

Notizen

Photochemie aromatischer Nitroverbindungen, XVIII¹⁾Photolyse von 2,6-Di-*tert*-butyl-1-nitronaphthalin

Dietrich Döpp* und Ching Chung Wong

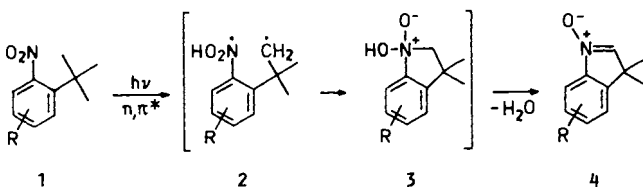
Fachgebiet Organische Chemie der Universität – Gesamthochschule Duisburg,
Postfach 101629, D-4100 Duisburg 1

Eingegangen am 3. Juni 1988

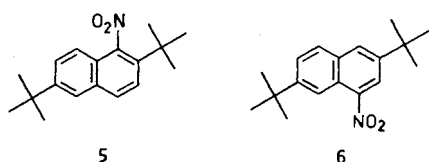
Photochemistry of Aromatic Nitro Compounds, XVIII¹⁾. – Photolysis of 2,6-Di-*tert*-butyl-1-nitronaphthalene

While *o*-nitro-*tert*-butylbenzenes **1** generally undergo a light-induced cyclization to 3*H*-indole 1-oxides **4** or products derived therefrom, the benzohomologous 2,6-di-*tert*-butyl-2-nitronaphthalene (**5**) upon irradiation exclusively forms the binaphthylidene quinone **10**; the 2-*tert*-butyl group remains unaffected during the photolysis.

1-*tert*-Butyl-2-nitrobenzole **1** lassen sich photochemisch ($\lambda = 254$ oder 365 nm) zu 3,3-Dimethyl-3*H*-indol-1-oxiden **4** unter Abspaltung von einem Mol Wasser cyclisieren²⁾. Diese Reaktion versagt, wenn der Benzolring mit starken Elektronen-Donator-Gruppen wie 4- oder 5-NH₂^{2a)}, substituiert ist. Dies wird darauf zurückgeführt, daß im Normalfall der niedrigste elektronische Anregungszustand von **1** n, π^* -konfiguriert ist, während er bei Donator-Substitution eher π, π^* – wenn nicht gar CT-Charakter hat^{2a)}. n, π^* -Anregung allein verleiht jedoch den Nitro-Sauerstoffatomen Radikalcharakter und somit die Fähigkeit zur die Cyclisierung einleitenden intramolekularen H-Abstraktion auch aus nicht aktivierten C–H-Bindungen.



R = H, 4-*tert*-Bu, 4-NHCOCH₃, 4-OCH₃, 4-Br, 4-CN, 4-NO₂, 4-COOH
4-,5-C₆H₅



Dem n, π^* -Anregungszustand eines Nitroaromaten mit aus der Ringebebe verdrillter Nitrogruppe steht als weitere Reaktionsmöglichkeit die Isomerisierung zum Arylnitrit offen³⁾. Letzteres wird unter den Reaktionsbedingungen sogleich zum Aroxylradikal und Stickstoffmonoxid homolysiert. Diese Fragmente reagieren hochselektiv⁴⁾ unter C–N- oder C–C-Kupplung zu den beobachteten Endprodukten³⁾. Trotz der wegen der Verdrillung der NO₂-Gruppe günstigen Voraussetzungen für einen *ipso*-Angriff eines der

Nitro-Sauerstoffatome am Benzolring wird die Nitro–Nitrit-Isomerisierung bei **1** nicht beobachtet.

Wir waren daher daran interessiert zu erfahren, welchen Reaktionsweg ein elektronenangeregtes 2-*tert*-Butyl-1-nitronaphthalin bevorzugen würde. 2,6-Di-*tert*-butyl-1-nitronaphthalin (**5**) wurde als Modellverbindung ausgewählt. **5** fällt neben seinem Isomer **6** bei der behutsamen Nitrierung⁵⁾ von 2,6-Di-*tert*-butylnaphthalin⁶⁾ an (58% Ausbeute, 3 Teile **5**, 7 Teile **6**). Da zusätzlich zu den Mononitroprodukten **5**, **6** leicht dinitrierte Produkte anfallen⁷⁾, sind Darstellung und Feinreinigung von **5** kein Routinefall, zumal sich Lösungen von **5** im Tageslicht alsbald rotbraun verfärben, weshalb es sich durchaus empfiehlt, im gelben Dunkelkammerlicht zu arbeiten.

