

## 269. Photochemisches Verhalten von N-Acyl-11-methyl-hexahydrocarbazolen<sup>1)2)</sup>

von **Barbara Winkler-Lardelli**<sup>3)</sup>, **Hans Jürgen Rosenkranz**<sup>4)</sup>,  
**Hans-Jürgen Hansen**<sup>5)</sup> und **Hans Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

und **Bernd Blank** und **Hanns Fischer**

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich

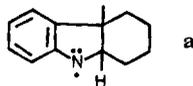
Herrn Prof. Dr. Dr. e. h. *H. Brockmann* zum 70. Geburtstag gewidmet

(6. VIII. 73)

*Summary.* The irradiation of N-acylated 11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazoles (compounds **6–10**) and of the 8-methoxy derivatives **11–13** in hexane solution, with 254 nm light, in the presence of air, leads to 11-methyl-2,3,4,11-tetrahydro-1*H*-carbazole (**2**) (table 1) and its 8-methoxy derivative **21**, respectively (scheme 2). Furthermore the 8-acylated products **14**, **15**, **16**, **18** are formed in minor amounts by a "photoanilide" rearrangement. Irradiation of the N-acetyl-8-methoxy-indoline **12** gives in addition (by elimination of the 8-methoxy group) the 8-acetyl-indoline **14** and, by coupling, the dimeric compound **23** (schemes 2 and 4). Irradiation of the N-formyl-indoline **6** yields, besides the indolenine **2** the indoline **1** (table 1). The mechanism of the anaerobic part of these photoreactions were investigated by CIDNP experiments.

It is possible to convert directly indoline **1** to the indolenine **2**, in 33% yield, by irradiation at 60° in the presence of oxygen.

**1. Einleitung.** – Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Bis-indolalkaloide interessierte uns die oxydative Kupplung von Indolinen. So ergab etwa 11-Methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (**1**) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton die in Schema 1 aufgeführten Produkte, nämlich das Indolenin (= 3*H*-Indol) **2**, das N,N-Kupplungsprodukt – *i.e.* das Hydrazin **3** – sowie die C,N-Kupplungsprodukte **4** und **5** [3]<sup>6)</sup>. Die Bildung dieser Produkte lässt sich am besten erklären, wenn man das Auftreten des Indolinylnradikals **a** bei der Oxydation postuliert, das durch N,N-Verknüpfung **3**, durch C,N-Verknüpfung **4** und **5**, und durch Wasserstoffverlust das Indolenin **2** liefert.



**2. Photolyse von N-Acyl-indolinen.** – Da bei der Photoumlagerung von N-Acyl-aniliden (vgl. [4]) das Auftreten von Anilinylnradikalen, die mit **a** strukturell verwandt sind, angenommen wird, haben wir auch die Photolyse der N-Acyl-indoline

<sup>1)</sup> 29. Mitteilung über Photoreaktionen; 28. Mitt.: [1].

<sup>2)</sup> 13. Mitteilung über «Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation»; 12. Mitt.: [2].

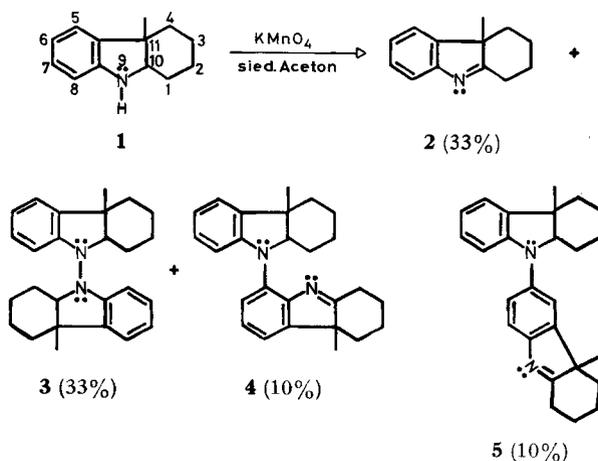
<sup>3)</sup> Aus der Dissertation von *B. Winkler-Lardelli*, Universität Zürich 1970.

<sup>4)</sup> Aus der Dissertation von *H. J. Rosenkranz*, Universität Zürich 1967.

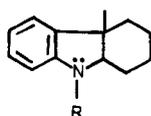
<sup>5)</sup> Neue Adresse: Institut de chimie organique de l'Université, CH-1700 Fribourg, Pérolles.

<sup>6)</sup> Veröffentlichung in Vorbereitung.

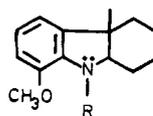
Schema 1



6–13 untersucht. Dabei interessierte besonders die Bildungsmöglichkeit des Indolenins **2** bzw. seines 8-Methoxy-Derivates. Diese Photodehydrierung könnte eine Anwendung in der Chemie der Indolalkaloide (Umwandlung von Indolinen in Indolenine) finden.



**R = HCO: 6**  
**R = CH<sub>3</sub>CO: 7**  
**R = CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CO: 8**  
**R = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCO: 9**  
**R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO: 10**



**R = HCO: 11**  
**R = CH<sub>3</sub>CO: 12**  
**R = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCO: 13**

Die Verbindungen wurden in Hexanlösung mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe bestrahlt. Aus Vorversuchen ergab sich, dass bei den Verbindungen **6–10** Bestrahlungen unter Durchleiten von Luft bei 60° die besten Ausbeuten an Indolenin **2** ergaben. Bestrahlte man das N-Pivaloylderivat **9** bei 20° unter Argon, so erhielt man 17,5% **2**; ersetzte man Argon durch Luft, so stieg die Ausbeute an **2** auf 40%; erhitze man zudem noch auf 60°, so resultierten 57% **2**.

In Tab. 1 sind nun die Resultate der Bestrahlungen der Verbindungen **6–10** unter den letztgenannten Bedingungen wiedergegeben. Die Konstitution der Photoanilid-Produkte ergibt sich namentlich aus ihren NMR.-Spektren (vgl. exper. Teil). Hauptprodukt der Photoreaktionen ist in allen Fällen das Indolenin **2**, das beim Pivaloylderivat **9** – wie schon erwähnt – in 57% Ausbeute erhalten wird.

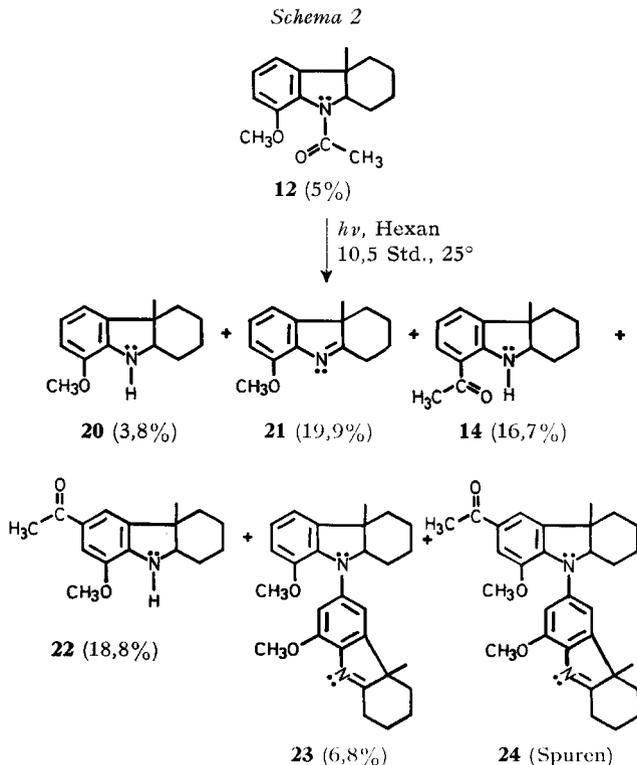
In Schema 2 ist das Resultat der Bestrahlung von N-Acetyl-8-methoxy-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (**12**) in Hexan bei 25° unter Argon mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe aufgeführt. Die Produkte wurden chromatographisch getrennt und in eindeutiger Weise identifiziert (vgl. exper. Teil). Das «dimere» Photoprodukt **23** erwies sich als identisch mit einem Dehydrierungsprodukt,

Tabelle 1. Produktzusammensetzung der Reaktionsgemische der Bestrahlung der N-Acyl-indoline 6-10<sup>a)</sup>

R	(%) (Formelnr.)	(%) <b>2</b>	(%) <b>1</b>	(%) (Formelnr.)	(%) (Formelnr.)
H-CO-	3 <b>6</b>	34	47	-	-
CH <sub>3</sub> CO-	14 <b>7</b>	39	-	15 <b>14</b>	-
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO-	10 <b>8</b>	36,5	-	13 <b>15</b>	-
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCO-	19,5 <b>9</b>	56,5	-	9,5 <b>16</b>	4 <b>17</b>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO-	34,5 <b>10</b>	16	-	4 <b>18</b>	8 <b>19</b>

a) Genaue Reaktionsbedingungen siehe exper. Teil.

das aus **20** mit Kaliumpermanganat in Aceton erhalten worden war [3]<sup>6)</sup>. In dem nur in geringen Mengen erhaltenen Produkt **24** haftet die Acetylgruppe vermutlich an C(6).



Bestrahlung der N-Formylverbindung **11** unter Argon lieferte neben 7% Ausgangsmaterial 82% des Indolins **20**. Diese in hohen Ausbeuten verlaufende Decarboxylierungsreaktion bietet also eine gute Möglichkeit, die N-Formylgruppe als

photolytisch leicht abspaltbare Schutzgruppe zu verwenden [3]. Das gilt auch für Formanilide, die, wie *Barnett & Roberts* [5] kürzlich gezeigt haben, bei Bestrahlung (254-nm-Licht; Stickstoffatmosphäre) annähernd quantitativ zu Anilinen gespalten werden.

Nach Bestrahlung des Pivaloylderivates **13** in Octan bei 85° unter Luftzutritt fand man neben 47% unverändertem Ausgangsmaterial 18% des Indolenins **21**.

