

UNGEWÖHNLICHE ISOMERISIERUNGEN EINES OXAZIRIDINS:
DIE PERSÄUREOXIDATION VON 5,7-DI-TERT-BUTYL-3,3-DIMETHYL-3H-INDOL

Dietrich Döpp* und Horst Weiler

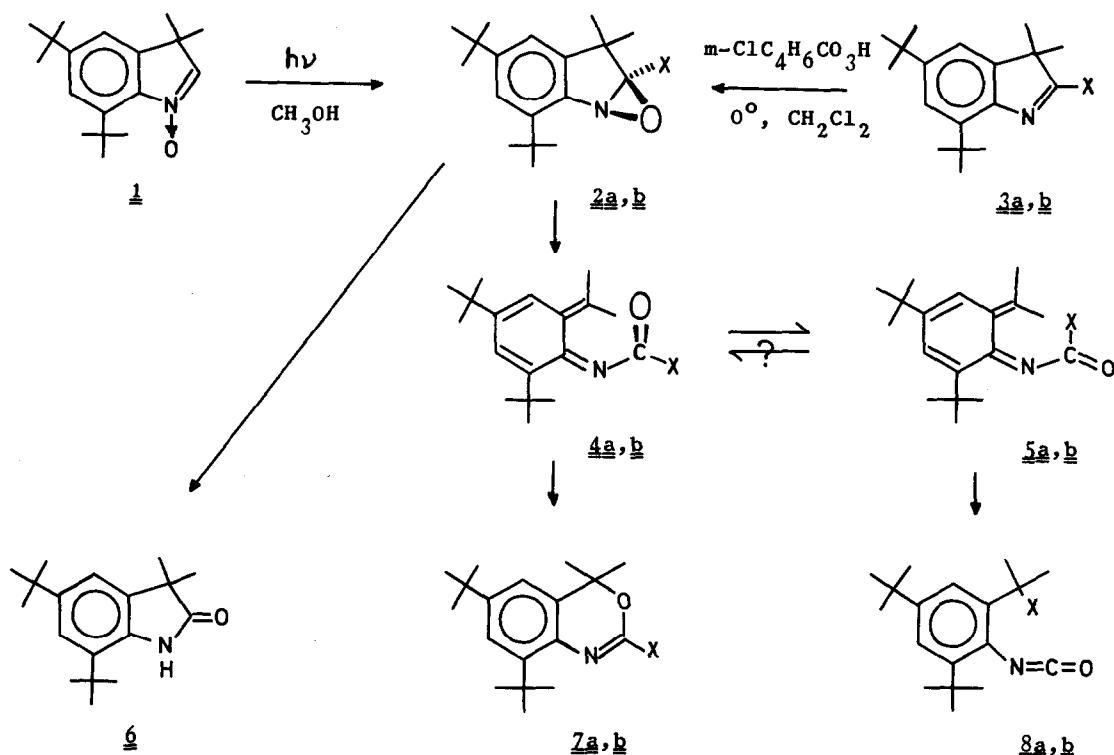
Fachbereich Chemie der Universität Trier-Kaiserslautern
D-675 Kaiserslautern, Postfach 3049, Germany

(Received in Germany 16 May 1974; received in UK for publication 6 June 1974)

Über die Photolyse des 5,7-Di-tert-butyl-3,3-dimethyl-3H-indol-1-oxids (1) zu einem Gemisch der Produkte 6, 7a und 8a (s. das Schema auf der folgenden Seite) hatten wir bei früherer Gelegenheit berichtet¹⁾. Das entsprechende 3H-Indol 3a ist ebenso wie 1 durch Photolyse von 1,3,5-Tri-tert-butyl-2-nitrobenzol zugänglich^{2,3)}. Daher haben wir versucht, aus 3a durch Behandeln mit Persäure das Oxaziridin 2a darzustellen, welches bei Anwendung des allgemein akzeptierten Mechanismus für die Photoisomerisierung von Nitronen⁴⁾ auf 1 als Zwischenprodukt postuliert werden muß.

Unmittelbar nach dem Durchmischen getrennt bereiteter und gekühlter Methylenchloridlösungen von m-Chlorperbenzoësäure (im Unterschuß) und 3a bzw. seines deuterierten Analogons 3b wird aus zugesetzter angesäuerter Jodidlösung kein Jod freigesetzt. Also können weder freie Persäure noch ein Oxaziridin im Reaktionsgemisch anwesend sein. Die Ansätze wurden schichtchromatographisch aufgearbeitet⁵⁾. Die dabei erzielten Ausbeuten aller Produkte zeigt Tabelle 1, in die der Vollständigkeit halber noch die Ergebnisse der Photolyse von 1 in Methanol¹⁾ aufgenommen sind.

