

Thermolyse von Oxazolin-5-onen, IV¹⁾

Überführung *o*-nitrophenyl-substituierter 3-Oxazolin-5-one in 1-Acyloxyindazole und (*o*-Nitrophenyl)ketone

Wolfgang Steglich*, Börries Kübel und Peter Gruber

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 7. Mai 1973

Die Darstellung von 2-(2,4-Dinitrophenyl)-3-oxazolin-5-onen **2** durch Umsetzung von 2-(Trifluormethyl)-3-oxazolin-5-onen oder 2-Aryl-2-oxazolin-5-onen mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol/Triäthylamin wird beschrieben. Die Verbindungen **2** liefern bei der Thermolyse unter CO₂-Abspaltung 1-Acyloxyindazole **5**, die leicht zu 1-Hydroxyindazolen **6** verseift werden. Die Hydrolyse von **2** ergibt (2,4-Dinitrophenyl)ketone **11**, die auf andere Weise z. T. schwer zugänglich sind.

Thermolysis of Oxazolin-5-ones, IV¹⁾

Conversion of *o*-Nitrophenyl Substituted 3-Oxazolin-5-ones into 1-Acyloxyindazoles and (*o*-Nitrophenyl) Ketones

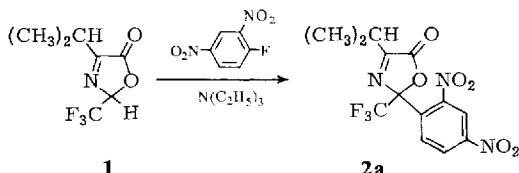
The preparation of 2-(2,4-dinitrophenyl)-3-oxazolin-5-ones **2** via reaction of 2-(trifluoromethyl)-3-oxazolin-5-ones or 2-aryl-2-oxazolin-5-ones with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene/triethylamine is described. Compounds **2** on thermolysis lose CO₂ and yield 1-acyloxyindazoles **5**, which are readily hydrolyzed to 1-hydroxyindazoles **6**. Hydrolysis of **2** leads to (2,4-dinitrophenyl) ketones **11** some of which are obtained otherwise only with difficulty.

Die Reaktion von Elektrophilen mit Oxazolin-5-onen unter basischen Bedingungen liefert Substitutionsprodukte^{2,3)}, deren Thermolyse^{1,3,4)} und Hydrolyse^{5,6)} von präparativem Interesse ist. In dieser Mitteilung beschreiben wir Herstellung und Reaktionen von 2-(*o*-Nitrophenyl)-3-oxazolin-5-onen.

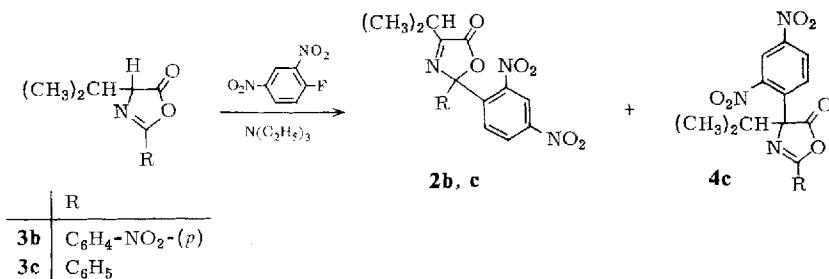
A. Darstellung der 2-(*o*-Nitrophenyl)-3-oxazolin-5-one **2**

Setzt man 4-Isopropyl-2-(trifluormethyl)-3-oxazolin-5-on (**1**) mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol/Triäthylamin um, so entsteht in hoher Ausbeute das 2-Dinitrophenyl-Derivat **2a**. Seine 3-Oxazolinon-Struktur folgt aus den spektroskopischen Daten, insbesondere der Lage der Carbonylbande bei 1820 cm⁻¹ (CHCl₃) und der chemischen Verschiebung δ = 3.10 des CH-Septetts im NMR-Spektrum (CDCl₃)¹⁾.

