

Indoleninoxide, VII¹⁾

Photodecarbonylierung zweier 3,3-Dimethyl-2-indolinone

Dietrich Döpp * und Horst Weiler

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern und Fachgebiet Organische Chemie,
Gesamthochschule Duisburg²⁾,
Postfach 101629, D-4100 Duisburg 1

Eingegangen am 6. Juli 1979

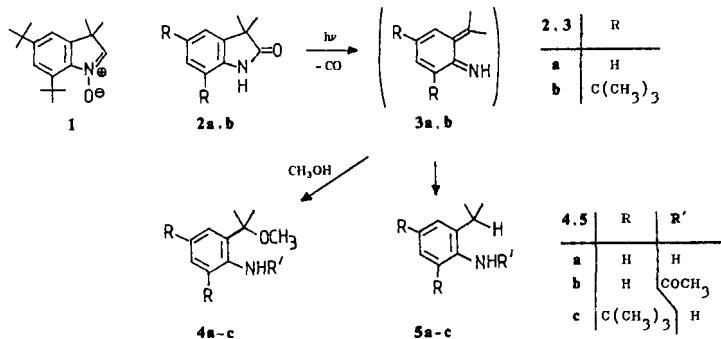
Indolenine Oxides, VII¹⁾

Photodecarbonylation of Two 3,3-Dimethyl-2-indolinones

The 2-indolinones **2a, b** in methanol undergo decarbonylation by UV light (254 nm) resulting in formation of the *o*-quinonemethide imines **3a, b**. Main products always are the methanol adducts **4a, c**. Among the minor products, the quinoline **12** and the diamine **7** are remarkable, the latter because it necessarily originates from the (on the basis of literature data) unexpected **3a**-dimer **9**.

Das photolabile 5,7-Di-*tert*-butyl-3,3-dimethyl-3*H*-indol-1-oxid (**1**) wird bei Belichtung ($\lambda \geq 280$ nm) in Methanol-Lösung u. a. zum Indolinon **2b** isomerisiert³⁾. In diesem Zusammenhang interessierte die Frage, ob unter den Bedingungen der Photoisomerisierung von **1** das Indolinon **2b** und das analoge **2a** unter Decarbonylierung bzw. unter Erhaltung des Carbonyl-C-Atoms zu ringgeöffneten Produkten weiterreagieren können. Daher untersuchten wir vor dem Hintergrund früherer Studien von Fischer⁴⁾ zur Photodecarbonylierung von *N*-Phenyl-2-indolinon die Photolyse von **2a, b** in Methanol.

Gegen langwelliges UV-Licht (366 nm) sind methanolische Lösungen von **2a, b** stabil. Die Bestrahlung mit 254-nm-Licht führt dagegen zu langsamem Zersetzen von **2a, b**, wobei im Falle von **2a** eine Vielzahl von Produkten entsteht, weshalb es ratsam ist, **2a** nur bis zu mittleren oder kleinen Umsätzen zu belichten. **2b** erwies sich auch gegen 254-nm-Licht als bemerkenswert stabil, so daß eine Sekundärphotolyse von **2b** bei der Belichtung von **1** praktisch nicht befürchtet zu werden braucht.

