

Photochemie aromatischer Nitroverbindungen, XI^{1a)}Vergilbung von kristallinem Keton-Moschus, Xylol-Moschus und Tibeten-Moschus^{1b)}

Dietrich Döpp* und Karl-Heinz Sailer

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
und Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
D-6750 Kaiserslautern, Postfach 3049²⁾

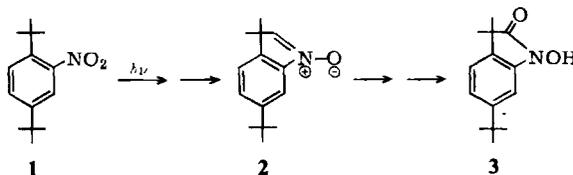
Eingegangen am 26. März 1975

Bei der lichtinduzierten Vergilbung der kristallinen Titelverbindungen **4a–c** entsteht selbst bei kleinen Umsätzen eine Vielfalt von Produkten, die – soweit ihre Isolierung und Charakterisierung gelang – mit nur einer einzigen Ausnahme aus dem intramolekularen Angriff einer elektronisch angeregten Nitrogruppe auf die *tert*-Butylgruppe hervorgehen. Bei Belichtung pulverisierter Kristalle von **4a–c** sind die 1-Hydroxy-2-indolinone **17a–c** stets Hauptprodukte. Diese sowie die meisten Nebenprodukte sprechen für das intermediäre Auftreten der photolabilen Indolenin-1-oxide **12a–c** als den Primärprodukten der Photolyse von **4a–c**.

Photochemistry of Aromatic Nitro Compounds, XI^{1a)}Photo-yellowing of Musk-Ketone, Musk-Xylene and Musk-Tibetene^{1b)}

Upon light induced darkening of the crystalline title compounds **4a–c**, even at low conversions numerous products are formed, which – as far as their isolation and characterization has been achieved – originate with but one exception from intramolecular attack of an electronically excited nitro group on the *tert*-butyl group. Upon irradiation of powdered crystals of **4a–c**, the main products always are the 1-hydroxy-2-indolinones **17a–c**. These as well as most of the by-products support the intermediacy of the photolabile indolenine-1-oxides **12a–c** as the primary products of photolysis of **4a–c**.

Über die Photocyclisierung von 1,4-Di-*tert*-butyl-2-nitrobenzol (**1**) zu 6-*tert*-Butyl-3,3-dimethylindolenin-1-oxid (**2**) und 6-*tert*-Butyl-1-hydroxy-3,3-dimethyl-2-indolinon (**3**) wurde bereits früher berichtet^{3, 4)}.



1) ^{1a)} X. Mitteil.: D. Döpp und K.-H. Sailer, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1129. – ^{1b)} Teile dieser Arbeit sind der Dissertation von K.-H. Sailer, Univ. Karlsruhe 1974, entnommen.

2) Anfragen an diese Adresse.

3) D. Döpp, *Chem. Ber.* **104**, 1043 (1971).

4) D. Döpp, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2757.

Diese Reaktionsfolge ist auch für andere 2-Nitro-*tert*-butylbenzole typisch, sofern der Phenylring nicht mit Amino- oder Dialkylaminogruppen substituiert ist⁵⁾. In dieser Arbeit sei ein spezieller praktischer Aspekt dieser Reaktion behandelt.

4-*tert*-Butyl-2,6-dimethyl-3,5-dinitroacetophenon (**4a**) wird unter dem Handelsnamen „Keton-Moschus“ als Parfümierungsmittel verwendet, ebenso 1-*tert*-Butyl-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitrobenzol (**4b**, „Xylol-Moschus“) und 1-*tert*-Butyl-3,4,5-trimethyl-2,6-dinitrobenzol (**4c**, „Tibeten-Moschus“). Die drei genannten Verbindungen neigen am Licht zur Vergilbung, was ihre Anwendung stört.

Ein kürzlich erteiltes japanisches Patent⁶⁾ beschreibt die Verwendung von **4a** als Herbizid zur Unkrautbekämpfung in Karottenkulturen. Damit wird die Photochemie von **4a** und der ihm verwandten Verbindungen **4b**, **c** über das an der Aufklärung der an der Vergilbung von **4a**–**c** beteiligten Reaktion bestehende Interesse hinaus aktualisiert.