Abschliessend zu diesem Kapitel sei noch erwähnt, dass die direkte Bestrahlung von **1** (254-nm-Licht, 60°, 2 Std., Hexan, Luftzutritt) neben 64% Ausgangsmaterial **1** 33% Indolenin **2** gab. Unter denselben Bedingungen resultierten aus dem 8-Methoxyderivat **20** 20% des entsprechenden Indolenins **21** neben 60% unverändertem Ausgangsmaterial **20**.

**3. CIDNP-Experimente.** - Der Mechanismus der von N-Acyl-indolinen zu Indoleninen führenden, offensichtlich durch eine homolytische N,CO-Spaltung eingeleiteten Photoreaktion wird durch CIDNP (Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization)-Untersuchungen erhellt.

Eine 0,1M Lösung des N-Pivaloylindolins **9** in Hexadeuteriobenzol wurde bei Raumtemperatur in einem Quarzröhrchen im Messkopf eines *Varian*-HA 100D-NMR.-Spektrometers mit dem gefilterten Licht (NiSO<sub>4</sub>/CoSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O-Filter) eines Quecksilber-Höchstdruckstrahlers (*Philips* SP-1000 W) bestrahlt. Während der Bestrahlung wurde das in Fig. 1b angegebene Spektrum erhalten, nach 180 s Bestrahlung das in Fig. 1a dargestellte. In Tab. 2 sind die Zuordnungen der Resonanzen sowie die CIDNP-Effekte der beobachteten Produkte, nämlich zurückgebildetes **9**,

Tabelle 2. CIDNP-Effekte während der Photolyse von N-Pivaloyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (**9**) in Hexadeuteriobenzol (c = 0,1M) bei 20°

Produkt	$\delta \cdot 10^6$ a)	$T_1$ (s) b)	CIDNP	Ausbeute (mol/l) c)	V <sup>f</sup> )
Pivalaldehyd:					
CHO-Gruppe	9,05	24	E <sup>d)</sup>	1,5 · 10 <sup>-3</sup>	- 2560
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-Gruppe	0,60	11	A <sup>d)</sup>		+ 120
Isobuten:					
CH <sub>2</sub> -Gruppe	4,52	14,5	E + A/E <sup>e)</sup>	6,0 · 10 <sup>-3</sup>	- 77
CH <sub>3</sub> -Gruppen	1,46	14,0	E + A/E		
zurückgebildetes					
Indolin <b>9</b> :					
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-Gruppe	1,14	-	N <sup>d)</sup>	-	-
CH <sub>3</sub> -Gruppe	0,82	-	N	-	-
Isobutan:					
CH <sub>3</sub> -Gruppen	0,70	8,4	E + A/E	6,0 · 10 <sup>-3</sup>	- 24

a) Referenz: Tetramethylsilan.

b) Relaxationszeiten.

c) ± 20%, nach 180 s Bestrahlung. Abnahme der Konzentration von **9**: 25 × 10<sup>-3</sup> mol/l.

d) E = Emission, A = verstärkte Absorption, N = keine Polarisation.

e) A/E = Multipletteffekt vom A/E-Typ.

f) Verstärkungsfaktor, bestimmt nach  $V = I/I_0(t) \cdot t/T_1$ , aus der Intensität *I* während der Bestrahlung, der Intensität *I*<sub>0</sub>(*t*) nach *t* Sek. Bestrahlung und der Relaxationszeit.

Pivalaldehyd, Isobuten und Isobutan, und die Relaxationszeiten aufgeführt. Bei einer Bestrahlung in Dodecadeuterio-cyclohexan wurden die gleichen CIDNP-Effekte gefunden.

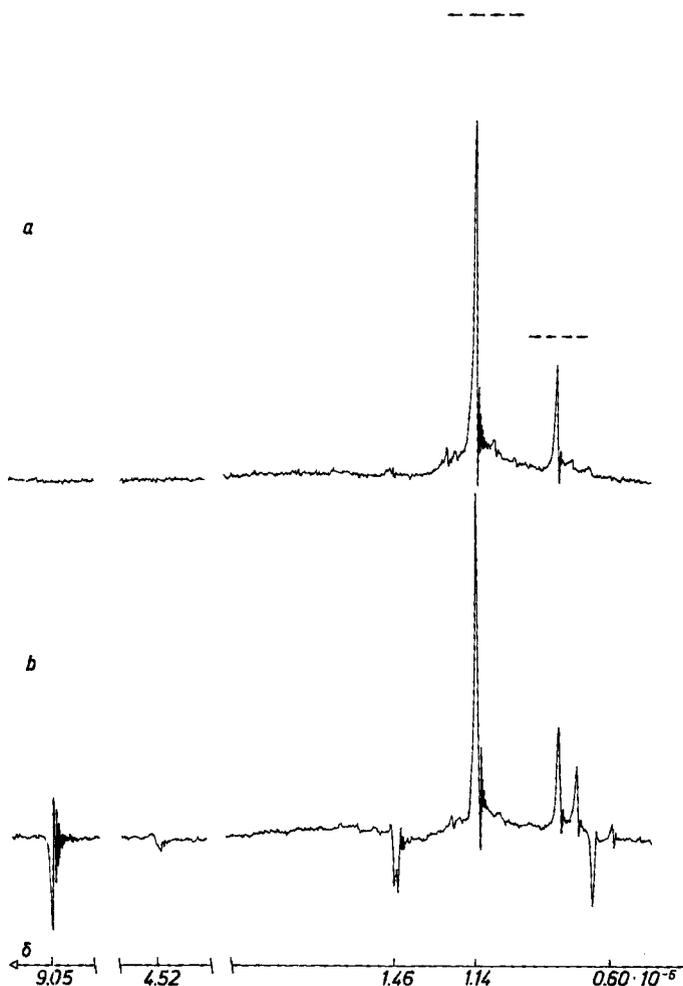


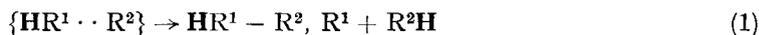
Fig. 1. CIDNP-Effekte bei der Photolyse von *N*-Pivaloyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (9) in Hexadeuteriobenzol ( $c = 0,1\text{M}$ ) bei  $20^\circ$

----- Amplituden vor der Reaktion; a) Spektrum nach 180 s Bestrahlung; b) Spektrum während der Reaktion.

Zugabe von *trans*-Piperylen im Konzentrationsbereich von 0–3,0M und von Tri-*(n*-butyl)-stannan im Bereich von 0–0,2M hatte keinen Einfluss auf die Halbwertszeit des Zerfalls von 9 und die Polarisation des Pivalaldehyds. Dagegen verschwand die Polarisation des Isobutans ( $\text{CH}_3$ -Resonanz) bei einer Konzentration von *trans*-Piperylen  $\geq 1,5\text{M}$ . Bei einer Konzentration von Tri-*(n*-butyl)-stannan von  $\geq 0,05\text{M}$  beobachtete man Emission für Isobuten ( $\text{CH}_3$ -Resonanz) und verstärkte Absorption

für Isobutan ( $\text{CH}_3$ -Resonanz). Ferner trat ein weiteres Multiplett in Emission ( $\delta = 4,86$  ppm) auf, das dem SnH-Proton des Zinnhydrids zuzuordnen ist. Das Verhalten der anderen in Tab. 2 angegebenen Resonanzen konnte wegen Überlagerungen mit Resonanzen der Zusätze nicht bestimmt werden. Es ist jedoch sicher, dass keine weiteren *starken* CIDNP-Effekte ausser den angegebenen auftreten.

Nach den Theorien der CIDNP [6] [7] ist die Polarisierung eines Protons von Produkten der Reaktionen



gegeben durch die Formeln für

$$\text{Netto-Effekt } (A, E): \quad I_n = \mu \cdot \varepsilon (g_1 - g_2) a_H \quad (3)$$

$$\text{Multiplett-Effekt } (A/E, E/A): \quad I_m = \mu \varepsilon a_H \cdot a_{H'} \cdot J_{\text{HH}'} \cdot \sigma, \quad (4)$$

wobei ein positives Vorzeichen von  $I_n A$ , ein negatives  $E$  liefert und ein positives Vorzeichen von  $I_m E/A$  ein negatives  $A/E$  ergibt. In den Gleichungen (3) und (4) ist  $\mu$  positiv für Paarbildungen aus Molekeln im Tripletzustand und durch diffusionskontrollierte Begegnung unabhängig voneinander gebildeter Radikale, und negativ für Paarbildungen aus Molekeln im Singulettzustand einzusetzen. Für Kombinations- oder Disproportionierungsprodukte der Paare nach Gleichung (1) ist  $\varepsilon$  positiv, für andere Produkte der freien Radikale (z. B. nach Gleichung (2)) ist  $\varepsilon$  negativ.  $a_H$  ist der Aufspaltungsparameter des betrachteten Protons in  $\text{HR}^1 \cdot$ ,  $g_1 - g_2$  die Differenz der  $g$ -Faktoren der Radikale des Paares.  $J_{\text{HH}'}$  ist die NMR.-Kopplungskonstante, die die Aufspaltung der Resonanz von H durch Kopplung mit H' im Produkt bewirkt,  $a_{H'}$  der Aufspaltungsparameter von H' in  $\text{HR}^1 \cdot$  oder  $\cdot \text{R}^2$ .  $\sigma$  ist positiv, wenn H und H' demselben Radikal im Paar angehören; anderenfalls ist  $\sigma$  negativ.

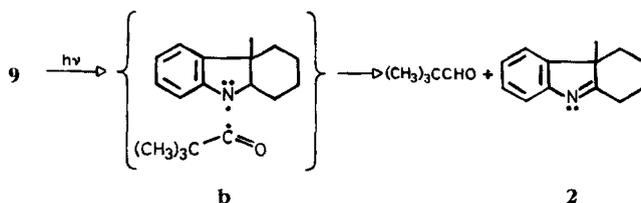
**4. Zum Verlauf der Photolysen.** – Die Photolyse der N-Acyl-indoline ist im Primärschritt, wie schon erwähnt, sicher mit der Photoanilid-Umlagerung verwandt. Für diese wird angenommen, dass der  $^1\text{S}$ -Zustand des Substrates Anlass zur Bildung eines Anilinyll- und Acyl-Radikalpaares gibt, das dann zu den *o*- und *p*-Acylanilinen abreagiert [4] [8]. In der Gasphase (bei  $120^\circ$ ) oder in einer Glasmatrix (bei  $-196^\circ$ ) liefert Acetanilid keine Photoumlagerungsprodukte [9]. Für die verwandte Photo-Fries-Umlagerung ist inzwischen gezeigt worden, dass der photochemische Primärschritt in der Bildung eines Radikalpaares besteht [10]. Dasselbe gilt für die Photo-Claisen-Umlagerung von Allyl-aryläthern [11].