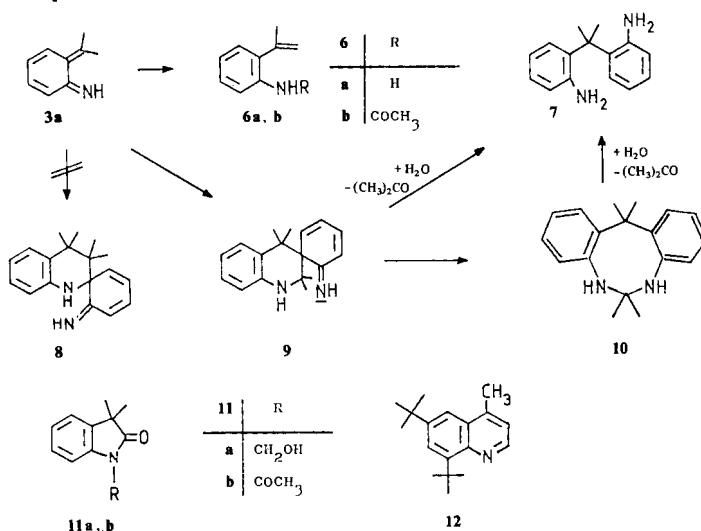


Reaktionsbedingungen und Produktausbeuten zeigt Tab. 1. Hauptprodukt ist stets das Additionsprodukt (**4b** bzw. **4c**) von Methanol an das durch Decarbonylierung des Ausgangsmaterials entstandene Chinomethidin **3a** bzw. **3b**, in Analogie zu den von Fischer^{4b)} berichteten Ergebnissen. Möglicherweise werden **3a**, **b** auch in geringem Umfange zu **5a**, **c** hydriert, zumal das Auftreten von **11a** (als des Additionsproduktes von **2a** an Formaldehyd) beweist, daß zumindest bei der Photolyse von **2a** eine Methanol dehydrierende Reaktion abläuft. **6a** entsteht aus **3a** vermutlich über eine intramolekulare H-Verschiebung unter Rearomatisierung. Die Konstitutionen aller neuen Substanzen folgen aus ihren spektroskopischen Daten. Die Nebenprodukte **7** und **12** bedürfen noch besonderer Kommentare.

Tab. 1. Photolyse (254 nm) von **2a**, **b** in Methanol

Bed. ^{a)}	Umsatz %	Produkte und Ausbeuten (%)					andere
		4b	4c	5b	5c	6b	
2a	A, 6 h	36	—	7	—	8	
2a	B, 29 h	24.5	39	—	?	—	5
2b	A, 9.5 h	6.7	—	29	—	17	—
							7: 11, 11a: 9
							12: 10

a) Belichtungsbedingungen: A: 400 W-Gräntzel-Reaktor. B: TNN 15 W Hg-Dampf-Niederdruck-Tauchlampe.



Wahrscheinlich entsteht **7** durch ($\pi^2 + \pi^4$)-Dimerisierung von **3a** zu **9**, dessen Umlagerung durch eine möglicherweise photochemische oder säurekatalysierte 1,3-Verschiebung zu **10** und Spaltung des letzteren durch das Lösungsmittel (oder durch Wasser bei der Aufarbeitung) in **7** und Aceton. Zwar gelang die direkte spektroskopische Beobachtung von **9** nicht, doch darf angenommen werden, daß **9** stärker absorbiert als **2a**. Als Alternative muß man natürlich noch die direkte Hydrolyse von **9** zulassen. Für die Bildung des „erwarteten“^{4a, 5, 6)} Dimeren **8** sowie etwaiger Folgeprodukte davon ergaben sich keine Hinweise. Da auch die Freisetzung von **7** aus anderen Vorstufen kaum wahrscheinlich ist, folgt daraus, daß **3a** in seiner Dimerisierung zu **9** die *umgekehrte Regioselektivität*⁵⁾ wie Acrolein und andere Heterodiene⁶⁾ zeigt, darunter insbesondere das von Fischer^{4a)} durch Photolyse von *N*-Phenyl-2-indolinon hergestellte *o*-Chinomethidanol.