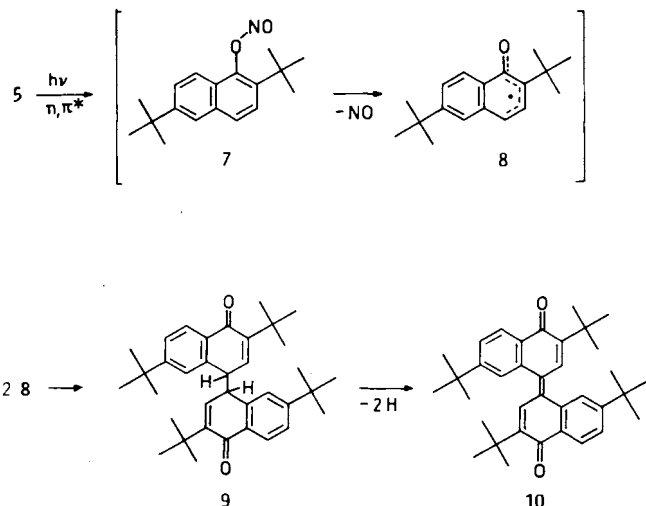
5 und **6** sind spektroskopisch leicht zu unterscheiden (Details im experimentellen Teil). Mit der intensiven ($\lg \epsilon \approx 3.6$) Absorption um 350 nm in Ethanol repräsentiert das UV-Spektrum von **6** (mit wenig verdrillter Nitrogruppe) das des 1-Nitronaphthalins, während die langwellige Absorption um 350 nm bei **5** zehnmal weniger intensiv ist ($\lg \epsilon \approx 2.5$). Auch die chemischen Verschiebungen der zur Nitrogruppe jeweils periständigen H-Atome sind deutlich verschieden: Durch die Verdrillung der Nitrogruppe aus der Ringebebe in **5** gelangt 8-H ($\delta = 7.47$ ppm) in den abschirmenden Bereich des Anisotropiekegels dieser Gruppe⁸⁾, während bei **6** das Signal für 5-H bei $\delta = 7.85$ gefunden wird (die 300-MHz-Spektren konnten näherungsweise nach 1. Ordnung interpretiert werden, alle Signalzuordnungen wurden mit Hilfe von 2D-Experimenten bestätigt).

Die direkte Belichtung ($\lambda \geq 280$ nm) von **5** in Ethanol-Lösung führt rasch zu einer Rotfärbung der Lösung, weshalb es nicht zweckmäßig ist, den Umsatz weiter als bis zu ca. 30% pro Durchgang zu treiben. In Hexan verläuft die Photolyse deutlich langsamer. Das resultierende Substanzgemisch unterliegt während des Versuches zur chromatographischen Trennung einer teilweisen Veränderung. Bei der Vorfraktionierung wird regelmäßig neben der kurz vor dem Ausgangsmaterial **5** laufenden Zone von **10** eine anfangs farblose Zone bei $R_f \approx 0.32$ beobachtet, die sich im Tageslicht rasch orange färbt. Bei der farblosen Verbindung [IR (KBr): $\nu = 1640$ cm⁻¹, MS: $m/z = 510$ (M⁺)] handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um die Vorstufe **9**, auf deren Isolierung ihrer Labilität wegen verzichtet wurde. Das Material unterliegt bei der Aufarbeitung in Lösung und am Sorptionsmittel einer Dehydrierung zu **10** und wird als solches isoliert.

Das in Ausbeuten um 80% (bezogen auf das umgesetzte **5**) isolierte Chinon **10** ist das einzige (handhabungsstabile) Photolyseprodukt. Seine Entstehung wird mit dem Nitro–Nitrit-Isomerisierungsmechanismus^{3b,c)} (**5** → **7**) zwanglos erklärt.

Da das Stickstoffmonoxid durch die Argonspülung während der Photolyse laufend entfernt wird, sinkt die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines 1,4-Naphthochinons oder seines Monoxims³⁾, und

das Aroxy 8 dimerisiert zu 9, das – im Gegensatz zum analogen aber stabilen Photoprodukt Bianthron bei der Photolyse von 9-Nitroanthracen^{3c)} – rasch zu 10 durch zutretenden Luftsauerstoff bei der Aufarbeitung dehydriert wird. Modellbetrachtungen zeigen, daß die *Z*-Konfiguration von 10 wegen sterischer Gruppenhäufung sehr unwahrscheinlich ist, weshalb für 10 die *E*-Konfiguration vorgeschlagen wird.



