

PHOTOCHEMIE AROMATISCHER NITROVERBINDUNGEN, VI¹⁾
PHOTOLYSE VON KRISTALLINEM 2-NITRO-1.3.5-TRI-TERT.BUTYL-BENZOL

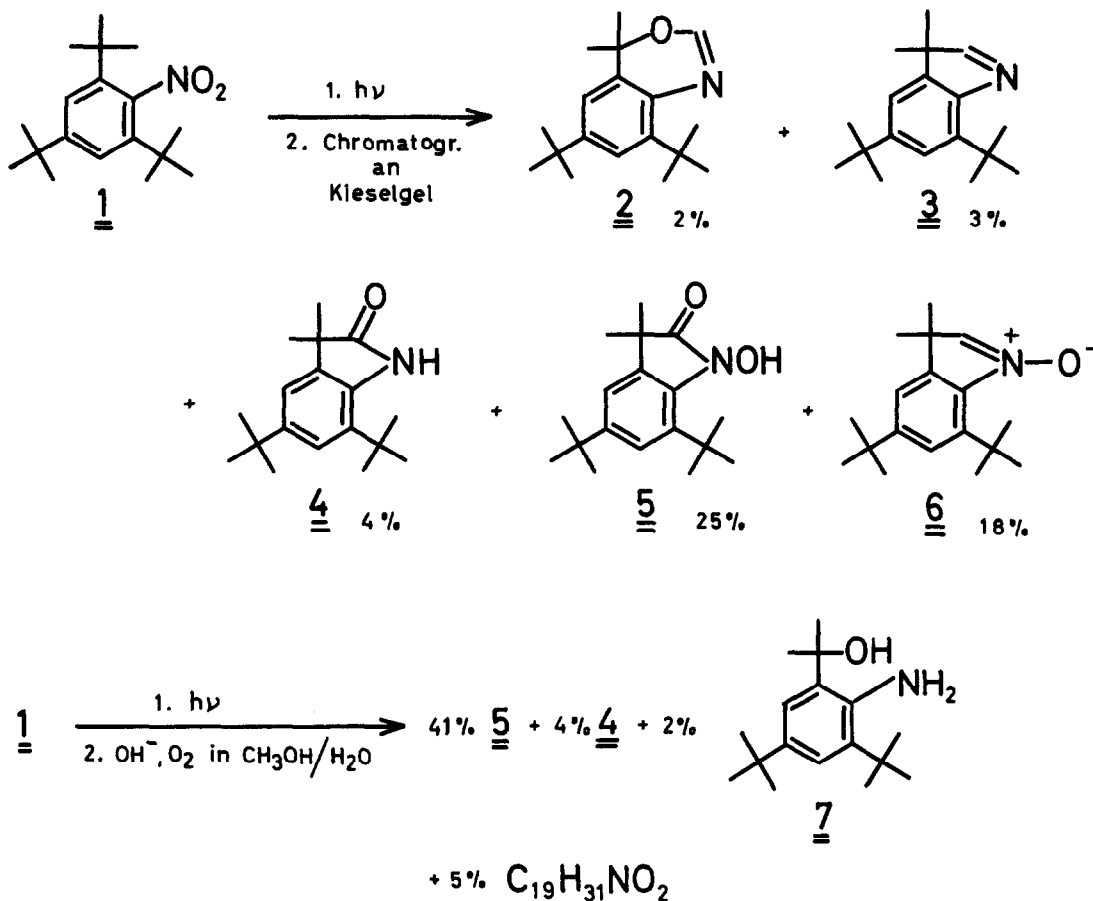
D. Döpp und K.-H. Sailer

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

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

Die intramolekulare Photocyclisierung²⁾ von 2-Nitro-1.4-di-tert.-butylbenzol zum 1-Hydroxy-3.3-dimethyl-6-tert.-butyl-3H-indolon-(2) verläuft in wässrigem tert.-Butanol mit einer Produktquantenausbeute von 1.2×10^{-2} mmol/mE. Dieser Wert ist praktisch ebenso groß wie der von TESTA³⁾ angegebene für die Quantenausbeute der Photoreduktion von Nitrobenzol in Isopropanol. Die räumliche Nähe des ortho-fixierten Reaktionspartners wird durch seine Reaktionsträgheit wieder wett gemacht. Eine größere Effizienz der Photocyclisierung durfte man beim 2-Nitro-1.3.5.-tri-tert.-butyl-benzol (1) erwarten, weil zwei voluminöse tert.-Butylgruppen die Nitrogruppe flankieren. Eine kürzlich von BARCLAY und McMASTER⁴⁾ publizierte Mitteilung über die Photolyse von 1 in Cyclohexan und Benzol mit 254 nm-Licht (es wurden 20 % bzw. 36 % der Verbindung 4 erhalten) veranlaßt uns, einen Teil unserer Ergebnisse der Photolyse von kristallinem 1 in vorläufiger Form mitzuteilen⁵⁾.