In untergeordnetem Maße entstand bei der Photolyse von **2b** auch ein Produkt (**12**), bei dem möglicherweise das Carbonyl-C-Atom von **2b** nicht durch Decarbonylierung verloren ging, sondern Bestandteil des Heteroringes geworden ist. Spekulationen über Details seiner Entstehung sind jedoch erst dann sinnvoll, wenn rigoros ausgeschlossen werden kann, daß das C-Atom 2 des Heteroringes aus dem Lösungsmittel stammt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heizmikroskop. – IR-Spektren: Beckman IR 20 A, Wiedergabe nur auszugsweise. Die Angabe „IR-Vergleich“ bedeutet stets, daß das IR-Spektrum der betreffenden Substanz mit dem unter gleichen Bedingungen gewonnenen einer authentischen Probe übereinstimmt. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390 und Varian A 60, Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm) als innerer Standard. Massenspektren: MAT CH 5 und Varian MAT 311. – Die Arbeitsweise bei präparativer Plattenchromatographie (Platten 48 cm × 20 cm, 1 mm Merck-Kieselgel PF₂₅₄) wurde früher⁷⁾ beschrieben.

3,3-Dimethyl-2-indolinon (2a) wurde nach Lit.-Angaben⁸⁾ hergestellt, Schmp. 153 °C (aus Benzol, Lit.⁸⁾ 151 °C). – UV (Methanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 247 (3.89), 276 nm (sh, 3.11).

*5,7-Di-tert-butyl-3,3-dimethyl-2-indolinon (2b)*⁹⁾, Schmp. 240–241 °C, stand aus früheren Untersuchungen zur Verfügung. – UV (Ethanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 254.5 (3.72), 282 nm (sh, 3.03).

Für die Belichtungen wurde ein 400 W Hg-Dampf-Niederdrucklampen-Reaktor der Fa. A. Gräntzel, Karlsruhe, bei dem Licht der Wellenlänge 254 nm von außen in ein zylindrisches Reaktionsgefäß aus Quarzglas dringt (Bedingung A), oder eine TNN 15 W Hg-Dampf-Niederdruck-Tauchlampe der Fa. Original Hanau in einem wassergekühlten Quarzglas-Tauchmantel (Bedingung B) verwendet. Alle Lösungen wurden 15 min vor und während der gesamten Belichtungsdauer mit Reinststickstoff gespült.

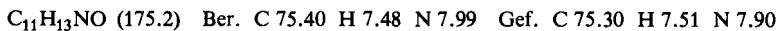
Ansatz I: Eine Lösung von 2.00 g (12.4 mmol) **2a** in 1100 ml Methanol belichtete man 6 h unter Bedingung A. Der Eindampfrückstand des Photolysats wurde in 200 ml Ether aufgenommen und die Etherlösung viermal mit je 40 ml 20proz. Schwefelsäure ausgeschüttelt. Der Eindampfrückstand der Oberphase bestand aus 1.24 g reinem **2a** (IR-Vergleich). Die alkalisierte Unterphase wurde ausgeetheriert, der Eindampfrückstand des Auszugs (684 mg) mit 15 ml Acetanhydrid 15 min unter Rückfluß gekocht und der Eindampfrückstand an fünf Platten mit Benzol/Ethylacetat (2:1) in vier Zonen, nach fallender Laufgeschwindigkeit geordnet, aufgetrennt.

N-Acetyl-3,3-dimethyl-2-indolinon (11b): Die vorderste Zone gab 44 mg (entsprechend 35 mg **2a**, insgesamt zurückhalten also 1.276 g = 63.8% **2a**) farblose Kristalle, Schmp. 105 °C (Lit.⁸⁾ 105 °C). – IR (CCl_4 , 0.1 mm): 1760 und 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.40$ (s, 6 H), 2.68 (s, 3 H, COCH_3), 7.21 (mc, 3 H, Aromaten-H), 8.20 (mc, 1 H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 203$ (12%, M^+), 161 (96%, $\text{M}^+ - 42$), 146 (100%, $\text{M}^+ - 15 - 42$).