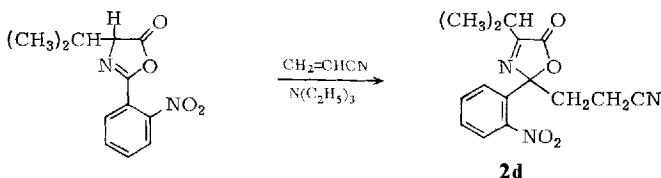
- 1) III. Mitteil.: P. Gruber, L. Müller und W. Steglich, Chem. Ber. **106**, 2863 (1973), vorstehend.
- 2) W. Steglich, P. Gruber, G. Höfle und W. König, Angew. Chem. **83**, 725 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 653 (1971).
- 3) W. Steglich, P. Gruber, H.-U. Heininger und F. Kneidl, Chem. Ber. **104**, 3816 (1971).
- 4) G. Höfle und W. Steglich, Chem. Ber. **104**, 1408 (1971).
- 5) W. Steglich und G. Höfle, Chem. Ber. **102**, 883 (1969).
- 6) W. Steglich und P. Gruber, Angew. Chem. **83**, 727 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 655 (1971).



Bei 2-Oxazolin-5-onen **3** begünstigen elektronenabziehende Reste in 2-Stellung die Substitution am benachbarten Kohlenstoffatom. So liefert die 2-(*p*-Nitrophenyl)-Verbindung **3b** ausschließlich das 3-Oxazolinon **2b**, während beim Phenyl-Derivat **3c** ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen **2c** und dem 2-Oxazolinon **4c** erhalten wird.

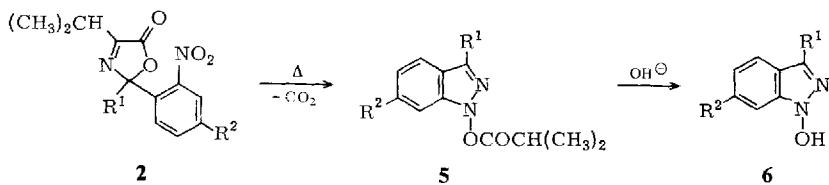


3-Oxazolinone vom Typ **2** sind auch aus Azlactonen von *N*-(*o*-Nitrobenzoyl)-aminoäuren durch basenkatalysierte Addition von Acrylnitril zugänglich⁶⁾. Als Beispiel haben wir die Verbindung **2d** hergestellt:



B. Thermolyse von 2-(*o*-Nitrophenyl)-3-oxazolinonen **2** zu 1-Acyloxyindazolen **5**

Die 2-(*o*-Nitrophenyl)-3-oxazolin-5-one **2** gehen beim Erhitzen unter Abspaltung von CO₂ in 1-Acyloxyindazole **5** über. Während bei den 2,2-Diaryl-Derivaten **2b**, **c** und bei **2d** dazu bereits Kochen in Toluol genügt, muß beim Trifluormethyl-Derivat **2a** auf 170°C erhitzt werden.

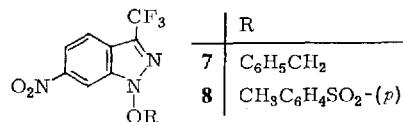


Die 1-Acyloxyindazole **5** weisen als aktivierte Ester Carbonylbanden bei 1800 bis 1825 cm⁻¹ auf⁷⁾ und werden von Nucleophilen leicht zu 1-Hydroxyindazolen **6** ver-

⁷⁾ *Huisgen* und *Weberndörfer*⁸⁾ geben für 1-Acyloxybenzotriazole eine Carbonylschwingung von 1820 cm⁻¹ an.

⁸⁾ *R. Huisgen* und *V. Weberndörfer*, *Chem. Ber.* **100**, 71 (1967).

seift. Die Eigenschaften der Verbindungen **5** und **6** sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Setzt man **6a** mit Benzylchlorid oder Tosylchlorid/Pyridin um, so wird dessen rotes Anion entfärbt unter Bildung der *O*-Benzyl- bzw. *O*-Tosyl-Derivate **7** und **8**.

