

PHOTOCHEMIE AROMATISCHER NITROVERBINDUNGEN, VIII¹⁾
PHOTOREDUKTION STERISCH GEHINDERTER NITROBENZOLE IN TRIÄTHYLAMIN

D.Döpp*, D.Müller und K.-H.Sailer

Fachbereich Chemie der Universität Trier-Kaiserslautern

D-675 Kaiserslautern, Postfach 3049, Germany

(Received in Germany 11 April 1974; received in UK for publication 8 May 1974)

Die Photoreduktion von Nitrobenzol in Wasserstoffdonator-Solventien wie Isopropylalkohol wird dadurch eingeleitet, daß die angeregte Nitrogruppe ein Wasserstoffatom aus dem Lösungsmittel abstrahiert²⁾:



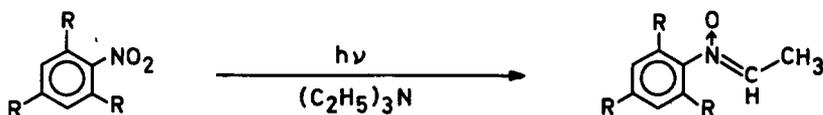
Demgegenüber weichen die sterisch gehinderten Nitrobenzole 1a-d sowie 2-Nitro-tert-butylbenzole in verschiedene spezifische Reaktionen aus, die mit intramolekularen Wasserstoffabstraktionen aus o-ständigen Seitenketten beginnen^{3,4,5)}. Ohne Beteiligung der Seitenkette und überraschend schnell verläuft die Photoreduktion der Verbindungen 1a-d in Triäthylamin⁶⁾, wobei die N-Aryl- α -methyl-nitronen 2a-c⁷⁾ bzw. die bekannten Verbindungen 3⁸⁾, 4⁹⁾, 5¹⁰⁾ und 6¹⁰⁾ anfallen. Unter den gleichen Bedingungen liefert Nitrobenzol bei nur 15% Umsatz 35% Phenylhydroxylamin und 2% Anilin.

Als Nebenprodukte werden aus 1a 9% 2,4,6-Trimethylanilin, aus 1b 2% 7 neben 1,5% 8, aus 1c je 1% 2.4.6-Triisopropylacetanilid und 2,4,6,2',4',6'-Hexa-isopropyl-azobenzol erhalten.

In den Nitronen 2a-c gibt sich die Äthylidengruppe im ¹H-NMR-Spektrum (C₆D₆) durch ein Quartett (1 H), zentriert bei τ 3.83 ppm (2a) (bzw. 3.73 ppm (2b),

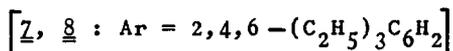
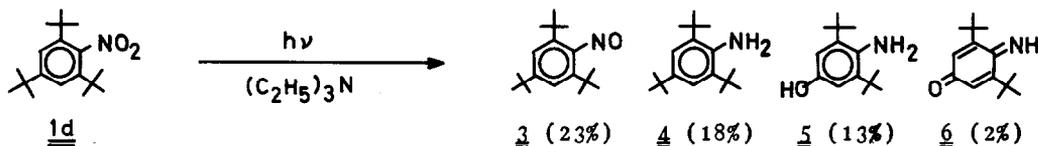
3.66 ppm (2c) sowie ein Dublett (3 H) bei 8.10 ppm (2a-c), $J = 6.0$ Hz, zu erkennen. Das Massenspektrum von 2c zeigt das Molekülion bei m/e 261 sowie Fragmentationen bei m/e 246 (M-15), 245 (M-16) und 244 (M-17, $m^* 228$). 2c gibt mit N-Phenylmaleinimid beim Erwärmen in Benzol ein 1:1-Addukt (Schmp. 208° , M^+ bei m/e 434).

Die Struktur des α -Propen-(1)-yl-nitrons 7 läßt sich ebenso aus spektralen Daten ableiten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man folgende Kopplungen: $J_{1,2} = 9$ Hz, $J_{2,3} = 15$ Hz, $J_{3,\text{CH}_3} = 7$ Hz, $J_{2,\text{CH}_3} = 1.5$ Hz. Auch die spektralen Befunde für 8 sind mit der vorgeschlagenen symmetrischen Struktur in Einklang¹¹⁾.



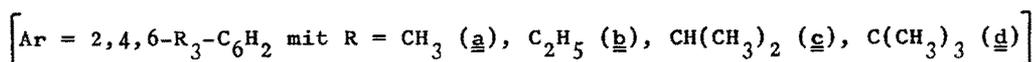
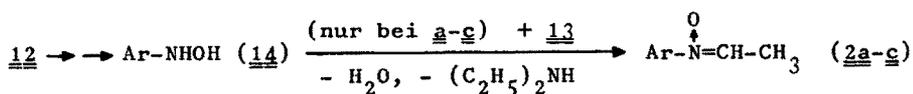
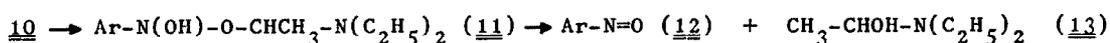
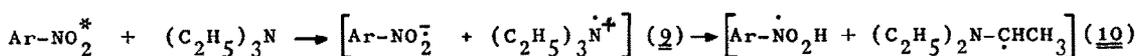
| <u>1</u> | R | Umsatz |
|----------|-----------------------------------|--------|
| <u>a</u> | CH ₃ | 61% |
| <u>b</u> | C ₂ H ₅ | 46% |
| <u>c</u> | CH(CH ₃) ₂ | 100% |

| <u>2</u> | R | Schmp. | Ausbeute |
|----------|-----------------------------------|----------|----------|
| <u>a</u> | CH ₃ | 92-93° | 46% |
| <u>b</u> | C ₂ H ₅ | 60-61° | 35% |
| <u>c</u> | CH(CH ₃) ₂ | 152-153° | 58% |



Alle gefundenen Produkte lassen sich von den entsprechenden bislang nicht isolierten sterisch gehinderten N-Arylhydroxylaminen 14a-d ableiten. Die Äthylidengruppe in 2a-c sowie die zusätzlichen C-Atome in 7 und 8 entstammen dem Lösungsmittel Triäthylamin, aus dem bei der Photolyse eine acetaldehydanalogue Verbindung entstehen muß, die dann mit den N-Arylhydroxylaminen 14a-c zu 2a-c kondensiert.

