

PHOTOCHEMIE AROMATISCHER NITROVERBINDUNGEN, X¹⁾

PHOTOLYSE VON KETON-MOSCHUS, XYLOL-MOSCHUS UND TIBËTEN-MOSCHUS ²⁾

Dietrich Döpp* und Karl-Heinz Sailer

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe und
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern*, D-675 Kaiserslautern

(Received in Germany 4 February 1975; received in UK for publication 19 February 1975)

4-tert-Butyl-2,6-dimethyl-3,5-dinitroacetophenon ("Keton-Moschus", 1a, R=COCH₃), 1-tert-Butyl-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitrobenzol ("Xylol-Moschus", 1b, R=NO₂) und 1-tert-Butyl-3,4,5-trimethyl-2,6-dinitrobenzol (musk tibetène, 2c, R=CH₃) werden als synthetische Parfümierungsmittel verwendet. Alle drei Verbindungen vergilben sowohl in festem Zustand als auch in Lösung bei Tageslicht.

Ein kürzlich erteiltes japanisches Patent ³⁾ beschreibt die Verwendung von 1a als Herbizid zur Unkrautbekämpfung in Karottenkulturen und aktualisiert damit die Photochemie von 1a sowie verwandter Verbindungen. Dies veranlaßt uns, die Ergebnisse unserer Arbeiten zur Photolyse von 1a-c in vorläufiger Form mitzuteilen.

Als Hauptprodukte ⁴⁾ der Photolyse ⁵⁾ von 1a-c als kristalline Pulver unter Luftzutritt bzw. in Methanol-, Benzol- oder Cyclohexan-Lösung entstehen stets die cyclischen Hydroxamsäuren 7a-c. Auf Grund früherer Befunde ^{1,6-8)} an verwandten Verbindungen darf angenommen werden, daß durch eine lichtinduzierte intramolekulare Wasserstoffabstraktion (1a-c → 2a-c), gefolgt von Cyclisierung zum Fünfring und Wasserabspaltung zunächst die Indolenin-1-oxide 5a-c entstehen, die durch Hydratation in die Nitronhydrate 8a-c und daraus durch Dehydrierung in die Hydroxamsäuren 7a-c übergehen.