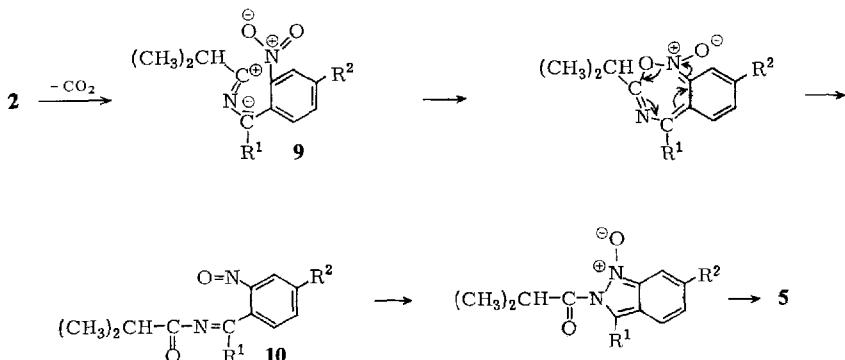


Tab. 1. 1-Isobutyryloxyindazole **5** und 1-Hydroxyindazole **6**

Verbin- dung	R ¹	R ²	% Ausb. a)	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
						C	H	N
5a	CF ₃	NO ₂	80	74–77	C ₁₂ H ₁₀ F ₃ N ₃ O ₄ (317.2)	Ber. 45.43	3.18	13.25
						Gef. 45.55	3.14	13.59
5b	C ₆ H ₄ –NO ₂ -(<i>p</i>)	NO ₂	82	170	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ O ₆ (370.3)	Ber. 55.13	3.77	15.13
						Gef. 55.29	3.89	15.21
5c	C ₆ H ₅	NO ₂	91	86	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₄ (325.3)	Ber. 62.78	4.65	12.92
						Gef. 62.94	4.74	12.92
5d	NC–(CH ₂) ₂	H	76	92	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₂ (257.3)	Ber. 65.39	5.88	16.33
						Gef. 65.35	5.87	16.18
6a	CF ₃	NO ₂	75	146	C ₈ H ₄ F ₃ N ₃ O ₃ (247.1)	Ber. 38.88	1.63	17.00
						Gef. 38.92	1.59	17.14
6b	C ₆ H ₄ –NO ₂ -(<i>p</i>)	NO ₂	85	273 (Zers.)	C ₁₃ H ₈ N ₄ O ₅ (300.2)	Ber. 52.02	2.69	18.67
						Gef. 50.96	2.71	18.62
6c	C ₆ H ₅	NO ₂	84	215	C ₁₃ H ₉ N ₃ O ₃ (255.2)	Ber. 61.20	3.56	16.48
						Gef. 61.49	3.66	16.44
6d	NC–(CH ₂) ₂	H	64	131–132	C ₁₀ H ₉ N ₃ O (187.2)	Ber. 64.21	4.85	22.46
						Gef. 64.51	4.97	22.38

a) Bei **6** bezogen auf **5**.

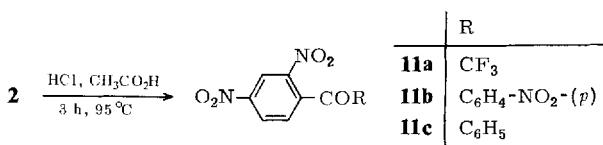
1-Hydroxyindazole sind bisher unbekannt. Die Bildung ihrer Vorstufe **5** kann in Analogie zu dem Mechanismus formuliert werden, der für die Umlagerung von (*o*-Nitroaryl)-nitriliminen in 1-Acyloxybenzotriazole vorgeschlagen wurde^{8,9}. In unserem Fall geht das primär entstehende (*o*-Nitroaryl)-nitril-ylid **9** durch intramolekulare Sauerstoffübertragung in ein (*o*-Nitrosoaryl)-*N*-acylimin **10** über, das sich unter Cyclisierung und Acylwanderung zum 1-Acyloxyindazol **5** stabilisiert.



⁹⁾ I. T. Barnish und M. S. Gibson, Chem. Ind. (London) **1965**, 1699.