Bei den von uns studierten Reaktionen ist für die Bildung der Indolenine Sauerstoff förderlich, aber nicht notwendig.

Der wahrscheinliche Mechanismus für den anaeroben Teil der Reaktion folgt aus den CIDNP-Experimenten mit dem N-Pivaloyl-indolin **9** (Schema 3).

Die in Abschnitt 2 wiedergegebenen Experimente legen nahe, dass der Pivalaldehyd als Produkt der Disproportionierung des Radikalpaares **b** nach Gleichung (1) entsteht, das durch den Zerfall von **9** aus einem angeregten  $S$ -Zustand gebildet wird, da die Polarisierung des Pivalaldehyds durch den Triplettlöcher *trans*-Piperylen

Schema 3

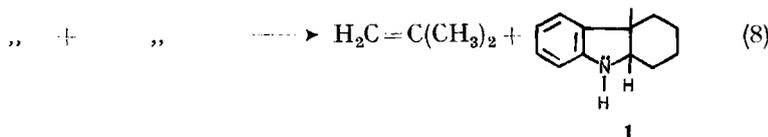
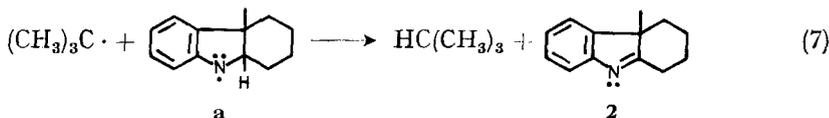
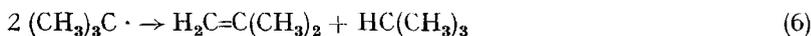


( $E_T = 53$  kcal/mol) oder durch den Radikalfänger Tri-(*n*-butyl)-stannan nicht beeinflusst wird. Es ist bekannt, dass  $a_H$  für  $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}\text{CO}$  etwa +1 Gauss beträgt [12]. Der  $g$ -Faktor von  $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}\text{CO}$  sollte kleiner sein als der des Anilinylnradikals **a**. Dies wird durch die Werte für  $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{O}$  (2,0008) [13],  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$  (2,0007) [14] und  $\text{H}_2\text{N}\cdot$  (2,0046) [15] nahegelegt. Nach Gleichung (3) folgt für die Polarisation der  $\text{CH}_3$ -Protonen sign ( $I_n^1$ ) = - + - + = +, also *A*, was auch beobachtet wird.

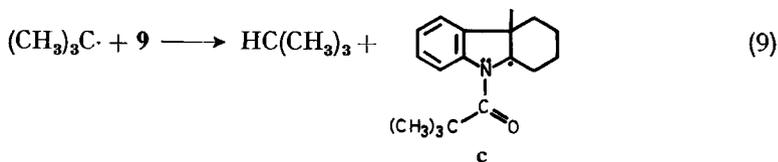
Das CHO-Proton des Pivalaldehyds stammt von Stellung 10 in **9** und steht  $\beta$  zum N im Anilinylnradikal. Aminylradikale sind wie Alkylradikale  $\pi$ -Radikale [16]. Der Aufspaltungsparameter von  $\beta$ -Protonen ist deshalb sehr wahrscheinlich auf einen Hyperkonjugationsmechanismus zurückzuführen und damit positiv zu setzen. Damit ergibt sich für die Polarisation des CHO-Protons sign ( $I_n^1$ ) = - + + + = -, also *E*, was ebenfalls beobachtet wird.

Der entstandene Aldehyd könnte in bestimmten Fällen nach Anregung zum Triplett selbst als Dehydrierungsmittel wirken. Bekannt sind die photochemische Dehydrierung von Aminen durch Benzophenon und ihr Mechanismus [17]. Auch Indoline wie **1** wurden durch die Triplettformen von Aceton oder Benzophenon in ca. 60% Ausbeute zu Indoleninen dehydriert [18].

Die beiden Sekundärprodukte Isobuten und Isobutan sind sehr wahrscheinlich Folgeprodukte der aus dem Radikalpaar **b** entweichenden Pivaloylnradikale, die sich rasch decarboxylieren [19]. In (Hexadeuteriobenzol)-Lösung sind die folgenden Reaktionen denkbar:



Aus sterischen Gründen weniger wahrscheinlich erscheint:



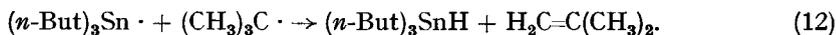
Wird die von **9** zu **b** führende Spaltung als polarisierende Paarreaktion betrachtet, so folgt für die Sekundärprodukte gemäss Gleichung (3) und bei Annahme jeder der Reaktionen (5)–(9)  $\text{sign}(\Gamma_n) = - - - + = -$ , also *E*, was auch beobachtet wird. Die Polarisation sollte dem Betrage nach kleiner sein als die der *t*-Butylprotonen des Pivalaldehyds. Auch dieses stimmt mit dem Experiment überein (Tab. 2).

Die Disproportionierungsreaktion (6) liefert zusätzlich einen Multiplett-Effekt vom *A/E*-Typ für alle Resonanzen von Isobuten und Isobutan. Dieser wird ebenfalls beobachtet. Die Folgereaktionen (7) und (8) ergeben *E* und *A/E*, ebenfalls wie beobachtet. Die Reaktion (9) liefert keine zusätzliche Polarisation.

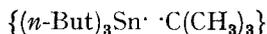
Auf Grund der CIDNP lässt sich keine der Reaktionen (6)–(10) ausschliessen. Den Ausbeuten nach erscheinen die Reaktionen (6) und/oder (7) und (8) mit  $k_7 = k_8$  jedoch gewichtiger als die Umsetzungen (9) und (10).

Bei Zugabe von Piperylen verschwinden Bildung und Polarisation von Isobutan. Vermutlich fängt das Piperylen die Pivaloylradikale ab; es ist bekannt, dass Piperylen Radikale addieren kann [20].

Zugabe von Tri-*n*-butyl-stannan ändert die Polarisation von Isobuten in *E*, von Isobutan in *A*. Das Stannan wirkt als Radikalfänger und bewirkt die zusätzlichen Reaktionen:



Die dabei auftretenden Polarisierungen von Isobuten, Isobutan und dem Stannan sind, wie aus anderen, eigenen Messungen [12] bekannt ist, auf das Paar



zurückzuführen und für diese Arbeit ohne Belang.

Aufgrund der sehr guten Übereinstimmung von Theorie und experimentellen Ergebnissen der CIDNP-Messungen erscheint es uns sicher, dass das Indolenin **2** und Pivalaldehyd aus **9** gemäss Schema 3 entstehen. Aus der Grösse der Verstärkungsfaktoren zu schliessen, ist es weiterhin wahrscheinlich, dass der Aldehyd nur gemäss Schema 3 gebildet wird. Die Ausbeute an Pivalaldehyd (Tab. 2) ist klein gegenüber der des Indolenins **2** (Tab. 1). Für eine anaerobe Bildung von **2** kommen auch die Umsetzung (7) und – wie erwähnt mit geringer Wahrscheinlichkeit – ebenfalls die Reaktionsfolgen (9) und (10) in Frage. Möglich erscheint auch eine Disproportionierung der Anilinyradikale **a**.

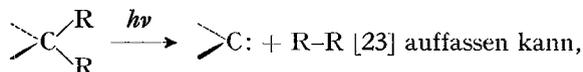
Die Bildung der Photoumlagerungsprodukte **16** und **17** (Tab. 1) nimmt ihren Ausgang zweifellos auch vom Radikalpaar **b** (Schema 3) (vgl. [4]). Diese Umwandlung

macht sich in diesem Fall, wenn überhaupt, nur durch sehr schwache CIDNP-Effekte bemerkbar.

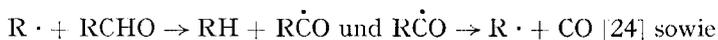
In entsprechender Weise ist wahrscheinlich auch der anaerobe Teil der photochemischen Umwandlung der anderen N-Acylindoline **6–8** und **10** zu formulieren.

Die N-Formylverbindung **6** gibt bei der Photolyse 42% Indolin **1** neben 34% Indolenin **2** (Tab. 1). Bekannt ist, dass Aldehyde RCHO bei der Photolyse [21], auch in kondensierter Phase, RH und Kohlenmonoxid bilden können:

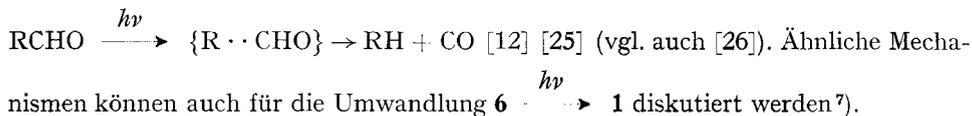
a) durch eine intramolekulare Reaktion [21] [22] [12], die man als cheletrope, unter Retention verlaufende Eliminierung (vgl. [22c]) vom Typ:



b) durch eine Kettenreaktion vom Typ:



c) durch eine Radikalpaarreaktion vom Typ:



Gesondert zu diskutieren ist die unter Argon ausgeführte Photolyse von **12** (Schema 2). Neben den erwarteten Photoprodukten **20**, **21** und **22** wurde noch das 8-Acetylindolin **14** erhalten, in welchem die ursprünglich in 8-Stellung befindliche Methoxygruppe durch die Acetylgruppe verdrängt worden ist. Zwischenprodukt für die Bildung von **14** ist zweifellos die Verbindung **25**, die in einer thermischen Retro-En-artigen Reaktion unter Abspaltung von Formaldehyd direkt in das aromatische Indolin **14** übergehen kann (Schema 4, Weg a) [3]. In Betracht zu ziehen wäre auch ein photochemischer *Norrish*-Typ-II-Prozess<sup>8</sup>). Dieser photochemische Prozess könnte auch unter Einbeziehung der Acetylgruppe nach Weg b) (Schema 4) ablaufen.