N-[2-(1-Methoxy-1-methylethyl)phenyl]acetamid (4b): Aus der zweiten Zone isolierte man 307 mg (33%) farblose Kristalle, Schmp. 46–47 °C (aus Hexan). – IR (Film zwischen erwärmt NaCl-Platten): Intensive Banden bei 3225 (NH), 1688 (Amid I), 1580, 1520, 1440, 1295, 1050, 751 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.60$ (s, 6 H), 2.17 (s, 3 H, COCH_3), 3.13 (s, 3 H, OCH_3), 7.15 (mc, 3 H, Aromaten-H), 8.37 (mc, 1 H, Aromaten-H), 9.68 (breit, 1 H, NH). – MS (70 eV): $m/e = 207$ (34%, M^+), 192 (3), 177 (3), 160 (22), 132 (100), 118 (17).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (207.3) Ber. C 69.54 H 8.27 N 6.76 Gef. C 69.69 H 8.37 N 6.81

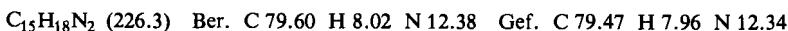
N-[2-(1-Methylethenyl)phenyl]acetamid (6b): Die dritte Zone gab 62 mg (8%) farblose Kristalle, Schmp. 52 – 53 °C (nach Sublimation i. Vak.). – IR (KBr): 3200 (breit, NH), 1640 (Amid I), 1570, 1530, 1440, 1370, 1295, 900, 765 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.05 (mc, 3H, CH₃ – C = CH₂), 2.13 (s, 3H, COCH₃), 5.03 (mc, 1H), 5.38 (mc, 1H), 7.14 (mc) und 7.27 (mc, zusammen 4H, Aromaten-H), 8.20 (breit, 1H, NH). – MS (70 eV): *m/e* = 175 (8%, M⁺), 132 (100, M⁺ – 43), 118 (15), 117 (15), 43 (17).



Die vierte Zone gab 56 mg (7%) *N-[2-(1-Methylethyl)phenyl]acetamid (5b)*: Schmp. 71 – 72 °C (nach Sublimation i. Vak., Lit.¹⁰) 72 °C). – IR (KBr): 3282 (NH), 1680, 1656 (C = O), 1520, 1490, 756 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 [d, *J* = 7 Hz, 6H, (CH₃)₂CH], 2.19 (mc, 3H, CH₃CO), 3.10 [mc, 1H, CH(CH₃)₂], 7.20 (mc, 4H, Aromaten-H), 7.60 (breit, 1H, NH). – MS (18 eV): *m/e* = 177 (98%, M⁺), 162 (41%, M⁺ – 15), 135 (55%, M⁺ – 12), 134 (100%, M⁺ – 43), 120 (26).

Ansatz 2: Eine Lösung von 2.998 g (18.62 mmol) **2a** in 500 ml Methanol belichtete man 29 h unter Bedingung B. Den Eindampfrückstand des Photolysats kristallisierte man aus Benzol und erhielt 1.584 g (53%) **2a**, Schmp. 152 °C (IR-Vergleich). Der Mutterlaugenrückstand wurde an vier Platten mit Benzol/Ethylacetat (5 : 1) in fünf Zonen, nach fallender Laufgeschwindigkeit geordnet, aufgetrennt. Die erste Zone enthielt 41 mg Öl, nach dem Erwärmen mit überschüssigem Acetanhydrid und Chromatographie an einer Platte mit Benzol/Ethylacetat (2 : 1) erhielt man daraus 40 mg (5%) **6b**, Schmp. 52 °C (IR-Vergleich). Das uneinheitliche Material der zweiten Zone ließ sich durch erneute Chromatographie an 2 Platten mit Benzol/Ethylacetat (5 : 1) in 22 mg Öl (Zone 2.1), 64 mg farblose Kristalle (Zone 2.2) und 45 mg Öl (Zone 2.3) auf trennen. Zone 2.1 wurde verworfen, Zone 2.3 zu Zone 3 gegeben.