C. Hydrolyse der 2-(2,4-Dinitrophenyl)-3-oxazolinone **2** zu (2,4-Dinitrophenyl)ketonen **11**

Die 2-(2,4-Dinitrophenyl)-3-oxazolinone **2** werden durch saure Hydrolyse glatt in (2,4-Dinitrophenyl)ketone **11** und α -Ketoisovaleriansäure gespalten. Die Reaktionsfolge **1** (3) \rightarrow **2** \rightarrow **11** ist ein weiteres Beispiel für die Verwendung von Oxazolin-5-onen zur nucleophilen Acylierung⁶⁾. Auf diese Weise können aromatische Ketone erhalten werden, deren Synthese nach herkömmlichen Methoden schwierig ist (z. B. **11a**, **11b**).



Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 9, die NMR-Spektren mit einem Varian A-60 aufgenommen; Standard Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$ ppm). Die relativen Intensitäten sind in eckigen Klammern beigefügt. Die Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

2-(2,4-Dinitrophenyl)-4-isopropyl-2-(trifluormethyl)-3-oxazolin-5-on (2a): Zu 1.95 g (10 mmol) 4-Isopropyl-2-(trifluormethyl)-3-oxazolin-5-on (**1**)¹⁰⁾ und 1.5 ml (11 mmol) Triäthylamin in 30 ml trockenem Methylenchlorid wurden unter Rühren bei -15°C langsam 1.9 g (10 mmol) 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol in 5 ml Methylenchlorid getropft. Man rührte noch 1 h bei -15°C , verdünnte mit Methylenchlorid und schüttelte mit 0.5 N HCl aus. Die getrocknete Lösung wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Essigester/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 3.1 g (80%), farblose Kristalle vom Schmp. 137°C.

IR (KBr): 1820 (sst), 1650 (m), 1610 (m), 1560 (st), 1530 (st), 1360 cm^{-1} (sst). — NMR (CDCl_3): δ 1.33, 1.37 (jeweils d, $J = 7$ Hz) [6]; 3.10 (septett) [1]; 8.3 (m) [3].

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_6$ (361.2) Ber. C 43.22 H 2.79 N 11.63 Gef. C 43.37 H 2.74 N 11.81

2-(2,4-Dinitrophenyl)-4-isopropyl-2-(4-nitrophenyl)-3-oxazolin-5-on (2b): Zu 4.96 g (20 mmol) 4-Isopropyl-2-(4-nitrophenyl)-2-oxazolin-5-on (**3b**)⁶⁾ und 3.80 g (20 mmol) 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol in 100 ml Methylenchlorid wurden bei Raumtemp. unter Rühren langsam 3.0 ml (22 mmol) Triäthylamin getropft. Nach weiteren 2.5 h Rühren arbeitete man wie beim vorigen Beispiel auf. Aus Methylenchlorid/Benzol 5.2 g (60%), blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 125°C (Zers.).

IR (KBr): 1810 (sst), 1660 (m), 1615 (m), 1560 (sst), 1360 cm^{-1} (sst). — NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): δ 1.25, 1.29 (jeweils d, $J = 7$ Hz) [6]; 3.05 (septett) [1]; 7.65, 8.17 (jeweils d, $J = 9$ Hz) [4]; 8.5 (m) [3].

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8$ (414.3) Ber. C 52.18 H 3.41 N 13.52 Gef. C 52.02 H 3.42 N 13.48

2-(2,4-Dinitrophenyl)-4-isopropyl-2-phenyl-3-oxazolin-5-on (2c): 5.25 g (25.5 mmol) 4-Isopropyl-2-phenyl-2-oxazolin-5-on (**3c**) und 4.75 g (25.5 mmol) 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol wurden wie beim vorigen Beispiel umgesetzt. Man trennte die nach dem NMR-Spektrum in etwa gleichen Mengen vorliegenden Isomeren **2c** und **4c** durch Zugabe von CCl_4 : **2c** kristallisierte aus, während **4c** in Lösung blieb. Zur Reinigung wurde nochmals aus Essigester/CCl₄ umkristallisiert: 2.6 g (28%), gelbe Kristalle vom Schmp. 114°C (Zers.).

¹⁰⁾ F. Weygand, W. Steglich und H. Tanner, Liebigs Ann. Chem. **658**, 128 (1962).

IR (KBr): 1800 (sst), 1660 (m), 1610 (m), 1560 (sst), 1540 (sst), 1370 cm^{-1} (sst). — NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): δ 1.31, 1.34 (jeweils d, $J = 7$ Hz) [6]; 3.04 (septett) [1]; 7.45 (s) [5]; 8.45 (d, $J = 10$ Hz) [1]; 8.65 (m) [2].