Abb. 1 zeigt die UV-Spektren von **4a**–**c**. Auffallend ist die für sterisch gehinderte Nitrobenzole typische, zum kurzwelligen Ende langsam ansteigende Absorption ohne ausgeprägte Maxima sowie ein flaches Maximum im Bereich zwischen 320 und 360 nm. Mit

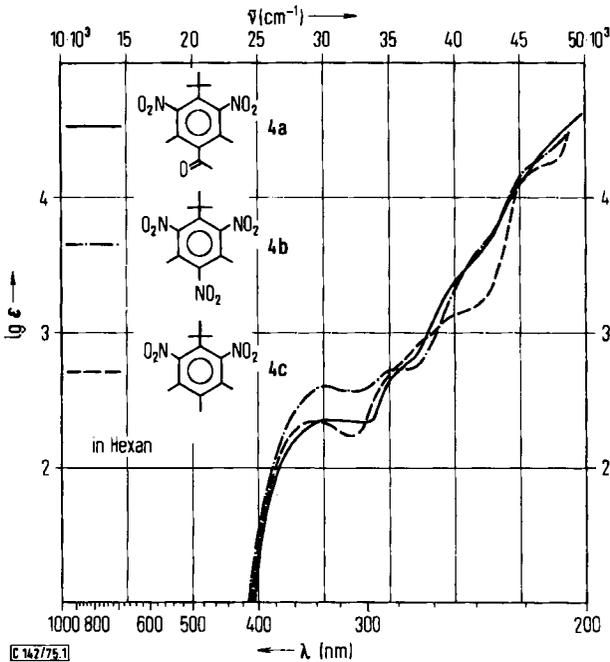


Abb. 1. UV-Spektren von 4-*tert*-Butyl-2,6-dimethyl-3,5-dinitroacetophenon (**4a**, „Keton-Moschus“) ———, 1-*tert*-Butyl-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitrobenzol (**4b**, „Xylol-Moschus“) - - - - und 1-*tert*-Butyl-3,4,5-trimethyl-2,6-dinitrobenzol (**4c**, „Tibeten-Moschus“) - · - · - in Hexan

⁵⁾ ^{5a)} D. Döpp, Chem. Ber. **104**, 1043 (1971). — ^{5b)} D. Döpp und K.-H. Sailer, Tetrahedron Lett. **1971**, 2761. — ^{5c)} Chem. Ber. **108**, 301 (1975). — ^{5d)} D. Döpp und E. Brugger, noch unveröffentlicht; Dissertation E. Brugger, Univ. Kaiserslautern 1975.

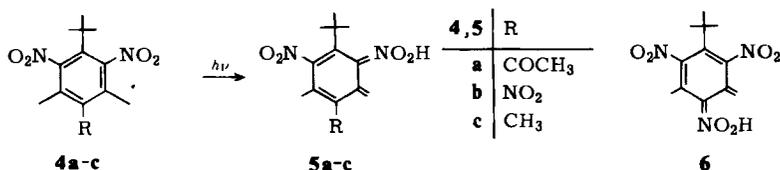
⁶⁾ Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Dainippon Ink Physico-Chemical Research Foundation (Erf. S. Miyazaki, N. Kurokawa und S. Kinoshita), Kokai 7352921 (25. Juli 1973) [C. A. **80**, 44692 h (1974)].

dem durangefilterten ($\lambda \geq 280$ nm) Licht des Hg-Hochdruckbrenners ist somit die selektive Einstrahlung in diese langwellige Bande möglich.

An potentiellen Lichtreaktionen von **4a–c**, die entweder direkt oder über nachgeschaltete Dunkelreaktionen zu gefärbten Produkten führen können, bieten sich an:

1. Angriff der elektronisch angeregten Nitrogruppe auf die *tert*-Butylgruppe und Ring-schluß im Sinne der Reaktionen **1** \rightarrow **2** \rightarrow **3**.

