowie des jeweils schwereren Isotopisomeren der erhaltenen Photoprodukte

Ausgangsmaterialien					Produkte				
$C_{14}H_{11}^2H_nNO_2$					$3H$ -Indol-1-oxide				
m	n	M ⁺ m/e	A %	B %	m	n	M ⁺ m/e	%	
					$C_{14}H_m^2H_nNO$				
					m	n	M ⁺ m/e	%	
					1-Hydroxy-2-indolinone				
					m	n	M ⁺ m/e	%	
					$C_{14}H_m^2H_nNO_2$				
					m	n	M ⁺ m/e	%	
9	15	6	241	90.5	88.7				
	16	5	240	8.6	8.2				
	17	4	239	0.9	3.1				
10	9	12	247	83.1	83.3				
	10	11	246	14.7	14.5				
	11	10	245	2.2	2.2				
	3	18	253	78.4	78.2				
11	4	17	252	18.2	18.4				
	5	16	251	3.4	3.4				

a) Durch Extrapolation bestimmt.

Die Verbindungen **9–11** wurden als kristalline Pulver und in methanolischer Lösung belichtet. Im ersten Falle isolierte man als Produkte die Nitrone **12a–e**, im zweiten Falle bei oxidativer Aufarbeitung die Hydroxamsäuren **13a–e**, wobei **12a/b**, **12c/d**, **13a/b** und **13c/d** jeweils als isotopisomere Produktgemische anfallen. Die Deuteriumanalysen⁸⁾ der Ausgangsverbindungen **9–11** und der jeweils deuteriumreicheren Isotopisomeren **12a, c** und **13a, c** sind in Tab. 1 wiedergegeben. Von jeweils 100 Molekülen **9**, **10** bzw. **11** sind 10, 17 bzw. 22 fehlerhaft markiert. Da die Fehler sich statistisch auf beide Alkylgruppen verteilen, reduziert sich der relevante Anteil fehlerhaft deuterierter Moleküle auf 5, 8,5 bzw. 11 %. Es fällt auf, daß die Deuterierungsfehler sowohl im zurückgewonnenen Ausgangsmaterial als auch in den Produkten so gut wie vollständig erhalten geblieben sind. Fehlerhaft markierte Trideuteriomethylgruppen müßten jedoch bevorzugt vor vollständig deuterierten angegriffen werden, da ja, wie unten dargelegt wird, die Reaktion **1* → 2** einen kinetischen Isotopieeffekt zeigt und somit das zurückgewonnene Ausgangsmaterial deutlich vollständiger markiert sein müßte als das eingesetzte. Für den oben genannten Befund haben wir zur Zeit noch keine Erklärung.

Daß andererseits gerade bei **10** und **11** kein Verlust an Markierung im zurückgewonnenen Ausgangsmaterial zu beobachten ist, stützt wieder die Aussage, daß die Rückreaktion **2 → 1** nicht stattfindet.

Bei einer Ionisierungsenergie von 15 eV registrierte man mehrmals sorgfältig die Umgebung der Molekül-Ionen in den Massenspektren der isotopisomeren Produktgemische und bestimmte die relativen Intensitäten bei m/e 223 (M^+ , **12a**) und 221 (M^+ , **12b**), 229 (M^+ , **12c**) und 227 (M^+ , **12d**), 239 (M^+ , **13a**) und 236 (M^+ , **13b**) sowie 245 (M^+ , **13c**) und 242 (M^+ , **13d**). Die Deuterierungsfehler berücksichtigte man durch eine zusätzliche Korrektur.

Die so erhaltenen Werte für das Verhältnis

$$\frac{k_{CH_3 \rightarrow CH_2 \cdot}}{k_{CD_3 \rightarrow CD_2 \cdot}}$$

zeigt Tab. 2.

Tab. 2. Isotopieeffekte der intramolekularen photolytischen Wasserstoffabstraktion in einigen 1-*tert*-Butyl-2-nitrobenzolen

Nr.	Reaktion	$k_{CH_3 \rightarrow CH_2 \cdot} / k_{CD_3 \rightarrow CD_2 \cdot}$
1	9 → 12a + 12b	4.1 ± 0.2
2	10 → 12c + 12d	4.4 ± 0.2
3	9 → 13a + 13b	4.5 ± 0.2
4	10 → 13c + 13d	4.8 ± 0.2

Die unter Nr. 3 und 4 genannten Werte sind sicherer als die unter 1 und 2 aufgeführten, weil bei m/e 221 (M^+ , **12b**) und 227 (M^+ , **12d**) auch die um zwei Masseneinheiten ärmeren fehlerhaft deuterierten Anteile von **12a** bzw. **12c** erscheinen und