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$ (369.3) Ber. C 58.54 H 4.09 N 11.38 Gef. C 58.30 H 4.23 N 11.52

Nach Abtrennung von **2c** wurden aus der Mutterlauge durch fraktionierte Kristallisation mit Äther 1.7 g **4c** (18%) isoliert. Gelbliche Kristalle vom Schmp. 116°C (Zers. nach dem Schmelzen erst ab 210°C!).

IR (KBr): 1815 (sst), 1660 (sst), 1540 (sst), 1360 cm^{-1} (sst). — NMR ($[\text{D}_6]$ Aceton): δ 1.00 (d, $J = 7$ Hz) [6]; 2.93 (septett) [1]; 7.50—7.85 (m) [3]; 7.95—8.15 (m) [2]; 8.30—8.70 (m) [3].

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$ (369.3) Ber. C 58.54 H 4.09 N 11.38 Gef. C 58.36 H 4.12 N 11.25

2-(2-Cyanäthyl)-4-isopropyl-2-(2-nitrophenyl)-3-oxazolin-5-on (2d): *N*-(2-Nitrobenzoyl)-DL-valin wurde mit Acetanhydrid cyclisiert (1 h, 80°C). Man versetzte 10 g des rohen Oxazolinons in 60 ml Methylenchlorid mit 4 g Acrylnitril und tropfte unter Röhren und Eis/Kochsalz-Kühlung innerhalb von 30 min 2.8 ml Triäthylamin in 20 ml Methylenchlorid zu. Nach weiteren 2.5 h im Eisbad wurde mit 0.5 N HCl ausgeschüttet, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der braune Rückstand ergab bei der Kristallisation aus Äther (3 Tage Eis-schrank) 5.6 g (46.5%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 92—93°C.

IR (KBr): 2260 (m), 1790 (sst), 1655 (m), 1540 (st), 1365 cm^{-1} (st). — NMR (CDCl_3): δ 1.27, 1.33 (jeweils d, $J = 7$ Hz) [6]; 2.2—2.55, 2.75—3.3 (jeweils m) [5]; 7.55—8.05 (m) [4].

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$ (301.3) Ber. C 59.81 H 5.02 N 13.95 Gef. C 59.75 H 5.03 N 13.88

1-Isobutyryloxy-6-nitro-3-(trifluormethyl)indazol (5a): 3.0 g (8.3 mmol) **2a** wurden unter Röhren in einem Ölbad auf 170°C erhitzt. Nachdem die ber. Menge (190 ml) CO_2 entstanden war (10—40 min), entfernte man das Ölbad und versetzte die Substanz noch heiß mit Hexan. Beim Erkalten kristallisierte **5a** langsam aus. Aus Äther/Petroläther 2.1 g (80%), farblose Kristalle vom Schmp. 74—77°C.

IR (CHCl_3): 1815 (st), 1600 (m), 1540 (sst), 1510 (st), 1355 (sst), 1260 (st), 1175—1115 (sst), 1040 cm^{-1} (sst). — NMR (CDCl_3): δ 1.45 (d, $J = 7$ Hz) [6]; 3.00 (septett) [1]; 7.75—8.25 (m) [3].

1-Isobutyryloxy-6-nitro-3-(4-nitrophenyl)indazol (5b): 4.15 g (10 mmol) **2b** wurden in 20 ml Xylol unter Röhren auf 120°C erhitzt, bis 224 ml CO_2 entwickelt waren (7 min). Man engte i. Vak. ein und füllte **5b** durch Zugabe von Hexan aus. Aus Methylenchlorid/Äther 3.1 g (82%), blaßgelbe Kristalle, Schmp. 170°C.

IR (KBr): 1825 (st), 1605 (st), 1530 (sst), 1350 cm^{-1} (sst). — NMR (CDCl_3): δ 1.45 (d, $J = 7$ Hz) [6]; 3.10 (septett) [1]; 8.00, 8.20 (AA'BB'-qu, 10 Hz) [4]; 7.85—8.35 (m) [3].

