

PHOTOCHEMIE AROMATISCHER NITROVERBINDUNGEN, v^{1,2)}

DIE PRODUKTE DER PHOTOLYSE VON KRISTALLINEM 2-NITRO-1.4-DI-TERT.-BUTYL-BENZOL

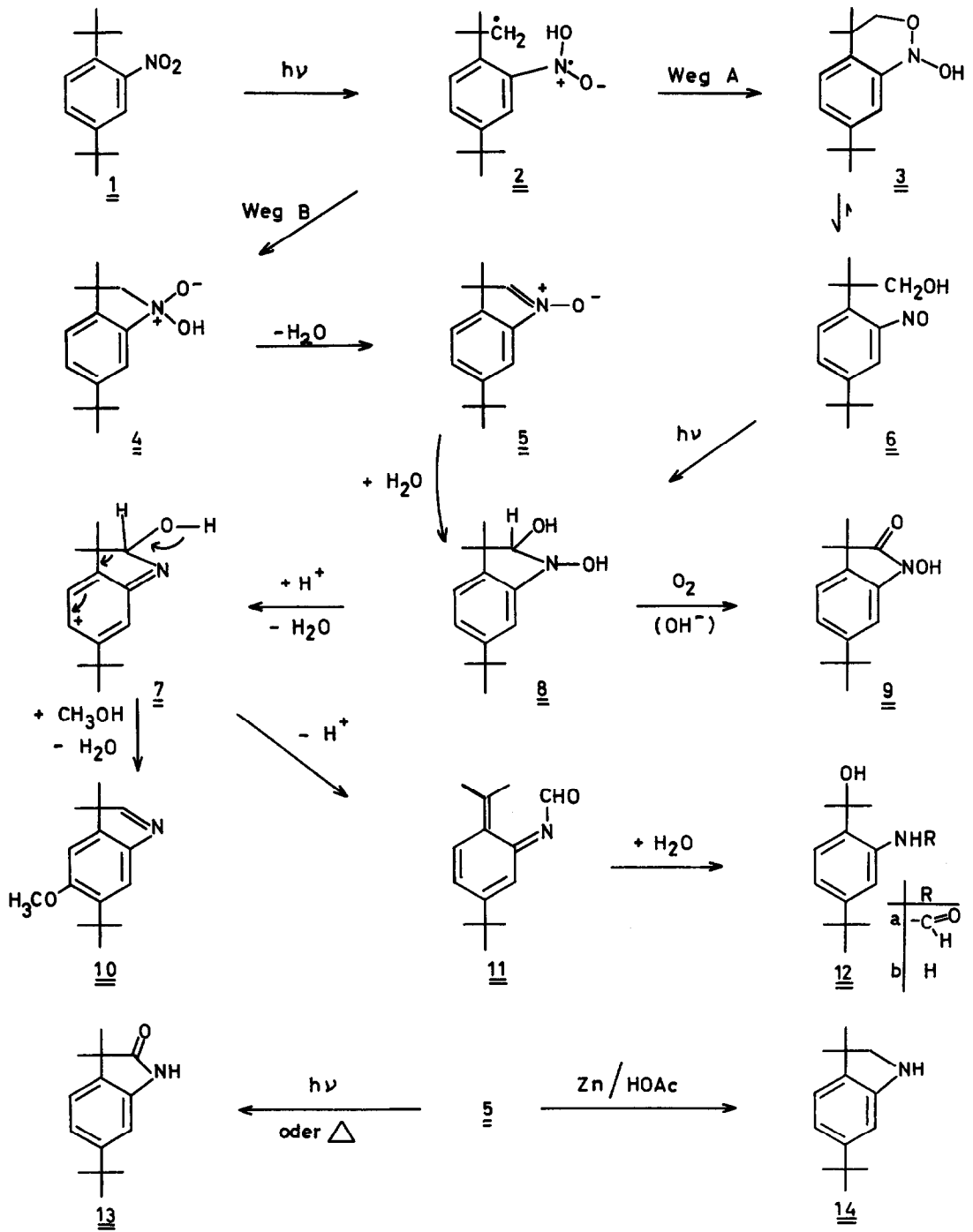
D. Döpp

Institut für Organische Chemie der Universität, D-75 Karlsruhe

(Received in Germany 24 May 1971; received in UK for publication 18 June 1971)

Während bei der Belichtung von 2-Nitro-1.4-di-tert.-butylbenzol (1) in Di- bzw. Triäthylamin^{2c)} rasche Photoreduktion der Nitrogruppe sowie Isomerisierung³⁾ zum 2.5-Di-tert.butyl-benzochinon-monoxim beobachtet werden^{2c)}, tritt in polaren protischen und aprotischen Solventien (außer Aminen) ausgehend vom untersten angeregten ($n-\pi^*$ -) Triplettzustand über einen siebengliedrigen Übergangszustand Wasserstoffabstraktion aus der β -Stellung der Seitenkette ein^{1,2b)}. Für die Weiterreaktion wurde angenommen, daß das Diradikal 2 zum "inneren Halbacetal" 3 des Nitrosoalkohols 6 zyklisiert (Weg A), dessen Photolyse das Nitronhydrat 8 liefert.