Hinweise auf eine den *o*-*tert*-Butyl-nitrobenzolen 1 analoge Photocyclisierung finden sich nicht. Der Übergang von 1 zum benzo-homologen 5 hat also einen vollständigen Wechsel des bevorzugten Reaktionsweges zur Folge.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die großzügige Förderung unserer Arbeiten, der *Hüls AG* für eine Chemikalienspende und Herrn *Frank Schubert* für orientierende Vorversuche.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Kofler-Mikroheitzisch Thermovar. – Elementaranalysen: Carlo Erba 1106, CHN-Analysator. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 283 Spektrometer. – 300-MHz-¹H-NMR-Spektren: Bruker WM 300. – Massenspektren (70 eV, EI-Modus, Temp. des Einlaßsystems angegeben): MAT 311 A. – UV-Spektren: Perkin-Elmer 554, pl = Plateau, sh = Schulter.

2,6-Di-*tert*-butyl-1-nitronaphthalin (5): Zu einer auf -10°C gekühlten und gerührten Suspension von 10,0 g (42 mmol) 2,6-Di-*tert*-butylnaphthalin⁶⁾ in 25 ml Acetanhydrid und 15 ml Eisessig tropfte man innerhalb 60 min eine Lösung von 1,7 ml (42 mmol) rauchender Salpetersäure ($d = 1.52$) so, daß die Temperatur -1°C nicht überschritt. Man hielt die Mischung anschließend 30 min auf $+2^{\circ}\text{C}$, ließ innerhalb 2 h auf 20°C aufwärmen und ca. 12 h bei dieser Temperatur weiterrühren. *Alle weiteren Operationen wurden im gelben Dunkelkammerlicht vorgenommen.* Die klare Lösung wurde auf 100 g Eis/Wasser gegossen, die Mischung mit Ether extrahiert, die Etherphase mit NaHCO_3 -Lösung neutral gewaschen und eingeeengt. Kristallisation des Rückstandes aus Ethanol gab 6,9 g (57%) eines Gemisches aus 30 Teilen 5 und 70 Teilen 3,7-Di-*tert*-butyl-1-nitronaphthalin (6). Das Gemisch wurde durch präparative Schichtchromatographie (PSC, vier Fertigplatten, 40 cm \times 20 cm, Merck, Kieselgel 60 F₂₅₄, 2 mm) unter viermaliger Entwicklung mit Cyclohexan partiell getrennt (die hier verwendeten Bedingungen weichen von den in Lit.^{7b)} genannten ab). Die zwei eng beieinander liegenden Zonen eluierte man mit Aceton und un-

terwarf beide Rückstände getrennt einer nochmaligen PSC im gleichen System. Das Material der schneller laufenden Zone wurde im Vakuum sublimiert und kristallisierte aus Ethanol in blaßgelben Nadeln, Schmp. $80-81^{\circ}\text{C}$ (Lit.^{7a)} $80-82^{\circ}\text{C}$). – IR (KBr): $\nu = 1530$ und 1365 cm^{-1} (NO_2). – 300-MHz-¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.40$ und 1.47 (zwei s, je 9H, CMe_3), 7.47 (dd, $^3J = 9.0\text{ Hz}$, $^5J = 0.5\text{ Hz}$, 1H, 8-H), 7.60 (d, $^3J = 8.9\text{ Hz}$, 1H, 3-H), 7.66 (dd, $^3J = 9.0\text{ Hz}$, $^4J = 2.0\text{ Hz}$, 1H, 7-H), 7.74 (d, $^4J = 1.9\text{ Hz}$, 1H, 5-H), 7.83 (d, $^3J = 9.0\text{ Hz}$, 1H, 4-H). – 75-MHz-¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 30.73$ und 31.04 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.28 und 35.99 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], Aryl-C bei 121.18 ($^1J = 121.6\text{ Hz}$), 122.38 ($^1J = 160.0\text{ Hz}$), 123.55, 125.27 ($^1J = 162.4\text{ Hz}$), 127.30 ($^1J = 158.5\text{ Hz}$), 129.51 ($^1J = 162.0\text{ Hz}$), 132.19, 135.92, 146.62, 149.92. – UV (Ethanol): λ (lg ϵ) = 384 nm (sh, 1.6), 362 bis 334 (pl, 2.5), 318 (Max., 2.92), 304 (sh, 2.98), 270 (Max., 3.71), 240 (Min., 3.50). – UV (Hexan): λ (lg ϵ) = pl von 350 (2.47) bis 330 nm (2.53), 318 (Max., 2.91) 313 (Min., 2.82), 267 (Max., 3.73), 239 (Min., 3.60). – MS (89°C): m/z (%) = 285 (49, M^+), 270 (100), 255 (2), 240 (2), 209 (11), 128 (3), 78 (2), 57 (20).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2$ (285.4) Ber. C 75.76 H 8.12 N 4.91