1-Isobutyryloxy-6-nitro-3-phenylindazol (5c): 1.5 g (4.05 mmol) **2c** wurden in 10 ml Toluol unter Röhren auf 115°C erhitzt, bis 90 ml CO_2 entwickelt waren (10 min). Aufarbeitung wie beim vorigen Beispiel lieferte nach Umkristallisieren aus Äther 1.2 g (91%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 86°C.

IR (CCl_4): 1815 (sst), 1540 (sst), 1350 cm^{-1} (sst).

3-(2-Cyanäthyl)-1-isobutyryloxyindazol (5d): 3.01 g (10 mmol) **2d** wurden in 15 ml Toluol 90 min unter Rückfluß gekocht, wobei 225 ml CO_2 entstanden. Aufarbeitung wie beim vorigen Beispiel ergab 1.9 g (76%) farblose Kristalle, Schmp. 92°C.

IR (KBr): 2250 (m), 1800 (sst), 1620 (m), 1510 cm^{-1} (m). — NMR (CDCl_3): δ 1.40 (d, $J = 7$ Hz) [6]; 3.7—4.5 (m) [5]; 7.1—7.8 (m) [4].

1-Hydroxy-6-nitro-3-(trifluormethyl)indazol (6a): 2.4 g (7.5 mmol) **5a** wurden in 25 ml Äther unter Röhren und Eiskühlung langsam mit einer Lösung von 0.3 g (7.5 mmol) NaOH

in 20 ml 50 proz. wäsr. Methanol versetzt. Die Lösung färbte sich sofort intensiv rot. Nach 10 min säuerte man mit 20 ml 0.5 N HCl an, wobei Entfärbung eintrat. Die Ätherphase wurde abgetrennt und die wäsr. Phase noch dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus CCl_4 /Petroläther 1.4 g (75%), farblose Kristalle vom Schmp. 146°C, die sich in Basen mit roter Farbe lösen.

IR (KBr): 3115, 3000, 2920, 2860 (alle m, breit), 1605 (w), 1535 (st), 1480 (m), 1355 (st), 1260 (st), 1205 (st), 1175 (st), 1135 (sst), 990 (st), 805 (st), 735 cm^{-1} (st).

NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): δ 7.95 (m) [2]; 8.45 (m) [1]; 12.2 (breit) [1].

1-Hydroxy-6-nitro-3-(4-nitrophenyl)indazol (6b): 1.2 g (3.2 mmol) **5b** wurden in 25 ml Methylenchlorid mit 0.33 g (3.5 mmol) Anilin versetzt und 2 d gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und mit wenig Methylenchlorid gewaschen. Ausb. 0.9 g (85%), Schmp. 273°C (Zers.), nur in Aminen wie Butylamin, Pyridin mit roter Farbe löslich.

IR (KBr): 3120, 2820 (beide m, breit), 1605 (m), 1530 (st), 1355 cm^{-1} (sst).

Aus dem Filtrat ließ sich Isobuttersäureanilid in 67 proz. Ausb. isolieren.

1-Hydroxy-6-nitro-3-phenylindazol (6c): 1.0 g (3.08 mmol) **5c** wurden in 20 ml Methanol und 10 ml Acetonitril unter Rühren mit 0.13 g (3.25 mmol) NaOH in 3 ml Wasser versetzt. Nach 10 min wurde wie bei **6a** aufgearbeitet. Aus Methylenchlorid/Äther 0.7 g (84%), gelbe faserige Kristalle, Schmp. 215°C.

IR (KBr): 3100 (st), 3000–2600 (st, breit), 1600 (m), 1540 (sst), 1350 cm^{-1} (sst).

3-(2-Cyanäthyl)-1-hydroxyindazol (6d): 1.3 g (5 mmol) **5d** wurden in 15 ml Methanol unter Eiskühlung und Rühren mit 0.2 g (5 mmol) NaOH in 5 ml Wasser versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung kristallisierte man aus Äther um: 0.6 g (64%), farblose Kristalle vom Schmp. 131–132°C.

IR (KBr): 3140, 2840 (beide st, breit), 2250 (m), 1630 (m), 1560 (m), 1450 (m), 1360 cm^{-1} (st). — NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): δ 3.0, 3.25 (A_2B_2 -m) [4]; 7.0–8.0 (m) [4]; 11.20 (s, scharf) [1].