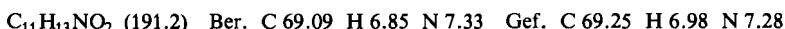
2,2-Bis(2-aminophenyl)propan (7): Das Material der Zone 2.2 gab bei der Kristallisation aus Pentan 56 mg (11%) farblose Kristalle, Schmp. 140 °C. – IR (KBr): 3472 und 3455 sowie 3371 und 3361 cm⁻¹ (NH₂), intensive Banden bei 1610 (NH₂-Def.), 1486, 1439, 1295, 744 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.75 (s, 6H), 3.42 (breit, 4H, 2NH₂), mehrere m zwischen 6.43 und 7.55 (8H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 226 (100%, M⁺), 211 (11%, M⁺ – 15), 133 (26), 132 (15), 118 (66).



Zone 3 enthielt 369 mg Öl, nach Acetylierung und Kristallisation aus Hexan wurden 370 mg (39%) **4b**, Schmp. 46 °C (IR-Vergleich) erhalten. Zone 4 gab weitere 682 mg **2a** (IR-Vergleich), zusammen wurden also 2.266 g (75.6%) **2a** zurückgehalten.

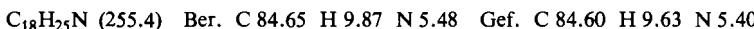
N-Hydroxymethyl-3,3-dimethyl-2-indolinon (11a): a) Die langsamste Zone aus Ansatz 2 enthielt 75 mg (9%) farblose Kristalle, Schmp. 75 °C (aus Benzol/Pentan). – b) Eine Lösung von 232 mg (1.44 mmol) **2a** in 5 ml Methanol versetzte man mit 2 ml 40proz. Formaldehydlösung, ließ 3 Tage bei Raumtemp. stehen und trennte den gefriergetrockneten Rückstand mit Benzol/Ethylacetat (2 : 1) an einer Platte in zwei Zonen. Die schneller laufende enthielt 138 mg (59%) **2a** (IR-Vergleich), die langsamere 93 mg (83%, bezogen auf das nicht zurückgewonnene **2a**) farblose Kristalle, Schmp. 74.5 °C (aus Benzol/Pentan, IR-Vergleich).

IR (KBr): 3440 (breit, OH), 1695 cm⁻¹ (C = O), (10⁻³ M in CCl₄, *d* = 5 cm): 3612 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.36 (s, 6H), 4.42 (breit, 1H, OH), 5.11 (verbreitetes s, 2H, –CH₂–), 7.18 (mc, 4H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 191 (23%, M⁺), 174 (1), 161 (68%, M⁺ – CH₂O?), 146 (100).



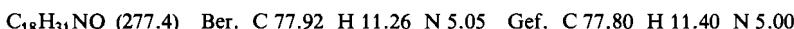
Belichtung von 2b in Methanol: Eine Lösung von 1.990 g (7.29 mmol) **2b** in 1200 ml Methanol belichtete man 9.5 h unter Bedingung A. Den Eindampfrückstand des Photolysats zog man viermal mit je 20 ml Aceton aus, der Rückstand bestand aus 1.508 g unverändertem **2b** (IR-Vergleich). Den Eindampfrückstand des Auszuges (440 mg) trennte man an drei Platten mit Benzol/Ethylacetat (10: 1) in vier Zonen (nach fallender Laufgeschwindigkeit geordnet).