2. Bildung labiler farbiger *aci*-Nitroverbindungen der Typen **5a–c** oder **6**⁷⁾:



3. Intramolekulare lichtinduzierte Redoxreaktionen zwischen Nitrogruppen und Aryl-Methylgruppen vom Typ *o*-Nitrotoluol \rightarrow *o*-Nitrosobenzylalkohol⁸⁾.

4. Im Falle der Verbindung **4a** auch intramolekulare Wasserstoffabstraktionen aus den Methylgruppen in Position 2 oder 6 durch die angeregte *Carbonyl*-Gruppe⁹⁾.

Daneben sind natürlich auch intermolekulare Reaktionen unter Reduktion von Nitrogruppen denkbar, wenn auch weniger wahrscheinlich.

Angesichts der Polyfunktionalität von **4a–c** und den vier genannten prinzipiellen Reaktionsmöglichkeiten darf man eine Vielfalt von Reaktionen bei der Belichtung von **4a–c** erwarten.

Die Hauptprodukte der Photolyse

Als kristalline Pulver vergilben **4a–c** am Tageslicht, rascher bei Bestrahlung mit langwelligem UV-Licht. Orientierende Versuche zur Photolyse in Methanol-, Benzol- oder Cyclohexan-Lösung ergaben, daß, soweit Produkte isoliert und charakterisiert werden konnten, bei der Photolyse von Lösungen und kristallinen Proben von **4a–c** nur die unter 1. genannte Reaktion Gewicht hat. Die hier mitgeteilten Ergebnisse gelten grundsätzlich auch für die Photochemie von **4a–c** in Lösung.

Es wurde versucht, möglichst viele Produkte zu isolieren und zu charakterisieren. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich jeweils auf die schmelzpunkt reinen, in oft verlustreichen Trennungen isolierten Substanzen, sie sind also Minimalausbeuten. Auf eine Bestimmung ihrer Anteile im Rohphotolysat mußte verzichtet werden.

Hauptprodukte sind in der Regel die schwach gelb gefärbten cyclischen Hydroxamsäuren **17a–c** in variablen Ausbeuten von 16–42%. Für ihre Konstitution sprechen die intensiven C=O-Valenzschwingungsbanden (**17a**: 1704 neben 1717 cm^{-1} für die Acetylgruppe, **17b**: 1714 cm^{-1} , **17c**: 1692 cm^{-1}) und die stets sehr breite OH-Absorption im IR-Spektrum sowie die intensive Blaufärbung mit methanolischer Eisen(III)-

