

Photochemie aromatischer Nitroverbindungen, XV¹⁾**Photo-Vergilbung von Ambrette-Moschus (4-*tert*-Butyl-3-methoxy-2,6-dinitrotoluol) in methanolischer Alkalilauge**

Dietrich Döpp, Ursula Arfsten-Romberg, Waltraut Bolz²⁾,
Winfried van Hoof und Helmut Kosfeld*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern und Fachgebiet Organische Chemie,
Gesamthochschule Duisburg³⁾,
Postfach 101629, D-4100 Duisburg 1

Eingegangen am 3. Juli 1979

Photochemistry of Aromatic Nitro Compounds, XV¹⁾**Photo-yellowing of Musk Ambrette (4-*tert*-Butyl-3-methoxy-2,6-dinitrotoluene) in
Methanolic Sodium Hydroxide Solution**

Photolysis ($\lambda \geq 280$ nm) of musk ambrette (**1**) in 0.1 N methanolic sodium hydroxide solution gives rise (*via* photoreduction) to the corresponding azoxybenzene **2**, which undergoes secondary photolysis to the hydroxyazobenzene **5**, and to the by-products **3** and **4** *via* intramolecular photocyclizations.

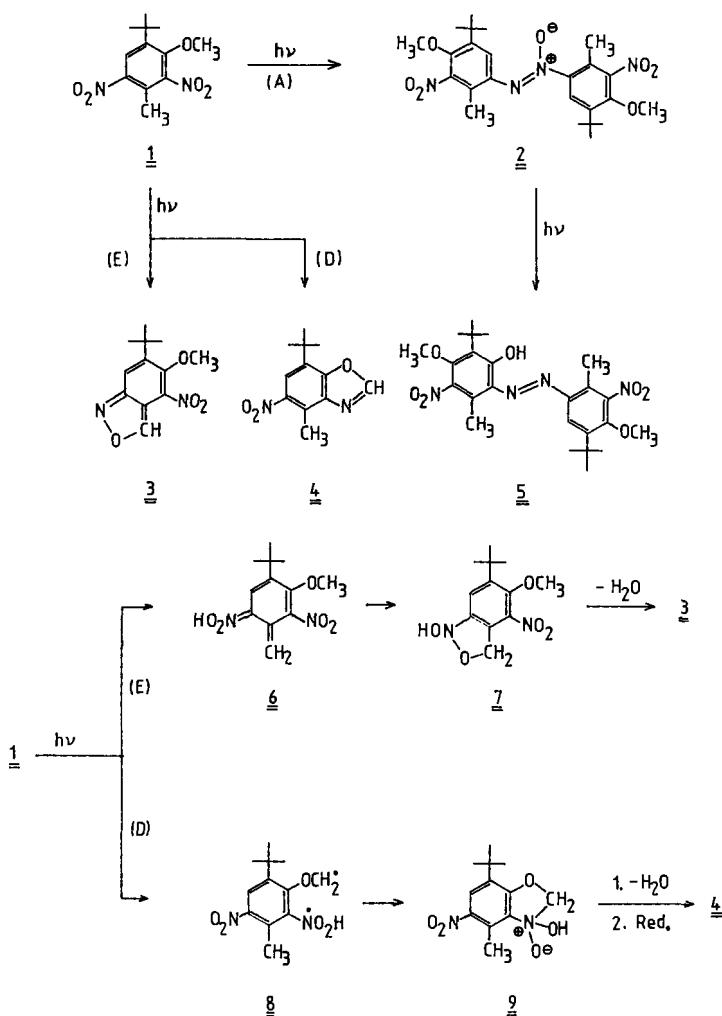
Die Lichtempfindlichkeit von Ambrette-Moschus (**1**), besonders in alkalischer Lösung⁴⁾, stört dessen Anwendung als Riechstoff. Theoretisch können die folgenden Photoprozesse zur Vergilbung beitragen:

- A) Photoreduktion der (sterisch weniger gehinderten) Nitrogruppe an C-6^{5a,6)};
- B) Photoreduktion der (sterisch stärker gehinderten) Nitrogruppe an C-2;
- C) Nitro-Nitrit-Isomerisierung^{5b)} der C-2-Nitrogruppe und Folgeprozesse;
- D) Intramolekularer Angriff der angeregten C-2-Nitrogruppe auf die OCH₃-Gruppe;
- E) Intramolekularer Angriff der angeregten C-2- bzw. C-6-Nitrogruppe auf die CH₃-Gruppe^{5a)};
- F) Photosubstitution⁷⁾ der Methoxygruppe durch Nucleophile.

Um über die Natur der tatsächlich ablaufenden lichtinduzierten Vergilbungsprozesse Aufschluß zu erhalten und dabei gleichzeitig wägbare Mengen von Vergilbungsprodukten in die Hand zu bekommen, haben wir ca. 3proz. Lösungen von **1** in 0.1 N methanolischer Lauge bis zu 50 – 60% Umsatz belichtet ($\lambda \geq 280$ nm). Aus dem komplexen Produktgemisch wurden die anteilmäßig wichtigen Produkte **2 – 5**, teilweise durch wiederholte Chromatographie, in den angegebenen Ausbeuten isoliert. Die vorgeschlagenen Konstitutionen sind im Einklang mit den spektroskopischen Daten.