5: Gef. C 75.77 H 8.16 N 5.00

6: Gef. C 75.80 H 8.10 N 4.87

3,7-Di-*tert*-butyl-1-nitronaphthalin (6): Eine Probe der zweiten Zone kristallisierte aus Ethanol in gelben Nadeln, Schmp. $64-65^{\circ}\text{C}$ (Lit.^{7a)} $64-65^{\circ}\text{C}$). – IR (KBr): Intensive Banden bei $\nu = 2970$, 1520 (NO_2), 1365, 1345, 1330, 900 cm^{-1} . – 300-MHz-¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.43$, 1.44 (zwei s, je 9H, CMe_3), 7.68 (dd, $^3J = 8.7\text{ Hz}$, $^4J = 1.8\text{ Hz}$, 1H, 6-H), 7.85 (d, $^3J = 8.7\text{ Hz}$, 1H, 5-H), 7.99 (d, $^4J = 1.7\text{ Hz}$, 1H, 4-H), 8.28 (d, $^4J \approx 2.0\text{ Hz}$, 1H, 2-H), 8.45 (m, nicht aufgelöst, 1H, 8-H). – 75-MHz-¹³C-NMR (CDCl_3): $\delta = 31.07$ und 31.14 [$^1J = 126.0\text{ Hz}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.92 und 35.42 (CMe_3), 117.86 (dd, $^1J = 162.0\text{ Hz}$, $^3J = 5.9\text{ Hz}$), 122.79 (dd, $^1J = 161.5\text{ Hz}$, $^3J = 7.8\text{ Hz}$), 123.40 (m), 126.12 (dd, $^1J = 158.2\text{ Hz}$, $^3J = 7.8\text{ Hz}$), 128.20 (dd, $^1J = 160.0\text{ Hz}$, $^3J = 5.2\text{ Hz}$), 129.29 (ddd, $^1J = 157.6\text{ Hz}$, $^3J = 5.6$ und 6.2 Hz), 132.76 (m), 146.82, 146.85 (m), 151.82 (m). – UV (Ethanol): λ (lg ϵ) = 354 nm (pl, 3.587), 344 (Max., 3.597), 289 (Min., 3.12), 250 (sh, 3.95). – UV (Hexan): λ (lg ϵ) = 370 nm (sh, 3.345), 352 (sh, 3.604), 334 (Max., 3.661), 286 (Min., 3.384), 267 (sh, 3.857). – MS (87°C): m/z (%) = 285 (28, M^+), 270 (100), 255 (6), 240 (3), 228 (8), 209 (3), 57 (8).