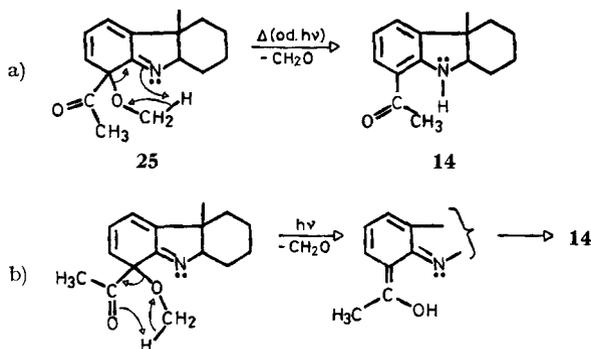
Ein Ersatz von CH<sub>3</sub>O- durch CH<sub>3</sub>CO-Gruppen wurde von *Bradshaw et al.* [28] auch bei der Photo-*Fries*-Umlagerung von 2,4-Dimethoxy-phenylacetat und bei der Photoanilid-Umlagerung von 2,4-Dimethoxy-acetanilid [29] beobachtet. Eine zum Mechanismus b) in Schema 4 analoge Reaktionsfolge könnte auch für den Austausch der zur Acetoxy- bzw. Acetamido-Gruppe *p*-ständigen CH<sub>3</sub>O-Gruppe, wie er bei den obengenannten Verbindungen beobachtet wurde, verantwortlich sein.

Die Bildung der Kupplungsprodukte **23** und **24** in Schema 2 ist offensichtlich auf C,N-Verknüpfung der entsprechenden freien Anilinyradikale zurückzuführen.

<sup>7)</sup> Unter den Bedingungen, unter denen sich Radikalreaktionen vom unter b) erwähnten Typ mit Aldehyden durch einen Photoprozess realisieren lassen [24], bleibt Benzylformiat unverändert [24]. Bei der Kohlenmonoxidabspaltung aus Formiaten müsste eine C,O-Bindung gespalten werden. Bei der Decarboxylierung von Aldehyden (und N-Formylverbindungen) wird die schwächere C,C- (bzw. C,N-)Bindung gelöst.

<sup>8)</sup> Vgl. auch das massenspektrometrische Verhalten von 17,17-Dialkoxy-17,18-dihydro-1,18-dehydro-aspidospermidinen [27].

Schema 4



Die präparative Ausbeute an Indolenin **2** bei der Bestrahlung der N-Acy lindoline ist, wie bereits erwähnt, höher, wenn die Bestrahlung in Gegenwart von Luftsauerstoff ausgeführt wird. Hierfür sind zweifellos mehrere Reaktionen verantwortlich. Bestrahlung des Indolins **1** in Hexan bei 60° unter Luftzutritt gab 33% **2** neben 64% unverändertem Ausgangsmaterial. Unter ähnlichen Bedingungen wurde das Indolin **20** in 20% Ausbeute in das Indolenin **21** umgewandelt; 60% Ausgangsmaterial wurden dabei zurückerhalten<sup>9)</sup>. Da bei der Photolyse der N-Acy lindoline auch die Indoline **1** bzw. **20** gebildet werden, kann deren oxydative Dehydrierung zur Ausbeute-steigerung an den Indoleninen **2** bzw. **21** beitragen.

Der Sauerstoff kann auch mit den Radikalen aus dem Paar **b** (Schema 3) reagieren; die dann gebildeten HO<sub>2</sub>- und R-C(=O)-O<sub>2</sub>-Radikale könnten ebenfalls als Dehydrierungsmittel dienen.

Näher studiert sind die durch Sensibilisatoren (wie aromatische Ketone und Kohlenwasserstoffe, Bengalrosa, Eosin, Methylenblau usw.) promovierten Photooxydationen von primären und sekundären Aminen, wobei Imine oder deren Folgeprodukte entstehen (vgl. [30]).

Wir danken Herrn Prof. W. von Philipsborn und Herrn Dr. T. Winkler für NMR.-Spektren, Herrn Prof. M. Hesse und Herrn N. Bild für Massenspektren, sowie Herrn H. Frohofer und seiner Abteilung für IR.-Spektren und Mikroanalysen. – Die Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Wenn keine gesonderten Angaben gemacht werden, siehe allgem. Bemerkungen unter [31]. UV.-Spektren in 95proz. Äthanol, Angaben in nm (log ε). Alle präparativen Bestrahlungen wurden in halbzylindrischen Quarzgefässen (Inhalt 100 ml) mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe Typ NK 6/20 (Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau) ausgeführt.

#### 1. Herstellung der Ausgangsmaterialien

1.1. 11-Methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (**1**). – 1.1.1. 11-Methyl-2,3,4,11-tetrahydro-7H-carbazol (**2**). Diese Verbindung wurde nach dem Verfahren von Pausacker [32] aus Phenylhydrazin und α-Methylcyclohexanon hergestellt. Nach Destillation bei 120°/0,01 Torr und 2maliger

<sup>9)</sup> Die Bedingungen für die Photodehydrierung der beiden Indoline wurden nicht optimiert und es wurden bisher keine mechanistischen Studien ausgeführt.

Umkristallisation aus Äther/Hexan erhielt man farblose Kristalle, Smp. 67–68°. – UV.:  $\lambda_{\max}$  256 (3,83);  $\lambda_{\min}$  232 (3,47); in 0,05N Äthanol. Salzsäure:  $\lambda_{\max}$  231 (3,83), 274 (3,78);  $\lambda_{\min}$  245 (3,35). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 1616 (Aromat), 1582 (C=N). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,01–7,65 (je 1H an C(5), C(6), C(7), C(8)); 1,25 (s; CH<sub>3</sub> and C(11)); 0,80–2,90 (m; je 2H an C(1), C(2), C(3), C(4)). – Cer(IV)-sulfat-Reaktion (CR.): nil.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N (185,26) Ber. C 84,28 H 8,16 N 7,56% Gef. C 84,34 H 8,33 N 7,68%

1.1.2. *Reduktion von 2* (vgl. [33]): 1,0 g (5,4 mmol) **2** wurde in 25 ml Äther gelöst und mit 100 mg Lithiumaluminiumhydrid bei Raumtemperatur während 10 Min. reduziert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde die Substanz bei 90°/0,01 Torr destilliert und ging als farbloses Öl über: 0,981 g (97%). – UV.:  $\lambda_{\max}$  245 (3,84), 292 (3,42);  $\lambda_{\min}$  222 (3,45), 269 (3,02). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3413 (NH), 1613 (Aromat). – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 6,29–7,00 (m; je 1H an C(5), C(6), C(7), C(8)); 3,09–3,45 (m; NH, H an C(10)); 1,20 (s; CH<sub>3</sub> an C(11)); 1,0–1,9 (m; je 2H an C(1), C(2), C(3), C(4)). – CR.: orange.

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N (187,27) Ber. C 83,37 H 9,15 N 7,48% Gef. C 83,35 H 9,40 N 7,32%

1.2. *8-Methoxy-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (20)*. – 1.2.1. *8-Methoxy-11-methyl-2,3,4,11-tetrahydro-1H-carbazol (21)*. Diese Verbindung wurde ebenfalls nach dem Verfahren von Pausacker [32] aus 9,4 g 2-Methoxyphenylhydrazin und 7,6 g  $\alpha$ -Methylcyclohexanon bereitet. Nach einer Destillation bei 120°/0,01 Torr und 2maliger Umkristallisation aus Hexan erhielt man 10,47 g (71,5%) farbloser Kristalle vom Smp. 72°. – UV.:  $\lambda_{\max}$  256 (3,80), 300 (3,64);  $\lambda_{\min}$  240 (3,64), 282 (3,42); in 0,05N Äthanol. Salzsäure:  $\lambda_{\max}$  244 (3,57), 281 (3,66), 318 (3,67);  $\lambda_{\min}$  231 (3,47), 252 (3,30), 300 (3,62). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 1610 (Aromat), 1582 (C=N). – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 6,54–7,09 (m; 3 aromat. H); 4,02 (s; OCH<sub>3</sub>); 1,22 (s; CH<sub>3</sub> and C(11)); 1,10–3,00 (m; je 2H an C(1), C(2), C(3), C(4)). – CR.: nil.

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO (215,28) Ber. C 78,10 H 7,96 N 6,51% Gef. C 77,86 H 7,84 N 6,61%

1.2.2. *Reduktion von 21*: 1,9 g Indolenin **21** wurden in 50 ml Äther gelöst und mit 170 mg Lithiumaluminiumhydrid bei Raumtemperatur während 10 Min. reduziert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde die Substanz bei 110°/0,01 Torr destilliert, wobei sie als farbloses Öl überging: 1,85 g (96,5%). – UV.:  $\lambda_{\max}$  245 (3,86), 287 (3,36);  $\lambda_{\min}$  229 (3,63), 271 (3,17). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3390 (NH), 1621, 1595 (Aromat). – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 6,46 (s; 3 aromat. H); 3,70 (s; OCH<sub>3</sub>); 3,52 (s; NH); 3,29 (m; 1H an C(10)); 1,23 (s; CH<sub>3</sub> an C(11)); 1,10–1,90 (m; je 2H an C(1), C(2), C(3), C(4)). – CR.: rot. – Da es nicht möglich war, von dieser Verbindung **20** eine korrekte Analyse zu erhalten, wurde daraus das N-Acetylderivat bereitet (siehe Abschnitt 1.9), das eine korrekte Analyse lieferte.