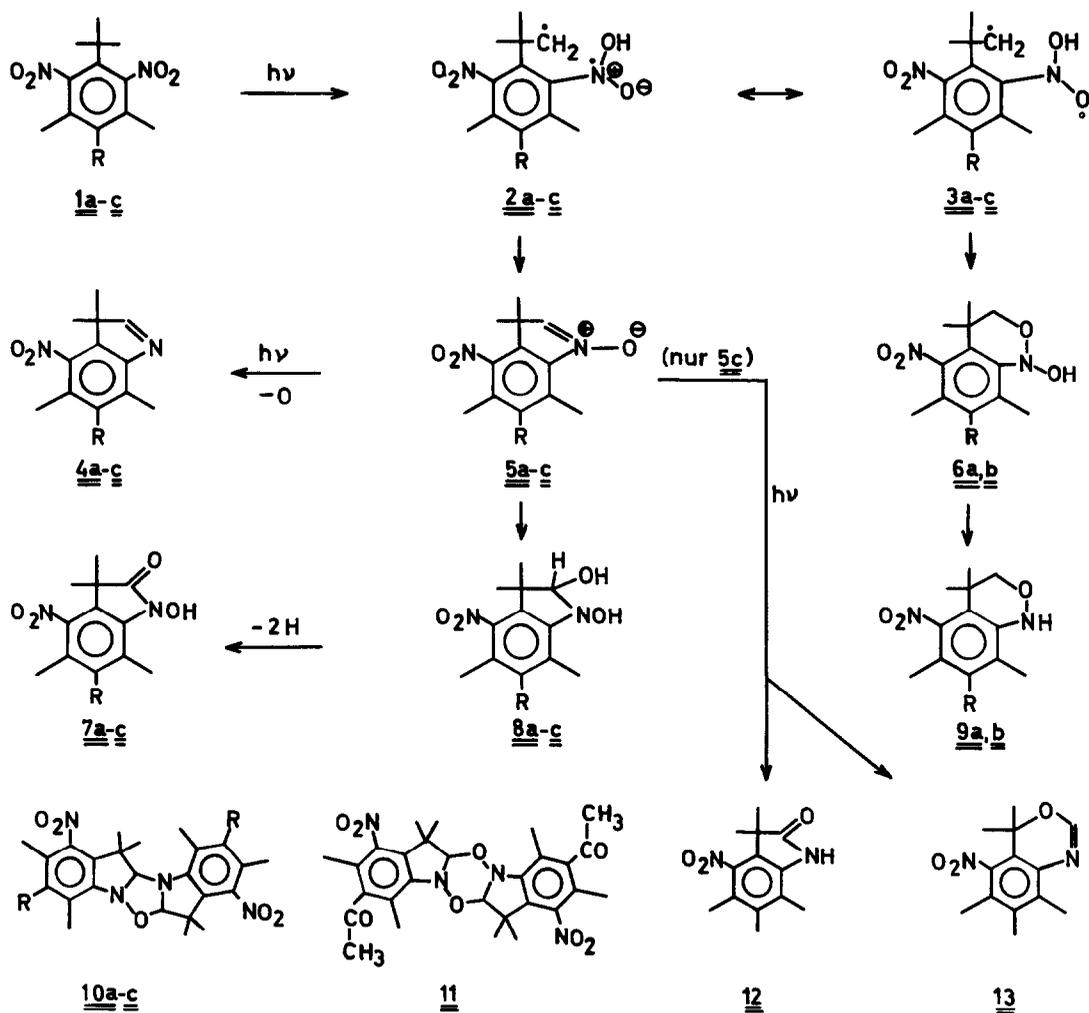
Die Verbindungen 5a-c konnten bislang nicht isoliert werden, doch finden sich unter den zahlreichen Nebenprodukten das Dimere 11 von 5a sowie die penta-cyclischen Verbindungen 10a-c, die Cycloaddukte von 5a an 4a bzw. 5b an 4b und 5c an 4c darstellen. Die Indolenine 4a-c dürfen als photochemische Entoxygenierungsprodukte von 5a-c gelten. Für die intermediäre Existenz von 5c sprechen auch das in geringer Menge aufgefundene Laktam 12 sowie das 4H-3,1-Benzoxazin 13 ⁷⁾. Eine alternative Cyclisierung ⁶⁾ von 2a,b führt zu 9a,b.

Es fällt auf, daß mit nur einer Ausnahme (Verbindung 16) alle Produkte (s. Schema 1) aus einem Angriff einer elektronisch angeregten Nitrogruppe auf eine tert-Butylgruppe hervorgehen. Hierfür muß die Verdrillung der Nitrogruppen durch die flankierenden Substituenten verantwortlich gemacht werden, die die Abstraktion eines benzyllischen Wasserstoffatoms aus einer Methylgruppe (unter Bildung der entsprechenden aci-Formen) im Sinne der SACHS'-schen Regel ⁹⁾ erschwert ¹⁰⁾. Hiermit steht in Einklang, daß bei der Belichtung ($\lambda > 280$ nm) von 1a-c in Methanol-*O*-D kein Einbau von Deuterium in das Ausgangsmaterial beobachtet werden konnte. Zur Entstehung von 16 wird ein Reaktionsverlauf gemäß 1a \rightarrow 14 \rightleftharpoons 15 \rightarrow 16 angenommen (Schema 2).