Fein gepulvertes 1 wurde mit simuliertem Sonnenlicht⁶⁾ in dünner Schicht bestrahlt. Die Chromatographie des rohen Photolysats (23 - 32 % Umsatz) über desaktiviertes Kieselgel lieferte (nach abnehmender Laufgeschwindigkeit geordnet) die Verbindungen 2 - 6 in den angegebenen Ausbeuten (bezogen auf nicht zurückgewonnenes Ausgangsmaterial). Wird das Rohphotolysat in wässrig-methanollischer Lauge mit Luft oxydiert, so erhält man 5 (41 %) als Hauptprodukt



neben 4 & 4, 2 & 7 und 5 & einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{NO}_2$, die bei der Photolyse von 1 in Methanol Hauptprodukt ist. Zusätzlich werden noch weitere, nicht identifizierte Nebenprodukte in sehr geringer Menge gebildet.

Die erhaltenen Produkte werden wie folgt charakterisiert:

- a) 4,4-Dimethyl-6,8-di-tert.-butyl-3,1-benzoxazin (2): Schmp. $74^\circ - 75^\circ$, IR: C=N 1625 cm^{-1} (KBr); NMR (CDCl_3): AB bei τ 2.87 ppm (2), s 2.93 (1), s 8.36 (6), s 8.70 (9). Entsteht quantitativ auch beim Erhitzen von 7 mit Ameisensäure in Benzol.
- b) 3,3-Dimethyl-5,7-di-tert.-butyl-3H-indol (3): Schmp. $131^\circ - 131,5^\circ$, m/e 257

(M⁺), NMR (CDCl₃): s τ 2.06 ppm (1), AB 2.75, s 8.47 (9), s 8.65 (9), s 8.68 (6).

c) 3.3-Dimethyl-5.7-di-tert.-butyl-3H-indolon-(2) (4): Schmp. 240°- 241°, Lit.⁴⁾ 237°- 238°, IR (10⁻³ m in CCl₄): NH 3473 cm⁻¹, in KBr: C=O 1710 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): τ 1.55 ppm (breit, 1), zwei Dubletts (je 1 H) bei 2.76 und 2.90, 8.60 (15), 8.67 (9). m/e 273 (M⁺).

d) 1-Hydroxy-3.3-dimethyl-5.7-di-tert.-butyl-3H-indolon-(2) (5): Schmp. 174° unter Zers., IR (10⁻³ m in CCl₄): OH 3500 - 2300 breit, in CHCl₃ 1686 C=O. NMR (Hexadeuterodimethylsulfoxid): τ -0.79 ppm (1), 2.78 (2), 8.54 (9), 8.71 (15). m/e 289 (M⁺). 5 gibt mit Fe(III)-Salzen in Methanol eine intensive blaue Farbe, die für N-Hydroxy-Oxindole charakteristisch ist⁷⁾.

e) 3.3-Dimethyl-5.7-di-tert.-butyl-3H-indol-1-oxid (6): Schmp. 165°- 166° unter Zers., IR (KBr): Intensive Banden bei 1524 (C=N) und 1268 cm⁻¹, NMR (Hexadeuterodimethylsulfoxid + 20% CCl₄): τ s 2.55 ppm (1), AB 2.65 (2) s 8.42 (9), s 8.60 (6), s 8.67 (9). m/e 273 (M⁺), 256 (M -17, m* 240).

f) Dimethyl-(2-amino-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-carbinol (7): Schmp. 116°, nach Wiedererstarren 123°, IR (10⁻³ m in CCl₄): 3596 cm⁻¹ (OH), 3490 und 3385 cm⁻¹ (NH₂). NMR (CDCl₃): AB 2.84 ppm (2), ein breites Signal bei 5.96 (3, OH + NH₂), s 8.32 (6), s 8.55 (9) und s 8.72 (9). m/e 263 (M⁺), 248 (M -15, m* 234), 245 (M -18, m* 228).

Die Produkte 2 - 5 entstehen sehr wahrscheinlich durch Sekundärreaktionen während der Photolyse oder der Aufarbeitung aus dem Nitron 6 analog den Reaktionen des 3.3-Dimethyl-6-tert.-butyl-3H-indol-1-oxids¹⁾.

Da 1 im langwelligen UV-Gebiet nur schwach absorbiert (ε₃₂₀ = 150, ε₂₈₀ = 570), sind die erzielten Umsätze bemerkenswert. Ob die Photolyse von 1 tatsächlich im Kristallzustand oder aber in der Gasphase über den Kristallen abläuft, muß jedoch noch entschieden werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe, Herrn Dr. U.I. Záhorsky und Herrn U. Tanger für die Aufnahme der Massenspektren, Frl.R.Gantz für die IR-Spektren und Frl. G. Hitze für

experimentelle Mithilfe an Teilen dieser Arbeit.

- 1) Teil V: D. Döpp, vorstehende Mitteilung.
- 2) D. Döpp, Chem. Ber. 104, 1043 (1971).
- 3) R. Hurley und A.C. Testa, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4330 (1966).
- 4) L.R.C. Barclay und I.T. McMaster, Canadian J. Chem. 49, 676 (1971).
- 5) Auszugsweise vorgetragen (D.D.) beim 3rd. IUPAC Symposium on Photochemistry, St. Moritz, Juli 1970.
- 6) Zwei Osram Vitalux 300 W Bräunungslampen aus 40 cm Entfernung, $\lambda > 280$ nm.
- 7) A. Reissert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 3921 (1908).