1.3. *N-Formyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (6)*. Das Hexahydrocarbazol **1** wurde mit Ameisensäure in Pyridin formyliert und durch Säulenchromatographie und Destillation im HV. gereinigt. Man erhielt **6** in 55% Ausbeute als ein bei 80°/0,01 Torr siedendes Öl. – UV.:  $\lambda_{\max}$  253 (4,10), 282 (3,72);  $\lambda_{\min}$  228 (3,51), 276 (3,69). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 1678 (Amid), 1595 und 1543 (Aromat). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): Zwei Rotationsisomere unterscheidbar: 8,81 und 8,42 (2s; N-CHO-Proton); 8,00 (d;  $J_{7,8} = 8$  Hz, Signale breit, *meta*-Kopplung nicht sichtbar; H an C(8)); 7,20–6,86 (m; 3 aromat. H); 4,14 und 3,82 (2t;  $J = 8$  Hz, H an C(10)); 2,40–1,00 (m; 11 aliph. H); 1,16 und 1,10 (2s; CH<sub>3</sub> an C(11)). – MS.: 215 (M<sup>+</sup>, 100), 200 (73), 185 (79), 172 (78), 144 (47), 130 (78), 115 (26).

1.4. *N-Acetyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (7)*. 11-Methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (**1**) wurde mit Acetanhydrid in Pyridin acetyliert. Nach dem Umkristallisieren aus Äther/Hexan erhielt man **7** in farblosen Kristallen vom Smp. 68° in 80% Ausbeute. – UV.:  $\lambda_{\max}$  254 (4,08), 288 (3,38);  $\lambda_{\min}$  285 (3,31); Schulter 275 (3,49). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 1664 (Amid), 1605 (aromat). – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 8,20–7,60 (br. s mit Zentrum bei 7,90; H an C(8)); 7,10–6,80 (m mit Zentrum bei 7,0; je 1H an C(5), C(6), C(7)); 3,87 (br. s; 1H an C(10)); 2,50–1,86 (m mit Zentrum bei 2,20; 2H an C(1) und CH<sub>3</sub> an COCH<sub>3</sub>); 1,86–0,80 (m mit Zentrum bei 1,34; je 2H an C(2), C(3), C(4) und CH<sub>3</sub> an C(11)); 1,11 (s; CH<sub>3</sub> an C(11)); br. s für H an C(8) und H an C(10), die durch Koaleszenz von 2 Signalen zweier Rotationsisomere der Amidgruppe zustandekommen.

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO (229,31) Ber. C 78,56 H 8,35% Gef. C 78,80 H 8,32%

1.5. *N-Capronyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol* (**8**). Die Verbindung wurde aus 11-Methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (**1**) durch Umsetzung mit Capronylchlorid in Pyridin synthetisiert. Nach der Aufarbeitung erhielt man ein gelbliches Öl vom Sdp. 120°/0,01 Torr in 65% Ausbeute. - UV.:  $\lambda_{\max}$  255 (4,18), 287 (3,55);  $\lambda_{\min}$  225 (3,38), 285 (3,52); Inflektion bei 276 (3,67). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 1658 (Amid), 1603 (Aromat). - NMR. (CCl<sub>4</sub>): 7,92 (br. s; H an C(8)); 7,20-6,82 (*m* mit Zentrum bei 7,03; je 1 H an C(5), C(6), C(7)); 3,90 (br. s; 1 H an C(10)); 2,58-0,88 (*m*; 22 aliph. H); 1,09 (*s*, CH<sub>3</sub> an C(11)); 0,92 (*t*, *J* = 6 Hz; CH<sub>3</sub> im Capronylrest). - MS.: 285 (*M*<sup>+</sup>, 43), 229 (12), 187 (100), 172 (44), 144 (42), 130 (25).

C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>NO (285,41) Ber. C 79,95 H 9,54% Gef. C 80,01 H 9,84%

1.6. *N-Pivaloyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol* (**9**). 11-Methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (**1**) wurde in trockenem Pyridin mit Pivaloylchlorid 1 Std. auf 60° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde an 20 g Kieselgel mit Hexan/Aceton 19:1 chromatographiert und dann aus Hexan umkristallisiert: farblose Kristalle vom Smp. 140-141°; Ausbeute: 69%. - UV.:  $\lambda_{\max}$  253 (4,14), 285 (3,49);  $\lambda_{\min}$  224 (3,28), 282 (3,46); Inflektion bei 275 (3,67). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 1645 (Amid), 1600 (Aromat). - NMR. (CCl<sub>4</sub>): 7,98 (*q*, *J*<sub>7,8</sub> = 8 Hz, *J*<sub>6,8</sub> = 1 Hz; H an C(8)); 7,18-6,91 (*m* mit Zentrum bei 7,04; je 1 H an C(5), C(6), C(7)); 4,12 (br. *t*, *J* = 8 Hz; 1 H an C(10)); 2,20 (*t*, breit, *J* = 14 Hz; 2 H an C(1)); 1,80-1,00 (*m* mit Zentrum bei 1,40; 18 aliph. H). - MS.: 271 (*M*<sup>+</sup>, 53), 214 (5), 187 (19), 172 (15), 144 (23), 130 (12), 85 (10), 57 (100), 41 (18). - CR.: Violett.

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>NO (271,39) Ber. C 79,66 H 9,29% Gef. C 79,44 H 9,38%

1.7. *N-Benzoyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol* (**10**). Das Carbazolin **1** wurde in trockenem Pyridin mit Benzoylchlorid umgesetzt. Das N-Benzoyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol wurde durch HV.-Destillation und Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Essigester 96:4 gereinigt und aus Hexan umkristallisiert; man erhielt **10** in farblosen Kristallen vom Smp. 97° in 81% Ausbeute. - UV.:  $\lambda_{\max}$  266 (4,07);  $\lambda_{\min}$  240 (3,84); Inflektion bei 280 (3,98), 288 (3,91). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 1645 (Amid), 1600 (Aromat). - NMR. (CCl<sub>4</sub>): 7,54-7,24 (*m* mit Zentrum bei 7,39; je 1 H an C(2',3',4',5',6')); 7,06-6,86 (*m* mit Zentrum bei 6,97; je 1 H an C(5,6,7,8)); 4,02 (br. *t*, *J* = 8 Hz; 1 H an C(10)); 2,30-1,80 (br. *t* mit Zentrum bei 2,16, *J* = 14 Hz; 2 H an C(1)); 1,80-1,02 (*m* mit Zentrum bei 1,40; je 2 H an C(2), C(3), C(4) und CH<sub>3</sub> an C(11)); 1,23 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(11)).

C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO (291,40) Ber. C 82,44 H 7,26% Gef. C 82,74 H 7,44%

1.8. *N-Formyl-8-methoxy-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol* (**11**): 1,00 g des Indolins **20** wurde mit 5 ml konz. Ameisensäure versetzt und 15 Std. bei 20° gehalten. Nach üblicher Aufarbeitung und 2maliger Umkristallisation aus Hexan schmolzen die farblosen Kristalle von **11** bei 69°; 0,80 g (71%). - UV.:  $\lambda_{\max}$  257 (4,16);  $\lambda_{\min}$  233 (3,62). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 1639 (Amid). - NMR. (CCl<sub>4</sub>): 9,23 (*s*; CHO), 6,53-7,06 (*m*; je 1 H an C(5), C(6), C(7)); 4,23 (br. *m*; H an C(10)); 3,88 (*s*; OCH<sub>3</sub>); 1,10 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(11)); 2,37-0,88 (*m*; 11 aliph. H). - CR.: nil.

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (245,31) Ber. C 73,44 H 7,81 N 5,71% Gef. C 73,53 H 7,88 N 5,44%

1.9. *N-Acetyl-8-methoxy-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol* (**12**): 637 mg des Indolins **20** wurden auf die übliche Weise mit 5 ml Acetanhydrid und 2,5 ml Pyridin acetyliert und aufgearbeitet. Nach 2maliger Umkristallisation des Produktes aus Äther/Hexan erhielt man farblose Kristalle vom Smp. 97-98°; 664 mg (87%). - UV.:  $\lambda_{\max}$  255 (4,07);  $\lambda_{\min}$  233 (3,61). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 1658 (Amid). - NMR. (CCl<sub>4</sub>): 6,53-7,13 (*m*; je 1 H an C(5), C(6), C(7)); 4,09-4,5 (*m*; 1 H an C(10)); 3,84 (*s*; OCH<sub>3</sub>); 2,07 (*s*; CH<sub>3</sub> in COCH<sub>3</sub>); 1,10 (*s*; CH<sub>3</sub> an C(11)); 2,41-0,68 (14 aliph. H). - CR.: nil.

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (259,34) Ber. C 74,10 H 8,16 N 5,40% Gef. C 74,19 H 8,19 N 5,66%

1.10. *N-Pivaloyl-8-methoxy-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol* (**13**). Die Verbindung wurde aus **20**, wie unter 1.6 für **9** beschrieben, gewonnen; farblose Kristalle vom Smp. 117-118°; Ausbeute 53%. - UV.:  $\lambda_{\max}$  257 (3,95);  $\lambda_{\min}$  235 (3,68); Inflektion bei 280 (3,65). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 1664 (Amid), 1610 und 1595 (Aromat). - NMR. (CCl<sub>4</sub>): 6,99 (*t*, *J*<sub>5,6</sub> ≈ *J*<sub>6,7</sub> = 8 Hz; H an C(6)); 6,82-6,50 (*m* mit Zentrum bei 6,66; je 1 H an C(5), C(7)); 4,00-3,69 (*m* mit Zentrum bei 3,85; 1 H an C(10) und OCH<sub>3</sub>); 3,78 (*s*; OCH<sub>3</sub>); 2,50-1,97 (*m* mit Zentrum bei 2,17; 2 H an C(1)); 1,80-0,80 (*m* mit Zentrum bei 1,30; 18 aliph. H).