6,8-Di-tert-butyl-4-methylchinolin (12): Die schnellste Zone gab 12 mg (10%) farblose Kristalle, Schmp. 107 – 108 °C (nach Sublimation i. Vak.). – IR (KBr): Drei Gerüstschwingungen mittlerer Intensität bei 1614, 1600 und 1575 cm⁻¹, zwei isolierte intensive CH-Deformations-Schwingungen bei 871 und 830 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.42 (s, 9 H), 1.69 (s, 9 H), 2.70 (s, 3 H), 7.15 (d, beide Linien verbreitert, J = 3.9 Hz, 1 H, 3-H), 7.80 (s, 2 H, Aromaten-H), 8.73 (d, J = 3.9 Hz, 1 H, 2-H). (C₆D₆): δ = 1.37 (s, 9 H), 1.92 (s, 9 H), 2.27 (d, 3 H, J = 0.8 Hz), 6.70 (d, etwas verbreitert, J ≈ 4 Hz, 1 H, 3-H), AB (δ_A = 7.94, δ_B = 7.75, J_{AB} = 2.2 Hz, 2 H, Aromaten-H), 8.70 (d, J = 4 Hz, 1 H, 2-H). – MS (70 eV): m/e = 255 (45%, M⁺), 254 (25), 240 (80%, M⁺ – 15), 224 (36), 213 (100%, M⁺ – 15 – 27), 199 (50), 198 (50).



2,4-Di-tert-butyl-6-isopropylanilin (5c): Zone 2 gab 21 mg (17%) farblose Kristalle, Schmp. 86 °C (nach Sublimation i. Vak., Lit.¹¹⁾ 86 – 87.5 °C). – IR (KBr): 3505 und 3430 (NH₂), 1618 cm⁻¹ (NH₂-Def.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 [d, J = 6.6 Hz, (CH₃)₂CH], 1.30 (s, 9 H), 1.46 (s, 9 H), 2.99 [sept, J = 6.6 Hz, (CH₃)₂CH], 3.78 (breit, 2 H, NH₂), AB (δ_A = 7.22, δ_B = 7.11, J_{AB} = 2.2 Hz, Aromaten-H).

2,4-Di-tert-butyl-6-(1-methoxy-1-methylethyl)anilin (4c): Die dritte Zone enthielt 39 mg (29%) farblose Kristalle, Schmp. 91 °C (nach Sublimation i. Vak.). – IR (KBr): 3488 und 3360 (NH₂), 1629 cm⁻¹ (NH₂-Def.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.78 (s, 9 H), 0.95 (s, 9 H), 1.14 (s, 6 H), 3.10 (s, 3 H, OCH₃), 4.86 (breit, 2 H, NH₂), AB (δ_A = 7.23, δ_B = 6.98, J_{AB} = 2.3 Hz, Aromaten-H). – MS (18 eV): 277 (27%, M⁺), 245 (71%, M⁺ – 32), 230 (100%, M⁺ – 32 – 15).



Die langsamste Zone enthielt 348 mg **2b** (IR-Vergleich). Zusammen mit dem in Aceton ungelösten Rückstand wurden also 1.856 g (93.3%) zurück erhalten.

Literatur

- ¹⁾ VI. Mitteil.: D. Döpp und A. M. Nour-el-Din, Chem. Ber. **111**, 952 (1978).
- ²⁾ Korrespondenzadresse.
- ³⁾ D. Döpp, Chem. Ber. **109**, 3849 (1976).
- ^{4)a)} M. Fischer und F. Wagner, Chem. Ber. **102**, 3486 (1969). – ^{4b)} M. Fischer, ebenda **102**, 3495 (1969).
- ⁵⁾ Beispiele und Diskussion: I. Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, 1. Aufl., S. 141 – 142, J. Wiley & Sons, New York 1976.
- ⁶⁾ G. Desimoni und G. Tacconi, Chem. Rev. **75**, 651 (1975). Ausnahmen s. z. B.: C. D. Cook und L. C. Butler, J. Org. Chem. **34**, 227 (1969); L. Jurd, Tetrahedron **33**, 163 (1977).
- ⁷⁾ D. Döpp, Chem. Ber. **104**, 1035 (1971).
- ⁸⁾ K. Brunner, Monatsh. Chem. **18**, 95 (1897).
- ⁹⁾ D. Döpp und K.-H. Sailer, Chem. Ber. **108**, 301 (1975).
- ¹⁰⁾ E. J. Constam und H. Goldschmidt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 1157 (1888).
- ¹¹⁾ Y. Inagaki, R. Okazaki und N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 3727 (1975).