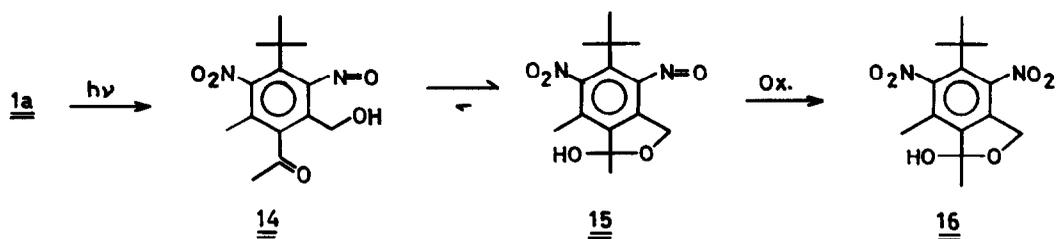
Die Schmelzpunkte und Ausbeuten ⁴⁾ aller isolierten Photolyseprodukte sind in der Tabelle zusammengefaßt. Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen und wurden mit Hilfe ihrer IR-, NMR- und Massenspektren charakterisiert. Bezüglich aller weiteren Einzelheiten muß auf unsere in Vorbereitung befindliche ausführliche Veröffentlichung verwiesen werden.

Tabelle Schmelzpunkte und Ausbeuten der rein isolierten Photolyseprodukte

	<u>4a</u>	<u>4b</u>	<u>4c</u>	<u>7a</u>	<u>7b</u>	<u>7c</u>	<u>9a</u>	<u>9b</u>
Schmp. (°C)	62	144	168	239(Z.)	265(Z.)	219(Z.)	150	121
Ausb. (%)	6	7	5	42	30	16	7	3
	<u>10a</u>	<u>10b</u>	<u>10c</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>16</u>	
Schmp. (°C)	185	235-240(Z.)	180-182	241(Z.)	274	100	171.5	
Ausb. (%)	5	3	3	3	1	4	3	

Schema 1:

1 - 10: a. R = COCH₃, b. R = NO₂, c. R = CH₃

Schema 2:

Wir danken der Haarmann & Reimer GmbH, Holzminden, für Proben der Verbindungen 1a und 1b, der Givaudan Corp., Clifton, N. J., USA für eine Probe von 1c und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der BASF AG für finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

- 1) Teil IX: D. Dopp und K.-H. Sailer, Chem. Ber. 108 (1975), im Druck.
- 2) Teile dieser Arbeit sind der Dissertation von K.-H. Sailer, Univ. Karlsruhe 1974, entnommen.
- 3) S. Miyazaki, N. Kurokawa und S. Kinoshita (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.; Dainippon Ink Physico-Chemical Research Foundation), Japan. Kokai 7352,921, 25. Juli 1973; Chem. Abstr. 80, 44692 h (1974).
- 4) Alle Ausbeuteangaben beziehen sich auf die gereinigten und kristallinen Substanzen und sind Minimalausbeuten. Wegen der Komplexität der anfallenden Produktgemische sind Verluste bei der chromatographischen Auftrennung nicht vermeidbar.
- 5) Im Festzustand: 30-50g - Proben fein verriebenes Ausgangsmaterial wurden auf eine Fläche von 30 cm x 50 cm verteilt und aus 40 cm Entfernung mit zwei Osram Vitalux 300W Lampen ($\lambda > 300$ nm, mit hohem IR-Anteil) bis zu 10% Umsatz bestrahlt. In Lösung: Hanovia 450W Hg-Dampf-Mitteldruckbrenner in Duran Tauchmantel ($\lambda > 280$ nm). Das Produktspektrum entspricht weitgehend dem bei der Photolyse des reinen Feststoffes erhaltenen.
- 6) D. Döpp, Chem. Ber. 104, 1043-1057 (1971); Tetrahedron Letters 1971, 2757.
- 7) D. Döpp und K.-H. Sailer, Tetrahedron Letters 1971, 2761.
- 8) D. Dopp, Tetrahedron Letters 1972, 3215.
- 9) F. Sachs und S. Hilpert, Ber. Deut. Chem. Ges. 37, 3425 (1904).
- 10) Y. Kitaura und T. Matsuura, Tetrahedron 1971, 1583.