C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub> (301,41) Ber. C 75,71 H 9,03% Gef. C 75,71 H 9,21%

## 2. Bestrahlungsversuche

2.1. *N-Formyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol* (**6**). 105 mg **6** wurden in 100 ml Hexan bei 60° unter Lufteinleitung 2 Std. bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde an einer präp. DC.-Platte (25 g Kieselgel) mit Benzol/Essigester 9:1 chromatographiert. Man erhielt, neben 3 mg (3%) Ausgangsmaterial **6**, 43 mg (47%) eines farblosen Öls, Sdp. 90°/0,01 Torr, nämlich *11-Methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol* (**1**) und 30,5 mg (34%) einer kristallinen Substanz mit Smp. 68°, nämlich *11-Methyl-2,3,4,11-tetrahydro-1H-carbazol* (**2**). Die Verbindungen wurden durch Vergleich der IR.-Spektren mit denen authentischer Proben identifiziert.

2.2. *N-Acetyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol* (**7**). 101 mg **7** wurden in 100 ml Hexan 1 Std. bei 60° unter Lufteinleitung bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde an 15 g Kieselgel mit Benzol/Essigester 4:1 chromatographiert.

2.2.1. *8-Acetyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol* (**14**). Aus den ersten Fraktionen erhielt man nach Abdampfen des Lösungsmittels 15 mg (15%) gelbes Öl, das bei 75°/0,01 Torr destilliert wurde; rote CR. – UV.:  $\lambda_{\max}$  234 (4,26), 260 (3,83), 375 (3,74);  $\lambda_{\min}$  253 (3,80), 290 (2,69); Inflektion bei 307 (2,83); in 0,05N äthanol. HCl:  $\lambda_{\max}$  236 (4,19), 375 (3,57);  $\lambda_{\min}$  308 (2,83); Schulter bei 256 (3,71), 317 (2,89); Inflektion bei 282 (3,06). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3401 (NH), 1653 (C=O, konj.), 1610 und 1597 (Aromat). – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 7,34 ( $d \times d$ ,  $J_{6,7} = 8$  Hz,  $J_{5,7} = 1$  Hz; H an C(7)); 6,94 ( $d \times d$ ,  $J_{5,6} = 8$  Hz,  $J_{5,7} = 1$  Hz; H an C(5)); 7,0–6,8 (br. s; NH); 6,46 ( $t$ ,  $J_{5,6} \approx J_{6,7} = 8$  Hz; H an C(6)); 3,69–3,47 ( $m$ ; H an C(10)); 2,44 ( $s$ ; CH<sub>3</sub> in COCH<sub>3</sub>); 1,9–1,16 ( $m$ ; 11 aliph. H); 1,29 ( $s$ ; CH<sub>3</sub> an C(11)). – MS.: 229 ( $M^+$ , 100), 214 (28), 200 (10), 186 (74), 172 (12), 158 (10), 130 (5), 43 (25).

2.2.2. *11-Methyl-2,3,4,11-tetrahydro-1H-carbazol* (**2**). Die nächsten Fraktionen enthielten 13,5 mg (13,5%) Ausgangsmaterial **7**. Aus den weiteren Fraktionen wurden 32 mg (39%) einer kristallinen Substanz mit Smp. 68° isoliert, die anhand der IR.-Spektren als **2** identifiziert wurde.

2.3. *N-Capronyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol* (**8**). 101 mg **8** wurden in 100 ml Hexan 2 Std. bei 60° unter Luftzutritt bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde durch präp. DC. (25 g Kieselgel) mit Hexan/Aceton 17:3 aufgearbeitet.

2.3.1. *8-Capronyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol* (**15**). Aus der am schnellsten laufenden Fraktion, die im DC. eine rote CR. aufwies, wurde ein farbloses Öl isoliert, das bei 90°/0,01 Torr destilliert wurde; Ausbeute 13 mg (13%). – UV.:  $\lambda_{\max}$  236 (4,24), 374 (3,76), 260 (3,59);  $\lambda_{\min}$  254 (3,54); in 0,05N äthanol. HCl:  $\lambda_{\max}$  236 (4,17), 374 (3,64); Schulter bei 358 (3,43). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3401 (NH), 1650 (C=O, konj.), 1608 und 1585 (Aromat). – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 7,36 ( $d \times d$ ,  $J_{7,6} = 8$  Hz,  $J_{5,7} = 1$  Hz; H an C(7)); 6,93 ( $d \times d$ ,  $J_{5,6} = 8$  Hz,  $J_{5,7} = 1$  Hz; H an C(5)); 6,90 ( $s$ , NH); 6,45 ( $t$ ,  $J_{5,6} \approx J_{6,7} = 8$  Hz; H an C(6)); 3,53 ( $m$ ; H an C(10)); 2,79 ( $t$ ,  $J = 7$  Hz; 2H an C(2')); 1,45–1,23 ( $m$ ; 17 aliph. H); 1,28 ( $s$ ; CH<sub>3</sub> an C(11)); 0,94 ( $s$ ; CH<sub>3</sub> im Capronylrest). – MS.: 285 ( $M^+$ , 100), 270 (15), 242 (45), 229 (26), 214 (33), 186 (20), 158 (25), 143 (30), 130 (30).

Aus einer weiteren Fraktion wurden 10 mg (10%) Ausgangsmaterial **8** isoliert.

2.3.2. *11-Methyl-2,3,4,11-tetrahydro-1H-carbazol* (**2**). Die am langsamsten laufende Fraktion enthielt 24 mg (36,5%) einer kristallinen Substanz vom Smp. 68°, die durch Vergleich im DC. und der spektralen Daten als das Indolenin **2** identifiziert wurde.

2.4. *N-Pivaloyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol* (**9**). 102 mg N-Pivaloylderivat **9** wurden in 100 ml Hexan 1 Std. bei 60° unter Luftzutritt bestrahlt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde mit präp. DC. (25 g Kieselgel) mit Hexan/Aceton 4:1 aufgearbeitet.

2.4.1. *8-Pivaloyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol* (**16**). Aus der am schnellsten laufenden Fraktion wurden 7 mg (9,5%) gelbes Öl isoliert, das bei 100°/0,01 Torr destilliert wurde. – UV.:  $\lambda_{\max}$  234 (4,22), 260 (3,58), 376 (3,71);  $\lambda_{\min}$  254 (3,52); in 0,05N äthanol. HCl:  $\lambda_{\max}$  236 (4,01), 374 (3,71). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3390 (NH), 1639 (C=O, konj.), 1575 (Aromat). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,72 ( $d \times d$ ,  $J_{6,7} = 8$  Hz,  $J_{5,7} = 1$  Hz; H an C(7)); 7,03 ( $d \times d$ ,  $J_{5,6} = 7$  Hz,  $J_{5,7} = 1$  Hz; H an C(5)); ca. 7,00 (br. s; NH); 6,59 und 6,52 ( $2d$ ,  $J_{6,7} = 8$  Hz,  $J_{5,6} = 7$  Hz; H an C(6)); 3,52 ( $m$ ; H an C(10)); 1,70–1,16 ( $m$ ; 20 aliph. H); 1,30 ( $s$ ; CH<sub>3</sub> an C(11)). – MS.: 271 ( $M^+$ , 10), 228 (2), 214 (100), 186 (2), 170 (3), 143 (14), 130 (6), 115 (3), 103 (2), 57 (6), 41 (7).

2.4.2. *11-Methyl-2,3,4,11-tetrahydro-1H-carbazol* (**2**). Aus der nächsten Fraktion isolierte man 20 mg (19,5%) Ausgangsmaterial **9** zurück. Eine noch langsamer laufende Fraktion ergab 39,5 mg (56,5%) einer kristallinen Substanz, die als Indolenin **2** identifiziert wurde.

2.4.3. *8-Pivaloyl-11-methyl-2,3,4,11-tetrahydro-1H-carbazol (17)*. Die vorletzte Fraktion im präp. DC. erwies sich als 8-Pivaloyl-11-methyl-2,3,4,11-tetrahydro-1H-carbazol, ein Öl, das bei 110°/0,01 Torr destilliert wurde; Ausbeute 4 mg (4%). – UV.:  $\lambda_{\max}$  278 (4,08);  $\lambda_{\min}$  235 (3,66); Inflektion bei 260 (3,95), 330 (2,74). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 1672 (C=O, konj.), 1618 und 1580 (Aromat). – MS.: 269 (8), 212 (100), 201 (4), 184 (5), 144 (4), 115 (4), 57 (5), 41 (7).

2.4.4. *Bestrahlung von N-Pivaloyl-carbazolin 9 in Octan bei 95° unter Luftzutritt*. 100 mg der Verbindung **9** wurden in 100 ml Octan 2 Std. unter Luftzutritt bestrahlt. Nach der üblichen Aufarbeitung und chromatographischer Auftrennung an 15 g Kieselgel mit Hexan/Aceton 4:1, erhielt man, neben 28,5 mg (28,5%) Ausgangsmaterial **9**, 39,5 mg (57%) Indolenin **2**.

2.4.5. *Bestrahlung des N-Pivaloyl-carbazolins 9 unter Argon*. 101 mg der Verbindung **9** wurden in 100 ml Hexan während 2 Std. unter Argon bestrahlt. Nach der Aufarbeitung durch präp. DC. (Hexan/Aceton 4:1), erhielt man als raschest laufende Substanz 8-Pivaloyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (**16**) in 14,5 mg (14%) Ausbeute; ferner 14 mg (20%) Indolin **1**, 38 mg (37,5%) Ausgangsmaterial **9** und 12 mg (17,5%) Indolenin **2**.

Die Bestrahlung von **9** unter Stickstoff oder mit Luftzutritt bei Raumtemperatur ergab ca. 10% Indolin **1**, 40% Indolenin **2**, 4% Umlagerungsprodukt **16** und 16% dehydriertes Umlagerungsprodukt **17**.

2.4.6. *Stabilitätstest des 11-Methyl-2,3,4,11-tetrahydro-1H-carbazols (2)*. 10 mg des Indolenins **2** wurden wie unter 2.6 beschrieben während 16 Std. in 4 ml Hexan bestrahlt. Nach dieser Zeit war die Lösung farblos geblieben und zeigte sich auch dünnstichtchromatographisch völlig unverändert.