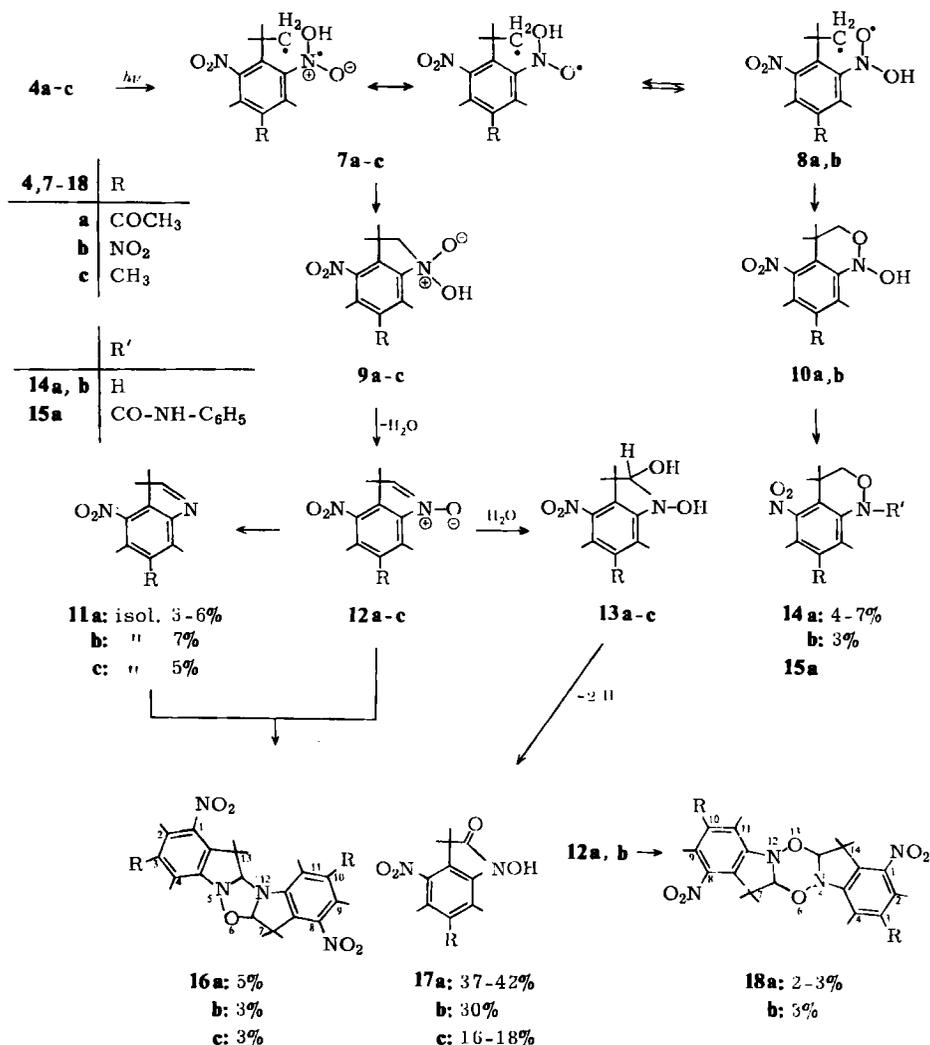
⁷⁾ G. Wettermark, Nature (London) **194**, 677 (1962).

⁸⁾ Zusammenfassung bei H. A. Morrison, The Photochemistry of the Nitro and Nitroso Groups, in: The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups, hrsg. v. H. Feuer, S. 165, Interscience Publishers, New York 1969.

⁹⁾ Siehe z. B.: N. C. Yang und C. Rivas, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2213 (1961).

chloridlösung, die für 1-Hydroxy-2-indolinone typisch ist¹⁰⁾. Die alkalischen Lösungen weisen eine intensivere Gelbfärbung auf als neutrale Lösungen.

In Analogie zu früher berichteten Fällen^{4, 5a-c)} erklären wir die Entstehung der Hydroxamsäuren **17a-c** wie folgt: Die elektronische Anregung von **4a-c** darf als auf eine zur *tert*-Butylgruppe *ortho*-ständige Nitrogruppe lokalisiert angenommen werden. Die



angeregte Nitrogruppe wirkt als guter Wasserstoffabstraktor, durch eine intramolekulare Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus der (nicht aktivierten) β -Stellung der *tert*-Butylgruppe entstehen die mesomeriestabilisierten Diradikale **7a-c**. Letztere können zu den

¹⁰⁾ A. Reissert, Ber. Deut. Chem. Ges. **41**, 3921 (1908).

Fünfringen **9a–c** cyclisieren, im nächsten Schritt entstehen daraus unter Wasserabspaltung die Indolenin-1-oxide **12a–c**. Diese müssen im Prinzip als die ersten stabilen Photolyseprodukte gelten, konnten aber bislang nicht isoliert werden. Ihre intermediäre Existenz wird jedoch durch die Folgeprodukte **16a–c** sowie eine Reihe von Nebenprodukten, die ebenfalls als Folgeprodukte von **12a–c** gelten müssen, sehr wahrscheinlich gemacht.