⁸⁾ Die Anlage und Auswertung der massenspektrometrischen Analysen erfolgte nach K. Biemann, Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications, McGraw-Hill, New York 1962. Die dort gemachten Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der verwendeten Methode gelten für diese Untersuchung.

der Beitrag dieser Ionen nur durch Extrapolation bestimmt werden kann. Die angegebene Fehlerbreite von ± 0.2 trägt der Unsicherheit bei der Ablesung der Intensitäten Rechnung. Die gefundenen Isotopieeffekte sind jedoch in jedem Fall so hoch, daß sie sicher als primär zu klassifizieren sind. Damit ist $1^* \rightarrow 2$ der langsamste Reaktionsschritt in der Sequenz $1^* \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 3$.

Herrn Dr. U. I. Záhorszky und Herrn U. Tanger, Universität Karlsruhe, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Schmpp. wurden auf dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und sind korrigiert. Die präparative Plattenchromatographie wurde wie früher beschrieben⁹⁾ durchgeführt.

UV-Spektren: Varian Techtron 635 mit digitaler Extinktionsanzeige.

Für die Deuteriumanalysen und die Bestimmung des Verhältnisses der Molekül-Ionen isotopisomerer Produktgemische wurde ein Massenspektrometer Varian MAT CH 5 verwendet; Fehler höchstens $\pm 0.5\%$. Bei einem Ionisationspotential von 15 eV geben die untersuchten Verbindungen keine $(M-1)^+$ - bzw. $(M-2)^+$ -Ionen.

Soweit nicht anders vermerkt, sind alle Angaben von Einwaagen, Auswaagen, Ausbeuten und Schmpp. in Tab. 3 zusammengefaßt.

Deutierte 1,4-Di-*tert*-butyl-2-nitrobenzole 9–11: Zu der aus Methyljodid bzw. Trideuterio-methyljodid und 2.90 g (0.16 mol) Magnesium in 20 ml Äther bereiteten Grignard-Lösung tropfte man unter Rühren Lösungen von Aceton bzw. Hexadeuterioaceton in 20 ml Äther. Man zog den Äther ab, versetzte den Rückstand mit wenig mehr als der zur Hydrolyse notwendigen Menge Wasser und destillierte bei 80°C den deuterierten *tert*-Butylalkohol als Azeotrop mit 11.8% Wasser¹⁰⁾ ab. Das Destillat schüttelte man kurz mit dem dreifachen Volumen konz. Salzsäure und 2 g CaCl_2 unter Eiskühlung, wusch die obere Phase einmal mit NaHCO_3 -Lösung und versetzte das getrocknete (MgSO_4) Chlorid direkt mit trockenem Benzol sowie portionsweise bei 0–5°C mit 250 mg wasserfreiem AlCl_3 . Den rasch erstarrten Kolbeninhalt nahm man in Äther auf, wusch sofort säurefrei und kristallisierte den Eindampfrückstand aus Methanol um. Zu Lösungen der Kohlenwasserstoffe in Acetanhydrid und Eisessig tropfte man bei 35–40°C rote rauchende Salpetersäure ($d = 1.5$), ließ über Nacht bei Raumtemp. stehen, goß auf Eis/Wasser, wusch den Niederschlag mit Lauge säurefrei und kristallisierte aus Isopropylalkohol dreimal um. Die UV-Spektren (Cyclohexan) zeigen untereinander und zu dem von **1** im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Unterschiede.

Belichtungen von 9–11

a) *Als kristalline Pulver:* Die fein zermahlernen Proben stäubte man auf Aluminium-Folie dünn auf und belichtete aus 40 cm Höhe fünfmal je 1 h mit 2 Osram Ultra-Vitalux 300 W-Lampen ($\lambda > 280$ nm). Nach jeder 1 stdg. Bestrahlungsperiode wurde die sich langsam gelbbraun verfärbende Substanz neu verrieben und aufgestäubt, wobei mechanische Verluste unvermeidlich sind. Die Rohphotolysate chromatographierte man über eine 3 cm hohe zylindrische (Durchmesser 2.5 cm) Schicht von luftgetrocknetem, in Cyclohexan aufgeschlammtem Kieselgel (Korngröße 0.2–0.5 mm). Man eluierte das unverbrauchte Ausgangsmaterial mit 300 ml Cyclohexan; mit je 100 ml Benzol, Benzol/Äthylacetat (5:1 bzw. 5:2) braune Nebenprodukte und mit jeweils 200 ml reinem Äthylacetat die Nitrone **12a**, **b**, **12c**, **d** und **12e**.