Die Hauptreaktion besteht in der Photoreduktion^{5a,6)} (Prozeß A) von **1** zum Azoxybenzol **2** (isoliert in 7proz. Ausbeute), gefolgt von dessen Sekundärphotolyse⁸⁾ zu **5** (42%). Das Nebenprodukt **3** (4%) entsteht gemäß E vermutlich über die Stufen **6** und **7** (wobei es wahrscheinlicher ist, daß die weniger aus ihrer Coplanarität mit dem Ring verdrillte C-6-Nitrogruppe reagiert als

die stärker gehinderte C-2-NO₂-Gruppe), und 4 (6%) entsteht wahrscheinlich gemäß D, wobei die Beteiligung der Zwischenstufen 8 und 9 vermutet werden darf.



Irgendwelche Produkte, die auf eine Beteiligung der Prozesse B, C und F schließen lassen, wurden trotz intensiver Suche bislang nicht gefunden. Die Resultate zeigen, daß Ambrette-Moschus über andere Mechanismen vergilbt als die verwandten Nitro-Moschus-Riechstoffe Xylo-, Keton- oder Tibeten-Moschus⁹⁾.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Förderung unserer Arbeit gedankt, der Fa. *Haarmann & Reimer GmbH*, Holzminden, für eine großzügige Gabe von 1.

Experimenteller Teil

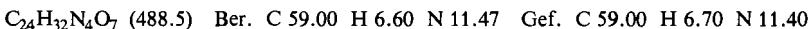
Schmelzpunkte: Kofler-Heizmikroskop. – **IR-Spektren:** Beckman IR-20A, Wiedergabe nur auszugsweise. – **$^1\text{H-NMR}$ -Spektren:** Varian EM 390 und Varian NV 14. – **UV-Spektren:** Perkin-Elmer 554, sh = Schulter. – **Massenspektren:** Varian MAT 311 bzw. 311 A. – Die Arbeitsweise bei präparativer Plattenchromatographie mit 1 mm dicken Schichten von Merck-Kieselgel PF₂₅₄ auf 48 cm × 20 cm-Platten wurde bereits früher¹⁰⁾ beschrieben.

4-tert-Butyl-3-methoxy-2,6-dinitrotoluol (= Ambrette-Moschus, **1**) wurde aus Ethanol kristallisiert, Schmp. 87 °C. – UV (Hexan): λ_{\max} (lg ε) = 210 (sh, 4.28), 225 (sh, 4.07), 263 (3.81), 340 nm (sh, 2.88). (Methanol): λ_{\max} (lg ε) = 222 (sh, 4.04), 263 (3.73), 354 nm (sh, 2.83). – IR (KBr): 1535 und 1355 cm^{-1} (NO_2). – **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3): δ = 1.41 (s, 18 H), 2.41 (s, 3 H, CH_3), 3.91 (s, 3 H, OCH_3), 8.07 (s, 1 H).

Belichtung von **1:** Eine Lösung von 1.00 g (3.73 mmol) **1** in 315 ml 0.1 M methanolischer NaOH-Lösung spülte man 30 min mit reinstem N_2 und belichtete anschließend 10 h mit einem Hanau TQ 150 W Hg-Dampf-Hochdruckbrenner durch einen wassergekühlten Tauchschatz aus Duranglas unter Röhren und N_2 -Spülung. Den Ansatz neutralisierte man mit der eben ausreichenden Menge 10proz. wässriger Schwefelsäure, zog das Methanol i. Vak. ab, versetzte mit 20 ml Wasser, extrahierte dreimal mit Chloroform und versetzte den Eindampfrückstand mit 5 ml Methanol.

trans-4,4'-Di-tert-butyl-3-hydroxy-5,5'-dimethoxy-6,6'-dinitro-2,2'-azotoluol (**5**): Aus der Lösung fielen über Nacht 210 mg (40%) leuchtend rote Kristalle, die nach der Kristallisation aus Benzol/Pentan 190 mg vom Schmp. 266–267 °C gaben.

IR (KBr): 3440 (breit, OH), 3007, 2960, 2878, 1595, 1530 und 1368 (NO_2), 1238, 1110, 1056, 970 cm^{-1} . – UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ε) = 356 (4.25), 448 nm (sh, 3.64). – **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3): Singulets bei δ = 1.41, 1.59 (je 9 H); 2.48, 2.59 (je 3 H, CH_3); 3.80, 3.92 (je 3 H, OCH_3), 7.96 (1 H), 16.2 (1 H, OH). Weitere schwache Signale werden dem in geringer Menge anwesenden *cis*-Isomeren zugeordnet. – MS (70 eV): m/e = 488 (62%, M^+), 473 (62), 471 (17), 266 (17), 251 (25), 238 (58), 237 (36), 57 (100).