In Gegenwart von Wasser (noch wirksamer ist verdünnte wäßrige Lauge) und Luft-sauerstoff gehen zu **12a–c** analoge Indolenin-1-oxide in 1-Hydroxy-2-indolinone über^{4, 5c)}; deswegen darf auch hier angenommen werden, daß eine Wasseraddition (entweder bereits während der Belichtung, da ja im vorangehenden Schritt ein Mol. Wasser abgespalten wird, oder bei der Chromatographie an desaktiviertem Kieselgel) während der Aufarbeitung die Nitrone **12a–c** in ihre Hydrate **13a–c** überführt und diese dann einer Dehydrierung zu **17a–c** unterliegen. Als dehydrierende Agenzien kommen Luftsauerstoff während der Belichtung kristalliner Pulver oder bei der Aufarbeitung und oxidierend wirkende, nicht näher charakterisierte Photolyseprodukte in Frage. Die Oxidation von Aldonitronen zu Hydroxamsäuren mit Perjodat^{11a)} oder Eisen(III)-chlorid^{11b)} ist schon länger bekannt.

Nebenprodukte

Aus der Reihe der isolierten Nebenprodukte weisen besonders die Indolenine **11a–c**, die Pentacyclen **16a–c** und die Nitron-Dimeren **18a, b** auf das intermediäre Auftreten der Indolenin-1-oxide **12a–c** hin. Hierzu seien einige kurze Kommentare gegeben.

Die Indolenine **11a–c** entstehen möglicherweise durch eine photochemische Entoxygenierung von **12a–c**. Diese Reaktion ist für triplettangeregte aromatische *N*-Oxide typisch¹²⁾. Inwieweit dies auch für cyclische Nitrone gilt, ist aufgrund des vorliegenden Materials¹³⁾ nicht zu entscheiden. Denkbar ist jedenfalls, daß unter den Arbeitsbedingungen die Indolenin-1-oxide **12a–c** teilweise weiterphotolysiert werden und in einem Tripletanregungszustand in eine Entoxygenierung ausweichen, weil ihnen eine für triplettangeregte acyclische Nitrone typische *cis-trans*-Isomerisierung¹⁴⁾ aus strukturellen Gründen verwehrt ist. Als Sauerstoffacceptor kommt etwa das Lösungsmittel, jedoch auch ein zweites Molekül **12a–c** im elektronischen Grundzustand in Betracht, wobei in einer zur Hydratation/Oxidation (**12a–c** → **13a–c** → **17a–c**) alternativen Route ebenfalls die Hydroxamsäuren **17a–c** entstehen könnten.

Leider reichern sich im Gegensatz zu früher beschriebenen analogen Fällen^{4, 5c)} die Indolenin-1-oxide **12a–c** während der Photolyse nicht in dünn-schichtchromatographisch erkennbarer Menge an, so daß ihre Isolierung und das gezielte Studium ihrer Reaktionen nicht möglich sind. Deswegen kommt den Cycloadditionen **16a–c** und **18a, b** umso größere Bedeutung zu.

Die Pentacyclen **16a–c** dürften durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition von **11a** bzw. **b** und **c** an **12a** bzw. **b** und **c** entstehen, und die Verbindungen **18a, b** stellen die cyclischen

¹¹⁾ ^{11a)} A. Quereshi und B. Sklarz, J. Chem. Soc. C **1966**, 412. — ^{11b)} J. F. Elsworth und M. Lamchen, ebenda **1966**, 1477.

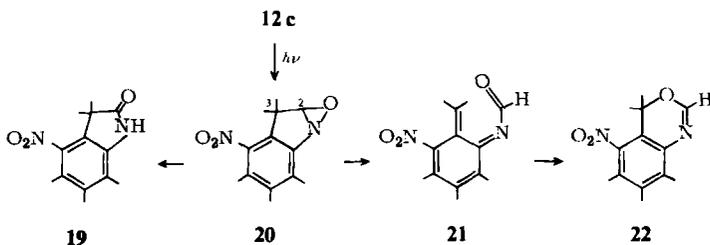
¹²⁾ ^{12a)} P. C. Kummier und O. Buchardt, J. C. S. Chem. Commun. **1968**, 1321. — ^{12b)} F. Bellamy, L. G. R. Barragan und J. Streith, ebenda **1971**, 456, und dort zitierte Literatur.

¹³⁾ Eine Übersicht findet man bei G. G. Spence, E. C. Taylor und O. Buchardt, Chem. Rev. **70**, 231 (1970).

¹⁴⁾ K. Koyano und I. Tanaka, J. Phys. Chem. **69**, 2545 (1965).