Bestrahlt man kristalline Pulver von 1 mit simuliertem Sonnenlicht⁴⁾ und behandelt das rohe Photolysat (12 - 16 % Umsatz) in methanolisch wäßriger Natronlauge mit Luftsauerstoff, so isoliert man in 48 % Ausbeute 1-Hydroxy-3.3-dimethyl-6-tert.-butyl-3H-indolon-(2)^{2b)} (9) neben 4 % 3.3-Dimethyl-6-tert.-butyl-3H-indolon-(2)^{2b)} (13) und wenig Dimethyl-(2-formylamino-4-tert.-butyl-phenyl)carbinol (12a) [Schmp. 154° - 155°, m/e 235 (M^+); IR (10^{-3} m in CCl_4): OH 3597, NH 3346; (KBr): C=O 1664 cm^{-1} ; NMR ($CDCl_3$): τ 0 ppm (breit, 1), mult. 1.3 (1), mult. 2.82 (3), 7.0 (breit, 1) s 8.34 (6), s 8.69 (9)]. Chromatographiert man das Rohphotolysat an desaktiviertem Kieselgel, so erhält man in 42 % Ausbeute als Hauptprodukt 3.3-Dimethyl-6-tert.-butyl-3H-indol-1-oxid (5) [Schmp. 174°



unter Zers., m/e 217 (M^+); IR (KBr): C=N 1530 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): ABM für aromatische Protonen mit AB bei τ 2.40 ppm (2), M bei 1.96 ppm (1), s 2.47 (1), s 8.50 (6), s 8.60 (9)]. Offenbar wird bei der Photolyse der kristallinen Substanz Weg B (s. Schema) bevorzugt.

Unter den zahlreichen und nur zum Teil identifizierten Nebenprodukten befinden sich 5 % 13 und 9.6 % 9 neben 3.3 % 12a. Sie sind sämtlich während der Photolyse oder bei der Aufarbeitung aus dem Nitron 5 entstanden und lassen sich aus rein isoliertem 5 in hohen Ausbeuten darstellen. Ihre Entstehung kann aufgrund folgender Befunde über das Nitronhydrat 8 formuliert werden: 1) Die Luftoxydation von 5 in wässrig methanolischer Natronlauge liefert 9 in mindestens 88 % Ausbeute. 2) Protonierung von 8 an der N-OH Gruppe und Wasserabspaltung führen zum Kation 7, dem seinerseits die folgenden zwei Wege zur Weiterreaktion offen stehen: a) Aufnahme eines Nucleophils. Die Entstehung von 3.3-Dimethyl-6-tert.-butyl-5-methoxy-3H-indol (10) [Schmp. 113°, m/e 231 (M^+), NMR (CDCl_3): τ 2.15, 2.44, 3.19 (je 1), s 6.14 (3), s 8.60 (9), s 8.66 (6)] in 7 % Ausb. aus dem Rohphotolysat bei der Aufarbeitung mit verdünnter wässrig-methanolischer Schwefelsäure kann man zwanglos durch Addition eines Moleküls Methanol und anschließende Abspaltung von Wasser erklären. b) Ringöffnung in dem durch die Pfeile angedeuteten Sinne zu 11, das Wasser zu 12a anlagert. Im Endeffekt ist eine CH_3 -Gruppe der Seitenkette aus dieser abgetrennt und in eine N-Formylgruppe umgewandelt worden. Da 12a auch gefunden wird, wenn bei der Aufarbeitung kein Methanol zugegen ist, kann die Formylgruppe nicht aus dem Lösungsmittel stammen. Die Behandlung von 5 mit 25proz. wässriger Schwefelsäure bei 50° gab 73 % Dimethyl-(2-amino-4-tert.-butyl-phenyl)-carbinol (12b) [Schmp. 102°-103°, m/e 189 (M-18); NMR (CDCl_3): mult. bei τ 3.25 ppm (3), 6.1 (breit, 3, OH + NH_2), s 8.49 (6), s 8.75 (9); IR (10^{-3} m in CCl_4): OH 3598, NH_2 3478/3381 cm^{-1}]. Die Behandlung von 12b mit Ameisensäure in siedendem Benzol gibt quantitativ 12a.

Die Thermolyse von 5 liefert zehn Produkte, darunter 11 % 9 und 10 % 13. Grundsätzlich kann 13 auch photolytisch aus 5 entstehen, für die Photolyse von Nitronen zu Amiden gibt es mehrere Beispiele⁴⁾. Die Reduktion von 5 mit Zink in Eisessig ergab in 90 % Ausbeute 3.3-Dimethyl-6-tert.-butyl-2.3-dihydro-indol

(14) [Schmp. 83° , IR (10^{-3} m in CCl_4): NH 3411 cm^{-1} , NMR (CDCl_3): mult. τ 3.2 ppm (3), 6.45 (1, NH), s 6.73 (2), s 8.70 (15). $m/3$ 203 (M^+)].

Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen. Einzelheiten des Reaktionsmechanismus sowie präparative Aspekte der genannten Umsetzungen werden gegenwärtig untersucht. Insbesondere interessiert die Frage, ob die Photolyse kristalliner Proben von 1 tatsächlich im festen Zustand oder aber in der Gasphase über den Kristallen abläuft.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für eine Sachbeihilfe, Herrn Dr. U. I. Záhorský und Herrn U. Tanger für die Aufnahme der Massenspektren, Frl. R. Gantz für die IR-Spektren und Frl. G. Hitze für experimentelle Hilfe.

-
- 1) Teil I: D. Döpp, Chem. Commun. 1968, 1284. Teil II - IV: s. Zitat 2.
 - 2) a-c): D. Döpp, Chem. Ber. 104, 1035, 1043, 1058 (1971). auszugsweise vorge-
tragen beim 3rd IUPAC Symposium on Photochemistry, St. Moritz, 1970.
 - 3) O.L. Chapman, A.A. Griswold, E. Hoganson, G. Lenz und J. Reasoner, Pure appl.
Chem. 9, 585 (1964).
 - 4) Zwei Osram-Vitalux 300 W Bräunungslampen aus 40 cm Entfernung, $\lambda > 280\text{ nm}$.
 - 5) G.G. Spence, E.C. Taylor, O. Buchardt, Chem. Rev. 70, 231 (1970).