Die Mutterlauge trennte man an vier Platten (zweifach entwickelt) mit Hexan/Ethylacetat (6:1) in folgende Zonen (R_F , Menge): 0.86; 440 mg orangegelbe Kristalle. 2) 0.73; 26 mg gelbe Kristalle. 3) 0.65; 80 mg. Die folgenden Zonen (R_F 0–0.5) gaben violette, gelbe oder braune Lacke in Mengen von 10–31 mg, aus denen jedoch keine definierten kristallinen Verbindungen erhalten werden konnten.

Aus Zone 1 erhielt man durch Sublimation 422 mg (42%) **1**, Schmp. 85 °C, zurück. Der Sublimationsrückstand gab weitere 12 mg (2%) **5**, Schmp. 266 °C.

6-tert-Butyl-5-methoxy-4-nitrobenz[c]isoxazol (**3**): Sublimation des Materials der Zone 2 i. Vak. gab 22 mg (4%) gelbe Kristalle, Schmp. 92 °C.

IR (KBr): 3150, 3130, 1520, 1495, 1305, 1295, 1265, 1232, 1115, ... cm^{-1} . – UV (Hexan): λ_{\max} (lg ε) = 205 (4.17), 367 (sh, 3.81), 382 (3.86), 400 nm (sh, 3.68). (Methanol): λ_{\max} (lg ε) = 385 nm (4.06). – **$^1\text{H-NMR}$** (CDCl_3): δ = 1.43 (s, 9 H), 4.50 (s, 3 H, OCH_3), 8.34 (s, 1 H), 9.66 (s, 1 H, =CH–O). – MS (70 eV): m/e = 250 (73%, M^+), 235 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$).



4,4'-Di-tert-butyl-5,5'-dimethoxy-6,6'-dinitro-2,2'-azoxytoluol (**2**): Rechromatographie des Materials der Zone 3 an einer Platte mit Hexan/Ethylacetat (5:1) gab zwei Zonen. Aus der schneller laufenden isolierte man 38 mg (7%) vom Schmp. 192 °C (aus Cyclohexan).

IR (KBr): 3008, 2970, 1531 und 1370 (NO_2), 1486, 1460, 1240, 1069, 980 ... cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 235 (sh, 4.19), 325 nm (4.15). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.42 (verbr. s, 18H), 2.27 (s, 3H, CH_3), 2.35 (s, 3H, CH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 3.90 (s, 3H, OCH_3), 7.76 und 8.55 (je 1H, Aryl-H). – MS (70 eV): m/e = 488 (13%, M^+), 473 (12%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 471 (10%, $\text{M}^+ - 17$), 57 (100).



7-tert-Butyl-4-methyl-5-nitrobenzodioxazol (4): Die langsamere der beiden Zonen gab 32 mg (6%) farblose Kristalle, Schmp. 112 °C (aus Hexan).

IR (KBr): 3135, 2970, 1530 und 1362 (NO_2), 1325, 1063 ... cm^{-1} . – UV (Hexan): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 229 (4.27), 234 (sh, 4.25), 269 (3.70), 350 (sh, 2.55). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.50 (s, 9H), 2.87 (s, 3H, CH_3), 8.01 (s, 1H), 8.20 (s, 1H, $- \text{O}-\text{CH}=\text{N}-$). – MS (70 eV): m/e = 234 (21%, M^+), 219 (100), 217 (32).



Literatur

- 1) XIV. Mitteilung: *D. Döpp und E. Brugger*, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- 2) Teil der Staatsexamensarbeit von *W. Bolz*, Univ. Kaiserslautern 1976.
- 3) Korrespondenzadresse.
- 4) Stark alkalische Lösungen von **1** zeigen auch im Dunklen eine Braunfärbung. Stabile Produkte aus dieser Reaktion wurden bisher nicht erhalten.
- 5) *H. Morrison*, "The Photochemistry of the Nitro and Nitroso Groups", in The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups, *H. Feuer*, ed., Part 1, Interscience, New York 1969, S. 165 – 213. – ^{5a)} S. 181 – 185. – ^{5b)} S. 177 – 181.
- 6) *J. Streith* in Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. IV/5b, S. 1459 – 1465, Thieme, Stuttgart 1975; *D. Döpp*, S. 1333 – 1337.
- 7) *J. Cornelisse*, Pure Appl. Chem. **41**, 433 (1975), und dort zitierte Literatur.
- 8) Einzelheiten der gut bekannten Photolyse von Azoxybenzolen zu Hydroxyazobenzolen bei: *G. M. Badger* und *R. Buttery*, J. Chem. Soc. **1954**, 2243; *D. J. Goon*, *N. G. Murray*, *J.-P. Schoch* und *N. J. Bunce*, Can. J. Chem. **51**, 3827 (1978); *N. J. Bunce*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**, 725 (1974), und dort zitierte Literatur.
- 9) *D. Döpp* und *K.-H. Sailer*, Tetrahedron Lett. **1975**, 1129; Chem. Ber. **108**, 3483 (1975).
- 10) *D. Döpp*, Chem. Ber. **104**, 1035 (1971).