1-Benzylxyloxy-6-nitro-3-(trifluormethyl)indazol (7): 1.0 g (4 mmol) **6a** und 0.52 g (4 mmol) Benzylchlorid wurden in 15 ml Methanol mit 0.16 g (4 mmol) NaOH und einer Spatelspitze KJ 7 h unter Rückfluß gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser extrahierte man mit Methylenchlorid, trocknete und dampfte i. Vak. ein. Aus Äther/Petroläther 0.90 g (67%), farblose Nadeln vom Schmp. 92°C.

IR (KBr): 1595 (w), 1530 (st), 1510 (m), 1430 (m), 1350 (sst), 1255 (st), 1200 (st), 1170 (sst), 1130 cm^{-1} (sst). — NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): δ 5.65 (s) [2]; 7.45 (m) [5]; 8.15 (m) [2]; 8.27 (m) [1].

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3$ (337.3) Ber. C 53.42 H 2.99 N 12.46 Gef. C 53.47 H 2.85 N 12.24

6-Nitro-1-(p-toluolsulfonyloxy)-3-(trifluormethyl)indazol (8): Zu 1.23 g (5 mmol) **6a** und 5 ml Pyridin in 30 ml Methylenchlorid wurden unter Rühren bei 0°C 0.9 g (5 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 10 ml Methylenchlorid getropft. Nach 45 min Rühren und üblicher Aufarbeitung aus Äther 1.56 g (79%), farblose Kristalle vom Schmp. 150°C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ (401.3) Ber. C 44.88 H 2.52 N 10.47 Gef. C 44.91 H 2.65 N 10.54

2,2,2-Trifluor-2',4'-dinitroacetophenon (11a): 1.45 g (4 mmol) **2a** wurden in 15 ml Eisessig und 10 ml konz. Salzsäure 3 h bei 95°C gerührt. Nach Eindampfen i. Vak. löste man den Rückstand in Äther, wusch nacheinander mit Wasser und gesättigter Natriumhydrogen-carbonatlösung, trocknete und dampfte i. Vak. ein. Es hinterblieben 0.7 g (66%) eines dunkelgelben, analysenreinen Öles.

IR (CCl₄): 1757 (st), 1715 (m), 1620 (m), 1600 (st), 1550 (m), 1340 cm⁻¹ (s). — NMR (CDCl₃): δ 7.68 (d, *J* = 8 Hz) [1]; 8.58 (dd, *J*₁ = 8 Hz, *J*₂ = 2 Hz) [1]; 8.95 (d, *J* = 2 Hz) [1].

C₈H₃F₃N₂O₅ (264.1) Ber. C 36.32 H 1.14 N 10.61 Gef. C 36.43 H 1.00 N 10.64

2,4,4'-Trinitrobenzophenon (11b): 2.07 g (5 mmol) **2b** wurden in 30 ml Eisessig und 15 ml konz. Salzsäure 3.5 h bei 95°C gerührt. Man nahm nach Eindampfen i. Vak. mit Methylenchlorid auf und verfuhr wie beim vorigen Beispiel. Zugabe von Petroläther zur eingeengten Lösung lieferte hellgelbe Kristalle, die mit wenig Äther gewaschen wurden. Ausb. 1.35 g (85%), Schmp. 141°C.

IR (KBr): 1690 (st), 1605 (m), 1550 (st), 1540 (sst), 1525 (sst), 1350 cm⁻¹ (sst).

C₁₃H₇N₃O₇ (317.2) Ber. C 49.23 H 2.24 N 13.25 Gef. C 49.23 H 2.22 N 13.32

2,4-Dinitrobenzophenon (11c): 1.0 g (2.7 mmol) **2c** wurden in 5 ml Methanol und 1 ml Wasser mit 0.15 g (3.7 mmol) NaOH 22 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Verdünnen mit Wasser extrahierte man mit Methylenchlorid, trocknete und dampfte i. Vak. ein. Ausb. 0.55 g (74%), Schmp. 167°C, wie der einer authent. Probe.

[182/73]