2.5. *N-Benzoyl-11-methyl-1,2,3,4,9,10-hexahydrocarbazol (10)*. 101,5 mg **10** wurden in 100 ml Hexan bei 60° während 2 Std. unter Luftzutritt bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde durch präp. DC. (Hexan/Aceton 4:1) aufgearbeitet.

2.5.1. *8-Benzoyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (18)*. Aus der am schnellsten laufenden Fraktion wurden 4 mg (4%) eines gelben Öls isoliert, das bei 70°/0,01 Torr destilliert wurde. – UV.:  $\lambda_{\max}$  244 (4,20), 270 (3,88), 396 (3,80);  $\lambda_{\min}$  266 (3,87), 300 (2,42); Schulter bei 321 (2,77); in 0,05N äthanol. HCl:  $\lambda_{\max}$  245 (4,14), 396 (3,64);  $\lambda_{\min}$  310 (2,55); Inflektion bei 265 (3,91) und 320 (2,73). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3390 (NH), 1637 (aromat. Keton), 1603 und 1580 (Aromat). – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 7,68–7,56 (m; H an C(2'), C(6')); 7,46–7,32 (m; H an C(3'), C(4'), C(5')); 7,22 (d × d,  $J_{6,7} = 8$  Hz,  $J_{5,7} = 1$  Hz; H an C(7)); 6,97 (d × d,  $J_{5,6} = 7$  Hz,  $J_{5,7} = 1$  Hz; H an C(5)); 6,73 (m; NH); 6,44 (t,  $J_{5,6} = 7$  Hz,  $J_{6,7} = 8$  Hz; H an C(6)); 3,60 (s; H an C(10)); 1,86–1,25 (m; 11 aliph. H); 1,32 (s; CH<sub>3</sub> an C(11)). – MS.: 291 (M<sup>+</sup>, 100), 276 (17), 248 (48), 234 (11), 105 (75), 77 (23).

2.5.2. *Ausgangsmaterial 10 und Indolenin 2*. Aus der nächsten Fraktion wurden 33 mg (34,5%) Ausgangsmaterial **10** zurückgewonnen. Die folgende Fraktion ergab 10 mg (16%) einer kristallinen Substanz, die als Indolenin **2** identifiziert wurde.

2.5.3. *8-Benzoyl-11-methyl-2,3,4,11-tetrahydro-1H-carbazol (19)*. Die am langsamsten laufende Fraktion ergab 8,5 mg (8%) eines bei 90°/0,01 Torr siedenden Öls, das als **19** identifiziert wurde. – IR. (CCl<sub>4</sub>): 1664 (arom. Keton), 1618 und 1580 (Aromat). – MS.: 289 (M<sup>+</sup>, 100), 274 (10), 212 (24), 184 (10), 170 (5), 156 (5), 143 (5), 128 (6), 115 (13), 105 (13), 89 (4), 77 (66).

2.6. *N-Acetyl-8-methoxy-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (12)*. 300 mg **12** wurden in 120 ml Hexan während 10,5 Std. bei 25° unter Argon bestrahlt. Nach dem Eindampfen der Lösung wurde zunächst an 20 g Kieselgel mit Hexan/Aceton 11,5:1 chromatographiert.

2.6.1. *8-Methoxy-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (20) und 8-Acetyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (14)*. Als erstes wurde ein Gemisch einer gelben Komponente mit dem Indolin **20** eluiert, das sich durch präp. DC. (Benzol/Äther 9:1) und anschließende Destillation der Komponenten bei 90°/0,01 Torr in 9 mg (4%) reines **20** und 42 mg (17%) eines gelben Öls weiter auftrennen liess. Das Indolin **20** wurde auf die übliche Weise identifiziert.

Die zweite Verbindung erwies sich als 8-Acetyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (**14**). – UV.:  $\lambda_{\max}$  236 (4,30), 260 (3,84), 377 (3,79);  $\lambda_{\min}$  252 (3,80), 289 (2,48). – IR. (CCl<sub>4</sub>): 3413 (NH), 1653 (arom. Keton), 1585 (Aromat). – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 7,34 (d × d,  $J_{5,6} \approx 7$  Hz,  $J_{5,7} \approx 1,3$  Hz; H an C(5)); 6,95 (d × d,  $J_{6,7} \approx 7$  Hz,  $J_{5,7} \approx 1,3$  Hz; H an C(7)); 6,69–7,03 (br. s; NH); 6,46 (t mit Feinstr.,  $J \approx 7$  Hz; H an C(6)); 3,57 (m; H an C(10)); 2,44 (s; CH<sub>3</sub> im Acetylrest); 1,27 (s; CH<sub>3</sub> an C(11)). –

MS.: 229 ( $M^+$ , 43), 214 (12), 187 (14), 186 (33), 173 (12), 172 (21), 158 (20), 154 (10), 144 (9), 143 (8), 130 (20), 115 (10), 77 (8), 55 (38), 43 (100). – CR.: nil.

2.6.2. *6-Acetyl-8-methoxy-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (22)*. Im Weiteren lieferte die Chromatographie eine gelb gefärbte Fraktion, die aus nur einer Verbindung, **22**, bestand und beim Einengen kristallisierte. Nach 3maliger Umkristallisation aus Aceton/Hexan schmolzen die gelben Kristalle bei 158°; 56 mg (19%). – UV.:  $\lambda_{\max}$  249 (3,94), 343 (4,23);  $\lambda_{\min}$  230 (3,65), 272 (3,13). – IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 3413 (NH), 1658 (aromat. Keton), 1603, 1585 (Aromat). – NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,31 (s mit Feinstr.; je 1H an C(5) und C(7)); 3,87 (s;  $\text{OCH}_3$ ); 3,37–3,62 (m; 1H an C(10)); 2,53 (s;  $\text{CH}_3$  im Acetylrest); 1,32 (s;  $\text{CH}_3$  an C(11)); 1,0–2,0 (m; 11H). – MS.: 259 ( $M^+$ , 100), 244 (23), 216 (42), 202 (38), 188 (11), 43 (16). – CR.: nil.

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  (259,34) Ber. C 74,10 H 8,16% Gef. C 74,39 H 8,23%

2.6.3. *8-Methoxy-11-methyl-2,3,4,11-tetrahydro-1H-carbazol (21)*. Die nächste Fraktion enthielt eine Mischung, bestehend aus nicht umgesetzter Acetylverbindung **12** und dem Indolenin **21**. Durch Extraktion des Indolenins **21** mit verd. Salzsäure aus einer ätherischen Lösung dieser Mischung und der üblichen Aufarbeitung konnten die beiden Komponenten getrennt werden. Man erhielt 15 mg Ausgangsmaterial und 47 mg (20%) des Indolenins **21**, das nach Umkristallisation aus Äther/Hexan durch Mischprobe und IR.-Spektrum identifiziert wurde.

2.6.4. *8,8'-Dimethoxy-11,11'-dimethyl-9-(2',3',4',11'-tetrahydro-1H-carbazol-6'-yl)-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (23)*. Als weitere Komponente wurde eine Verbindung mit brauner CR. eluiert. Nach Destillation bei 215°/0,01 Torr erhielt man 16 mg (7%) des Dimeren **23** als gelblichen Lack. Verhalten im DC., Farbreaktion sowie IR.- und MS. erwiesen sich als identisch mit denen des aus der Kaliumpermanganatoxydation von **20** erhaltenen **23**<sup>6</sup>).

2.6.5. Als *letzte Verbindung* wurde in Spuren ein weiteres «Dimeres» **24** (vgl. Schema 2) erhalten, das bei 220°/0,01 Torr destilliert wurde; gelber Lack. MS.: 472 ( $M^+$ , 100), 429 (7), 415 (13).

2.7. *N-Formyl-8-methoxy-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (11)*. 294 mg **11** wurden in 120 ml Hexan während 2 Std., wie unter 2.6. beschrieben, bestrahlt. Nach dem Eindampfen der Lösung wurde durch präp. DC. (Hexan/Aceton 7,4:1) aufgetrennt. Man erhielt zwei Banden, von denen die schneller wandernde 198 mg (82%, berechnet auf umgesetztes Formylderivat) *8-Methoxy-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (20)* lieferte, das durch sein IR.-Spektrum identifiziert wurde. Aus der zweiten Bande wurden 21,5 mg *Ausgangsmaterial 11* zurückgewonnen.

2.8. *N-Pivaloyl-8-methoxy-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (13)*. 102 mg **13** wurden in 100 ml Octan während 2 Std. bei 95° unter Luftzutritt bestrahlt. Nach chromatographischer Auftrennung an 1,5 g Kiesegel mit Hexan/Aceton 4:1 erhielt man neben 47,5 mg (46,5%) *Ausgangsmaterial 13*, 15 mg (17,5%) einer kristallinen Verbindung, *8-Methoxy-11-methyl-2,3,4,11-tetrahydro-1H-carbazol (21)*, die durch Vergleich der IR.-Spektren mit denen einer Originalprobe identifiziert wurde.

2.9. *Photochemisches Verhalten von 11-Methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (1)*. 106 mg **1** wurden in 100 ml Hexan bei 60° während 2 Std. unter Luftzutritt bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurden durch präp. DC. (Hexan/Aceton 85:15) zwei Substanzen isoliert, eine flüssige und eine kristalline. Das bei 80°/0,01 Torr siedende Öl erwies sich als identisch mit dem *Ausgangsmaterial*. Man isolierte 67 mg (63,5%) der *Verbindung 1* zurück. Die kristalline Substanz vom Smp. 68° wurde in 34 mg (32,5%) *Ausbeute* isoliert und als *11-Methyl-2,3,4,11-tetrahydro-1H-carbazol (2)* identifiziert.

2.10. *Photochemisches Verhalten von 8-Methoxy-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (20)*: 102 mg **20** wurden in 100 ml Hexan bei 60° während 2 Std. unter Luftzutritt bestrahlt. Nach dem Aufarbeiten durch präp. DC. (Hexan/Aceton 85:15) wurden 61 mg (59,5%) *Ausgangsmaterial* zurückgewonnen, daneben 20,5 mg (20%) einer kristallinen Verbindung vom Smp. 72°, die anhand des IR.-Spektrums als *8-Methoxy-11-methyl-2,3,4,11-tetrahydro-1H-carbazol (21)* identifiziert wurde.