⁹⁾ D. Döpp, Chem. Ber. **104**, 1035 (1971).

¹⁰⁾ S. Young und E. C. Fortey, J. Chem. Soc. **81**, 717 (1902).

Tab. 3. Darstellung (Spalten A – C) und Photolyse (Spalten D und E) der β -deutერიerten 1,4-Di-*tert*-butyl-2-nitrobenzole 9 – 11. Erläuterung im Text

	R ¹ CH ₃	R ² CH ₃	R ³ CD ₃	R ¹ CH ₃	R ² CD ₃	R ³ CD ₃	R ¹ CD ₃	R ² CD ₃	R ³ CD ₃
A	Einwaage Methyljodid Einwaage Trideuteriomethyljodid Einwaage Aceton Einwaage Hexadeuterioaceton Auswaage R ¹ R ² R ³ COH (mit 11.8 Gew.-% H ₂ O) Auswaage R ¹ R ² R ³ CCl	— 22.90 g (158 mmol) 8.50 g (146 mmol) — 9.50 g (73%) 7.50 g (72%)	— 22.90 g (161 mmol) — 8.50 g (133 mmol) 10.20 g (86%) 8.80 g (79%)	— 22.90 g (161 mmol) — 8.50 g (133 mmol) 10.20 g (86%) 8.80 g (79%)	— 22.90 g (161 mmol) — 8.50 g (133 mmol) 10.20 g (86%) 8.80 g (79%)	— 22.90 g (161 mmol) — 8.50 g (133 mmol) 10.20 g (86%) 8.80 g (79%)	— 22.90 g (158 mmol) — 8.50 g (133 mmol) 10.00 g (82%) 9.20 g (85%)	— 22.90 g (158 mmol) — 8.50 g (133 mmol) 10.00 g (82%) 9.20 g (85%)	— 22.90 g (158 mmol) — 8.50 g (133 mmol) 10.00 g (82%) 9.20 g (85%)
B	Einwaage R ¹ R ² R ³ CCl Einwaage Benzol Auswaage 1,4-(R ¹ R ² R ³ C) ₂ C ₆ H ₄ Schmp. (Lit. ⁷ ; 75°C)	7.40 g (77.5 mmol) 3.20 g (41 mmol) 3.24 g (43%) 76–77°C	7.40 g (77.5 mmol) 3.20 g (41 mmol) 3.24 g (43%) 76–77°C	7.40 g (77.5 mmol) 3.20 g (41 mmol) 3.24 g (43%) 76–77°C	7.40 g (77.5 mmol) 3.20 g (41 mmol) 3.24 g (43%) 76–77°C	7.40 g (77.5 mmol) 3.20 g (41 mmol) 3.24 g (43%) 76–77°C	9.20 g (90.5 mmol) 3.90 g (50 mmol) 3.69 g (39%) 76–77°C	9.20 g (90.5 mmol) 3.90 g (50 mmol) 3.69 g (39%) 76–77°C	9.20 g (90.5 mmol) 3.90 g (50 mmol) 3.69 g (39%) 76–77°C
C	Einwaage 1,4-(R ¹ R ² R ³ C) ₂ C ₆ H ₄ Eisessig Acetanhydrid HNO ₃ (<i>d</i> = 1.5) Auswaage Schmp. (Lit. ⁶ ; 88–89°C)	2.80 g (14.3 mmol) 4.0 ml 2.3 ml 0.8 ml 998 mg (29%) 88°C	2.80 g (14.3 mmol) 4.0 ml 2.3 ml 0.8 ml 998 mg (29%) 88°C	2.80 g (14.3 mmol) 4.0 ml 2.3 ml 0.8 ml 998 mg (29%) 88°C	2.80 g (14.3 mmol) 4.0 ml 2.3 ml 0.8 ml 998 mg (29%) 88°C	2.80 g (14.3 mmol) 4.0 ml 2.3 ml 0.8 ml 998 mg (29%) 88°C	3.30 g (15.9 mmol) 3.5 ml 2.6 ml 0.9 ml 2.47 g (62%) 87–88°C	3.30 g (15.9 mmol) 3.5 ml 2.6 ml 0.9 ml 2.47 g (62%) 87–88°C	3.30 g (15.9 mmol) 3.5 ml 2.6 ml 0.9 ml 2.47 g (62%) 87–88°C
D	Als Pulver belichtet Rohphotolysat zurückgewonnen Auswaage Schmp. (Zers., Lit. ⁴ ; 174°C)	501 mg (20.8 mmol) 341.6 mg 224.2 mg 24.6 mg (23%) 171–172°C	501 mg (20.8 mmol) 341.6 mg 224.2 mg 24.6 mg (23%) 171–172°C	501 mg (20.8 mmol) 341.6 mg 224.2 mg 24.6 mg (23%) 171–172°C	501 mg (20.8 mmol) 341.6 mg 224.2 mg 24.6 mg (23%) 171–172°C	501 mg (20.8 mmol) 341.6 mg 224.2 mg 24.6 mg (23%) 171–172°C	501 mg (19.8 mmol) 357.1 mg 293.8 mg 22.4 mg (35%) 171°C	501 mg (19.8 mmol) 357.1 mg 293.8 mg 22.4 mg (35%) 171°C	501 mg (19.8 mmol) 357.1 mg 293.8 mg 22.4 mg (35%) 171°C
E	Einwaage zur Belichtung in Methanol davon zurückgewonnen Auswaage Schmp. (Zers., Lit. ³ ; 179–180°C)	299.7 mg (12.4 mmol) 185.9 mg (62%) 31.7 mg (28%) 177–178°C	299.7 mg (12.4 mmol) 185.9 mg (62%) 31.7 mg (28%) 177–178°C	299.7 mg (12.4 mmol) 185.9 mg (62%) 31.7 mg (28%) 177–178°C	299.7 mg (12.4 mmol) 185.9 mg (62%) 31.7 mg (28%) 177–178°C	299.7 mg (12.4 mmol) 185.9 mg (62%) 31.7 mg (28%) 177–178°C	301.9 mg (11.9 mmol) 244.4 mg (81%) 13.0 mg (23%) 177°C	301.9 mg (11.9 mmol) 244.4 mg (81%) 13.0 mg (23%) 177°C	301.9 mg (11.9 mmol) 244.4 mg (81%) 13.0 mg (23%) 177°C