3,3',7,7'-Tetra-*tert*-butyl-1,1'-binaphthyliden-4,4'-chinon (10): Eine argondurchspülte Lösung von 320 mg (1.12 mmol) 5 in 250 ml getrocknetem Ethanol wurde 45 min mit einer 150-W-Hg-Dampf-Hochdrucklampe durch einen wassergekühlten Tauchschacht aus Duran-Glas ($\lambda \geq 280\text{ nm}$) belichtet, wobei 27% des Ausgangsmaterials 5 umgesetzt wurden. Der Eindampfrückstand wurde mittels PSC (Glasplatten, 48 cm \times 20 cm, lufttrockene 1 mm dicke Schicht von Kieselgel, Merck PF₂₅₄, Beladung mit max. 100 mg Gemisch pro Platte, Cyclohexan/Essigester, 10:1, als Laufmittel) durch eine Vorfractionierung und zwei Feintrennungen in 6 Zonen stark unterschiedlicher Intensität aufgetrennt. Aus der intensivsten Zone bei $R_f \approx 0.47$ erhielt man 235 mg (73%) des Ausgangsmaterials zurück. Die unmittelbar davor laufende orangefarbene Zone ergab nach Kristallisation aus Pentan 62 mg (82%, bezogen auf das umgesetzte 5) orangefarbene Kristalle, Schmp. $279-280^{\circ}\text{C}$ (tieftrote Schmelze). – IR (KBr): $\nu = 1625\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$), 1595 ($\text{C}=\text{C}$). – 300-MHz-¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.40$ und 1.36 (zwei s, je 18H, CMe_3), ABX ($\delta_A = 8.26$, $\delta_B = 7.67$, $\delta_X = 7.85$, $J_{AB} = 8.4$, $J_{BX} = 1.8$, $J_{AX} \approx 0\text{ Hz}$, 5-,5'-H_A,6-,6'-H_B,8-,8'-H_X), 8.00 (s, 2H, 2-,2'-H). – UV (Ethanol): λ (lg ϵ) = 486 nm (Max., 4.068), 390 (Min., 3.593), 360 (pl, 3.618), 332 (sh, 3.764), 308 (Max., 3.858), 281 (Min., 3.782). – UV (Hexan): λ (lg ϵ) = 475 nm (Max., 4.420), 374 (pl, 3.812), 334 (Min., 3.654), 305 (Max., 3.920), 277 (Min., 3.675), 240 (Max., 4.449). – MS (213°C): m/z (%) = 508 (34) [M^+], 493 (6) [M^+ –

15], 466 (9), 465 (10) [493 – CO], 457 (8), 456 (9) [M⁺ – 57] 437 (5), 411 (5), 57 (100).

C₃₆H₄₄O₂ Ber. C 84.99 H 8.72 Gef. C 84.86 H 8.75

Die übrigen Zonen wurden wegen zu geringer Mengen verworfen. Ein analoger Ansatz mit 190 mg (0.67 mmol) **5** ergab nach 110min. Belichtung bei 39% Umsatz (der Aufbau stärker absorbierender Produkte wirkt verlangsamt) 52 mg **10** (79% bezogen auf umgesetztes **5**). Hingegen ergaben zwei Ansätze von je 250 mg (0.88 mmol) **5** in Hexan bei 45min. bzw. 110min. Belichtung nur 6% bzw. 21% Umsatz mit **10** als Hauptprodukt. Nebenprodukte fielen stets nur in unbedeutenden Mengen an und wurden nicht weiter untersucht.

CAS-Registry-Nummern

5: 20870-30-8 / **6**: 20870-31-9 / **10**: 115384-34-4 / 2,6-Di-tert-butyl-naphthalin: 3905-64-4

¹⁾ Teil XV: D. Döpp, U. Arfsten-Romberg, W. Bolz, W. van Hoof, H. Kosfeld, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3496. Als Teile XVI bzw. XVII sollen gelten: K. Padmanabhan, D. Döpp, K. Venkatesan, V.

- Ramamurthy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1986**, 897 bzw. K. Padmanabhan, K. Venkatesan, V. Ramamurthy, R. Schmidt, D. Döpp, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 1153.
- ²⁾ ^{2a)} D. Döpp, E. Brugger, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 554. – ^{2b)} D. Döpp, E. Brugger, *ibid.* **1979**, 1965.
- ³⁾ ^{3a)} H. A. Morrison in *The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups* (H. Feuer, Hrsg.) S. 165, Interscience Publishers, New York 1969, und dort zit. Lit. – ^{3b)} Y. L. Chow in *The Chemistry of Functional Groups, Supplement F (The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and their Derivatives, Part 1*, S. 181, John Wiley & Sons, Chichester 1982, und dort zit. Lit. – ^{3c)} O. L. Chapman, D. C. Heckert, J. W. Reasoner, S. P. Thackaberry, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5550.
- ⁴⁾ H. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3925.
- ⁵⁾ In Anlehnung an G. Contractor, H. Peters, B. Rowe, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1993.
- ⁶⁾ H. M. Crawford, M. C. Glessmann, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 1108; C. C. Price, H. M. Shafer, M. F. Huber, C. Bernstein, *J. Org. Chem.* **7** (1942) 517.
- ⁷⁾ ^{7a)} J.-C. Richer, N. Baskevitch, L. Erichomovitch, F. L. Chubb, *Can. J. Chem.* **46** (1968) 3363. – ^{7b)} L. Erichomovitch, M. Ménard, F. L. Chubb, Y. Pepin, J.-C. Richer, *Can. J. Chem.* **44** (1966) 2305.
- ⁸⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 77, Thieme, Stuttgart 1983.

[146/88]