3. *CIDNP-Experimente mit N-Pivaloyl-11-methyl-1,2,3,4,10,11-hexahydrocarbazol (9)*. – 0,1M Lösungen des N-Pivaloyl-indolins **9** in Hexadeuteriobenzol wurden im Messkopf eines HA-100-NMR.-Spektrometers bei Raumtemperatur der UV.-Strahlung eines Quecksilber-Höchstdruckbrenners (Philips SP 1000; Filter:  $\text{NiSO}_4/\text{CoSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ; 240 nm  $\leq \lambda \leq$  340 nm) aus-

gesetzt. Dabei zerfiel **9** mit einer Halbwertszeit von  $\approx 7$  Minuten. In einigen Experimenten wurde den Lösungen Tri-(*n*-butyl)-stannan als Radikalfänger oder *trans*-Piperylen als Triplettlöcher zugesetzt. Einige Versuche wurden auch in Dodecadeuterio-cyclohexan als Lösungsmittel ausgeführt. Alle Lösungen standen bei Herstellung und Bestrahlung unter Luftzutritt.

CIDNP-Effekte von den Produkten wurden bis etwa 10 Min. nach Bestrahlungsbeginn beobachtet. Verstärkungsfaktoren ( $V$ ) wurden nach  $V = I/I_0(t) \cdot t/T_1$  [34] bestimmt, wobei  $I$  die Intensität einer Linie während der Bestrahlung,  $I_0(t)$  die Intensität nach  $t$  s Bestrahlungsdauer und  $T_1$  die Relaxationszeit des Überganges angibt.  $T_1$  wurde mit der Sättigungsmethode gemessen. Produktausbeuten wurden aus den NMR.-Spektren entnommen (vgl. hierzu Tab. 2).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Oravovats, B. Jackson, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv. 56*, 2007 (1973).
- [2] G. P. Laroff & H. Fischer, *Helv. 56*, 2011 (1973).
- [3] H. J. Rosenkranz, Dissertation, Universität Zürich 1967; vgl. auch: B. Winkler-Lardelli, Dissertation, Universität Zürich 1970.
- [4] D. Belluš, *Adv. in Photochemistry 8*, 141 ff (1971).
- [5] B. K. Barnett & T. D. Roberts, *Chem. Commun. 1972*, 758.
- [6] H. Fischer, *Fortschr. chem. Forsch. 24*, 1 (1972).
- [7] G. L. Closs, XXIIIrd Congress of Pure and Applied Chemistry, Boston 1971, *Spec. Lect. Vol. 4*, p. 19ff.
- [8] H. Shizuka, M. Kato, T. Ochiai, K. Matsui & T. Morita, *Bull. chem. Soc. (Japan) 43*, 67 (1970).
- [9] H. Shizuka & I. Tanaka, *Bull. chem. Soc. (Japan) 42*, 909 (1969).
- [10] W. Adam, J. Arce de Sanabia & H. Fischer, *J. org. Chemistry 38*, 2571 (1973).
- [11] W. Adam, H. Fischer, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid & H. R. Waespe, *Angew. Chem. 85*, 669 (1973); vgl. auch W. Adam, H. Fischer, H. R. Waespe, H. Heimgartner, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [12] B. Blank, Dissertation, Universität Zürich 1973.
- [13] H. Paul & H. Fischer, *Helv. 56*, 1575 (1973).
- [14] J. E. Bennett, B. Mile & A. Ward, *Chem. Commun. 1969*, 13.
- [15] D. R. Smith & W. A. Seddon, *Canad. J. Chemistry 48*, 1938 (1970).
- [16] W. C. Danen & T. T. Kensler, *J. Amer. chem. Soc. 92*, 5235 (1970).
- [17] S. G. Cohen & H. M. Chao, *J. Amer. chem. Soc. 90*, 165 (1968).
- [18] Y. Ban, T. Oishi, T. Wakamatsu, I. Iijima, H. Kinoshita, J. Shimizu & T. Nakata, 2ème Congrès International de Chimie Hétérocyclique, Montpellier, Juli 1969, S. 69.
- [19] N. C. Yang, E. D. Feit, M. M. Hui, N. J. Turro & J. C. Dalton, *J. Amer. chem. Soc. 92*, 6974 (1970).
- [20] P. S. Engel, *J. Amer. chem. Soc. 92*, 6074 (1970).
- [21] a) J. G. Calvert & J. N. Pitts, Jr., «Photochemistry» p. 368; J. Wiley & Sons, Inc., New York 1966; b) J. N. Pitts, Jr. & J. K. S. Wan, in S. Patai's «The Chemistry of the Carbonyl Group», Interscience Publ., London 1966, Vol. 1, p. 823; G. R. Freeman, *ibid.*, London 1970, Vol. 2, p. 343.
- [22] a) F. E. Blacet & D. E. Loeffler, *J. Amer. chem. Soc. 64*, 893 (1942); b) C. S. Parmenter & W. A. Noyes, Jr., *ibid. 85*, 416 (1963); c) E. Baggolini, H. P. Hamlow & K. Schaffner, *ibid. 92*, 4906 (1970); d) H. Wolf, H.-U. Gonzenbach, K. Müller & K. Schaffner, *Helv. 55*, 2919 (1972), und dort angegebene Literatur.
- [23] R. B. Woodward & R. Hoffmann, «Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie», S. 144, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970.
- [24] [24] J. D. Bernau, J. H. Stanley, W. V. Sherman & S. G. Cohen, *J. Amer. chem. Soc. 85*, 4010 (1963).
- [25] K. Schaffner, H. Wolf, S. M. Rosenfeld, R. G. Lawler & H. R. Ward, *J. Amer. chem. Soc. 94*, 6553 (1972).
- [26] L. Salem, W. G. Dauben & N. J. Turro, *J. Chim. physique 70*, 694 (1973).
- [27] B. W. Bycroft, L. Goldman & H. Schmid, *Helv. 50*, 1193 (1967).
- [28] J. S. Bradshaw, E. L. Loveridge & L. White, *J. org. Chemistry 33*, 4127 (1968).
- [29] J. S. Bradshaw, R. D. Knudsen & E. L. Loveridge, *J. org. Chemistry 35*, 1219 (1970).

- [30] a) *R. F. Bartholomew & R. S. Davidson*, J. chem. Soc. (C) 1971, 2342, 2347; *R. F. Bartholomew, R. S. Davidson & M. J. Howell*, *ibid.* 1971, 2804; *R. F. Bartholomew, D. R. G. Brimage & R. S. Davidson*, *ibid.* 1971, 3482; b) *F. C. Schaefer & W. D. Zimmerman*, J. org. Chemistry 35, 2165 (1970), und dort zitierte Literatur.
- [31] *M. Schmid, H.-J. Hansen & H. Schmid*, Helv. 56, 105 (1973).
- [32] *K. H. Pausacker*, J. chem. Soc. 1950, 621.
- [33] *Y. Ban, H. Kinoshita, S. Murakami & T. Oishi*, Tetrahedron Letters 1971, 3687.
- [34] *M. Lehnig & H. Fischer*, Z. Naturforsch. 25a, 1963 (1970).

## 270. Notiz betreffend ladungsinduzierte Umlagerung von Allyl-aryläthern mit Trifluoressigsäure

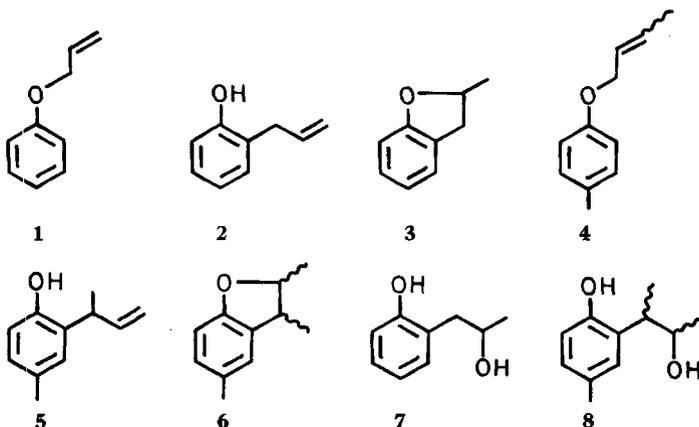
von Ulrich Widmer<sup>1)</sup>, Hans-Jürgen Hansen<sup>2)</sup> und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(28. VIII. 73)

*Summary.* The rearrangement of allylarylethers (allylphenylether, crotyl-4-methylphenylether) in trifluoroacetic acid to the corresponding 2-allylphenols according to *Svanholm & Parker* [1] is shown to be of the charge-induced [3s, 3s]-type [3]. Because of the subsequent formation of cyclic ethers and other sideproducts, yields are low.

Allyl-phenyläther lassen sich sowohl rein thermisch (170–180°) wie in Gegenwart von *Lewis*-Säuren (z.B.  $\text{BCl}_3$ , vgl. [2]) ladungsinduziert [3] bei  $-40^\circ$  bis  $+25^\circ$  nach dem [3s, 3s]-Modus zu 2-Allylphenolen umlagern. Kürzlich wurde berichtet [1], dass diese Äther auch durch Erwärmen mit Trifluoressigsäure (TFE) auf  $60^\circ$  nach einer Reaktion erster Ordnung zu 2-Allylphenolen umgelagert werden. Für den einfachen Allyl-phenyläther (1) wurde ein  $k = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ermittelt, d.h. die Reaktion verläuft etwa um  $10^6$ mal rascher als in Carbitol (vgl. [4]). 3- und 4-ständiges Methyl oder Methoxyl erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit um das 2–3fache, 3-ständiges Chlor erniedrigt sie um den Faktor 0,34. Der Substituenteneffekt ist also recht gering.



<sup>1)</sup> Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.

<sup>2)</sup> Neue Adresse: Institut de chimie organique de l'Université, CH-1700 Fribourg, Pérolles.