Die UV-Spektren der Nitrobenzole 1a-d in Diäthylamin und Triäthylamin zeigen zwischen 400 und 280 nm gegenüber den Spektren in Methanol nur geringfügige Veränderungen. Wir nehmen daher an, daß die Photoreduktion durch eine Elektronenübertragung¹²⁾ vom Amin auf die elektronisch angeregte Nitroverbindung eingeleitet wird. Dabei bildet sich ein angeregter CT-Komplex oder ein mehr oder weniger getrenntes Radikationenpaar 9, das durch H[•]-Transfer in das Radikalpaar 10 und durch dessen Kombination in die Zwischenstufe 11 übergeht, die zu 12 und dem N,N-Diäthylhalbaminal 13 des Acetaldehyds zerfällt. 13 ist der Kondensationspartner der aus 12a-c über Dunkelreaktionen¹³⁾ gebildeten N-Arylhydroxylamine 14a-c. Sowohl von Phenylhydroxylamin als auch von N-(2,4,6-Tri-tert-butylphenyl)hydroxylamin werden keine Nitrone gefunden. Möglicherweise ist ersteres gegenüber 13 nicht nucleophil genug und letzteres für eine Kondensation sterisch zu stark gehindert.



Für Nitrobenzol, das sowohl in Isopropylalkohol²⁾ als auch in aliphatischen Aminen^{13b)} zu N-Phenylhydroxylamin photoreduziert wird, läßt sich vom Endergebnis her eine Unterscheidung zwischen den a priori möglichen einleitenden Schritten (H[•]-Transfer oder e⁻-Transfer) nicht treffen¹⁴⁾. Die in dieser Arbeit untersuchten Beispiele lassen jedoch den Schluß zu, daß eine H[•]-Übertragung aus einer externen Quelle sterisch gehindert sein kann, eine Elektronenübertragung dagegen nicht (sofern man nicht fordert, daß Triäthylamin sich als wesentlich besserer H-Donator verhält als Isopropylalkohol). Im Einklang da-

mit steht der Befund, daß die genannten Reduktionen in Diäthylamin (I.P. 8.01 eV¹⁵) langsamer verlaufen¹¹) als in Triäthylamin (I.P. 7.50 eV¹⁵).

* * * * *

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin & Soda Fabrik danken wir für die finanzielle Förderung unserer Arbeiten.

* * * * *

- 1) Teil VII: D.Döpp und E.Brugger, Chem.Ber.106, 2166 (1973).
- 2) R.Hurley und A.C.Testa, J.Amer.Chem.Soc.88, 4330 (1966).
- 3) Y.Kitaura und T.Matsuura, Tetrahedron 27, 1583 (1971).
- 4) D.Döpp und K.-H.Sailer, in Vorbereitung.
- 5) D.Döpp, Chem.Ber.104, 1043 (1971).
- 6) Ansätze von 7.0 - 8.5 g 1a-d in 500 ml Triäthylamin wurden während der Belichtung (Hanovia 450 W Hg-Dampf-Mitteldrucklampe, Duran-Tauchmantel, $\lambda \gg 280$ nm) auf 20° gehalten und mit reinstem N₂ gespült. Umsätze von 40-60% wurden nach ca. 12 Min., solche von 100% nach rund 30 Min. Belichtungsdauer erreicht. Alle Ansätze wurden chromatographisch unter Luftzutritt aufgearbeitet.
- 7) Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen. Bekannte Verbindungen wurden durch Vergleich der Schmelzpunkte und IR-Spektren mit denen authentischer Proben identifiziert.
- 8) R.Okazaki, T.Hosogai, E.Iwadare, M.Hashimoto und N.Inamoto, Bull.Chem.Soc. Japan 42, 3611 (1969).
- 9) P.D.Bartlett, M.Roha und R.M.Stiles, J.Amer.Chem.Soc.76, 2349 (1954).
- 10) G.Cauquis, G.Fauvelot und J.Rigaudy, C.R.Ser.C 1758 (1967).
- 11) Weitere Einzelheiten werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- 12) Zur Elektronenübertragung von Amininen auf angeregte Nitroverbindungen: R.S. Davidson, S.Korkut und P.R.Steiner, J.Chem.Soc.Chem.Comm.1971, 1052 und dort zitierte Literatur.
- 13) Mögliche Reaktionswege werden diskutiert bei a) loc.cit.2, b) J.A.Barltrop und N.J.Bunce, J.Chem.Soc.(C)1968, 1467.
- 14) S. dazu auch das verwandte Problem der Darstellung nitroaromatischer Radikalanionen durch Photolyse von Nitrobenzolen in basischer Lösung: P.Ayscough und F.Sargent, Proc.Chem.Soc.(London) 1963, 94; G.Russell und E.Geels, Tetrahedron Lett. 1963, 1333.
- 15) Aus: S.L.Murov, Handbook of Photochemistry, S. 197, M. Dekker, New York 1973.