a) Da 12a/b, 12c/d, 13a/b und 13c/d Gemische von Isotopisomeren darstellen, gilt die Bezeichnung der Reste R¹, R² und R³ nur für das jeweils häufige Isomere 12a, 12c, 13a und 13c.

b) *In Methanol*: Lösungen in jeweils 12 ml Methanol p.A. in 21 cm langen und 11 mm weiten Röhrchen aus Duran-Glas mit Quickfit-Gewinde spülte man 15 min mit reinstem N₂ und befestigte die luftdicht verschraubten Röhrchen an der Innenseite eines konischen Blechmantels. In den verbleibenden Hohlraum schob man waagerecht eine Hanau TQ 150 W Hg-Dampf-Hochdrucklampe in einem wassergekühlten Mantel aus Duranglas. Während der Belichtung (12 h) wurde der Konus mit 1 U/2 s zur ständigen Durchmischung der Proben gedreht. Das auf 1/3 eingeeengte Photolysat versetzte man mit 1 ml wäßr. N NaOH, leitete 1 h einen CO₂-freien Luftstrom durch, nahm den Eindampfrückstand mit Wasser und Äther auf und ließ die wäßr. Phase in verd. Schwefelsäure eintropfen. Dabei fielen die Hydroxamsäuren **13a**, **b**, **13c**, **d** und **13e** in reiner Form aus und wurden i. Hochvak. sublimiert. Den Rückstand der äther. Phase chromatographierte man an einer Platte mit Cyclohexan/Benzol (4:1) und isolierte das unumgesetzte Ausgangsmaterial aus der mittleren intensiven Zone durch Ausschaben und Auswaschen mit Äther/Benzol und anschließende Kristallisation. Die übrigen (schwachen) Zonen wurden verworfen.

Belichtung von 1 (R = tBu) in Methan-[D]ol: Wie vorher beschrieben, belichtete man 160 mg **1** (R = tBu) in 10 g Methan-[D]ol (Roth, >99 Atom-% D) und behandelte das Photolysat mit Alkali unter Luftzutritt. Den Eindampfrückstand schüttelte man mit Äther und Lauge. Der Alkaliauszug lieferte 27 mg (42%, bezogen auf nicht zurückerhaltenes **1**) 6-*tert*-Butyl-1-hydroxy-3,3-dimethyl-2-indolinon (**7**), Schmp. 177°C (Zers.) nach Sublimation bei 140°C/0.2 Torr. Aus dem neutralen Auszug erhielt man nach Chromatographie an lufttrockenem Kieselgel mit Cyclohexan 95 mg (59%) **1** (R = tBu) zurück, Schmp. 88°C.

[79/73]