Bei Ansatz 3 bleibt die Markierung des Ausgangsmaterials 3b im Isocyanat 8b vollständig erhalten. Somit verläuft die Wasserstoffverschiebung, die 8 mit



2,3,4,5,7,8: a: X = H; b: X = D

2 verknüpft, intramolekular. Die Isotopenmarkierung der Produkte aus Ansatz 4 zeigt, daß beim Einbau des schweren Isotops beide mit Wasserstoffwanderungen verbundenen Isomerisierungen des Oxaziridins 2 (in das Laktam 6 und in das Isocanat 8) zugunsten der Isomerisierung zu 7 zurücktreten und sich demnach die Markierung im 4H-Benzoxazin 7 anreichert.

Einen Einbau von Nucleophilen, wie z. B. m-Chlorbenzoat in die p- Stellung zum Stickstoff, wie sie von anderen Autoren⁶⁾ bei der ebenfalls über ein instabiles Oxaziridin verlaufenden Hypochlorit-Oxidation von 2,3,3-Trimethyl-3H-indol beobachtet wurde, konnten wir an dem in dieser Arbeit behandelten System nicht finden.

Tabelle 1 Ergebnisse der Oxidation von 3a bzw. 3b mit unterschüssiger m-Chlorperbenzoësäure in Methylenchlorid bei 0°C.

Ansatz	Ausgangsmaterial	Ausbeuten an		
		<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
1 ^a	<u>3a</u>	47%	13% <u>7a</u>	40% <u>8a</u>
2 ^b	<u>3a</u>	48%	9% <u>7a</u>	32% <u>8a</u>
3 ^b	<u>3b</u> ^c	42%	16% <u>7b</u>	25% <u>8b</u> ^c
4 ^b	Gemisch aus 51.7% <u>3a</u> und 48.3% <u>3b</u>	44%	13% eines Gemisches aus 34.4% <u>7a</u> und 65.6% <u>7b</u>	19% eines Gemisches aus 56.2% <u>8a</u> und 43.8% <u>8b</u>
5 ^e	<u>1</u>	12%	20% <u>7a</u>	48% <u>8a</u>

a: Ohne Zusatz, b: unter Zusatz von überschüssigem festem Natriumkarbonat zur Abstumpfung der freigesetzten m-Chlorbenzoësäure, c: Massenspektrometrisch ermittelter Deuterierungsgrad 97.7%, d: Die prozentuale Zusammensetzung der isotopisomeren Gemische wurde massenspektrometrisch ermittelt, e: Belichtung in Methanolösung¹⁾.

Wir neigen zu der Deutung, daß das instabile Oxaziridin 2 auf zwei parallelen thermischen Reaktionswegen zerfällt. Der erste führt direkt zum Laktam 6, der zweite zu einem Gemisch der beiden konformationsisomeren N-Formylimine 4 und 5. Das sterisch stärker gehinderte Konformer 4, in dem die Carbonylgruppe nach innen weist, unterscheidet sich in der räumlichen Anordnung der an der Isomerisierung beteiligten Atome weniger von der Vorstufe 2 als das Konformer 5, in dem der Sauerstoff an die Peripherie des Moleküls verlagert ist. Auf dieser Stufe tritt erneut Reaktionsverzweigung ein: Konformer 4 erleidet einen elektrocyclischen Ringschluß zu 7, Konformer 5 eine [1,5]-Wasserstoffverschiebung zu 8. Das relative Gewicht dieser drei Reaktionen wird stark durch die Reaktionsbedingungen, insbesondere durch das Lösungsmittel beeinflußt⁷⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin & Soda-Fabrik AG danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

* * *

- 1) D. Döpp, Tetrahedron Lett. 3215 (1972).
- 2) Y. Kitaura und T. Matsuura, Tetrahedron 27, 1583 (1971).
- 3) D. Döpp und K.-H. Sailer, Tetrahedron Lett. 2761 (1971).
- 4) F. Kröhnke, Liebigs Ann. Chem. 604, 203 (1957); J. Splitter und M. Calvin, J. Org. Chem. 23, 651 (1958).
- 5) Unter den von uns gewählten Bedingungen wird nur ein sehr geringer, in Tabelle 1 rechnerisch berücksichtigter Anteil des Isocyanats § in den symmetrischen Harnstoff (Schmp. 310°C) umgewandelt. Weitere Einzelheiten sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- 6) A. Picot und X. Lusinchi, Tetrahedron Lett. 903 (1973).
- 7) In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß bei der Belichtung von 1 in Cyclohexan kein § gebildet wird, in guter Ausbeute jedoch bei der Verwendung von Methanol als Lösungsmittel¹⁾.