Dimeren der Nitrone **12a, b** dar. Entsprechende cyclische Dimere sind von einigen aliphatischen Sechsringnitronen bekannt geworden^{15a)}, und der unsubstituierte Grundkörper, Indolenin-1-oxid, bildet leicht ein Dimeres, dem ebenfalls eine Tetrahydrodioxadiazinkonstitution zugeschrieben wird^{15b)}. Die Konstitutionen von **16a–c** folgen hauptsächlich aus dem Auftreten von zwei Resonanzsignalen für je ein Proton bei τ 4.8 ppm (6a-H) bzw. 5.7–5.8 ppm (12a-H) und der magnetischen Nicht-Äquivalenz einander entsprechender Methylgruppen aus den beiden 3H-Indolkomponenten, während das ¹H-NMR-Spektrum von **18a** insgesamt für eine symmetrische Struktur spricht, und das Singulett bei τ 4.96 ppm (6a-H und 13a-H) entspricht dem der 6a-Protonen in **16a–c**. Ein entsprechendes Dimeres von **12c** konnte nicht gefunden werden, und **18b** erwies sich selbst in hochsiedenden polaren aprotischen Lösungsmitteln als zu schwer löslich für die Aufnahme eines NMR-Spektrums.

Die für Nitrone typische Photoisomerisierung zu Oxaziridinen^{13, 16)} läßt sich nur für **12c** nachweisen. Unter den Photolyseprodukten von **4c** finden sich geringe Mengen des Lactams **19** sowie des 4H-3,1-Benzoxazins **22**. In Analogie zu früher beschriebenen ähnlichen Fällen^{5c, 17)} formulieren wir die Entstehung von **19** und **22** wie folgt: Das photochemisch aus **12c** primär gebildete Oxaziridin **20** zerfällt sofort unter Bruch der N–O-Bindung und weiter entweder unter Wasserstoffwanderung zu **19** oder unter Öffnung der Bindung zwischen C-2 und C-3 zum N-Formylimin **21**, das sofort Ringschluß zu **22** erleidet.



Auch bei dem Versuch, durch Oxidation der Indolenine **11a–c** sowie weiterer 3H-Indole mit *m*-Chlorperbenzoesäure die entsprechenden Oxaziridino[*a*]-3H-indole darzustellen, werden nur deren Folgeprodukte, in der Hauptsache die entsprechenden Lactame erhalten¹⁸⁾.

Die Bildung der 1,4-Dihydro-3H-2,1-benzoxazine **14a, b** zeigt, daß es für die primären Diradikale **7a–c** außer der Cyclisierung zu den Fünfringen **9a–c** grundsätzlich noch einen anderen Weg zur Weiterreaktion geben muß. Es darf angenommen werden, daß **7a, b** über eine Protonenverschiebung oder eine Torsion um die C–NO₂-Bindung im Gleichgewicht mit **8a, b** stehen und letztere zu **10a, b** cyclisieren können^{5a)}. Unter den Bedingungen der Photolyse oder der Aufarbeitung könnten **10a, b** zu **14a, b** entoxygeniert werden.

¹⁵⁾ ^{15a)} J. Thesing und H. Mayer, Chem. Ber. **89**, 2159 (1956); Liebigs Ann. Chem. **609**, 46 (1957). –

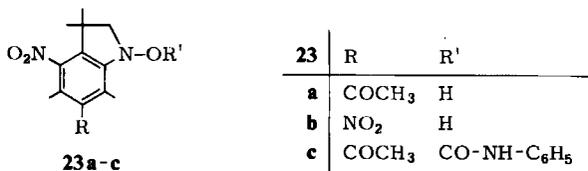
^{15b)} M. Mousseron-Canet und J. P. Boca, Bull. Soc. Chim. France **1967**, 1296.

¹⁶⁾ S. hierzu z. B.: F. Kröhnke, Liebigs Ann. Chem. **604**, 203 (1957), sowie J. S. Splitter und M. Calvin, J. Org. Chem. **23**, 651 (1958); **30**, 3427 (1965).

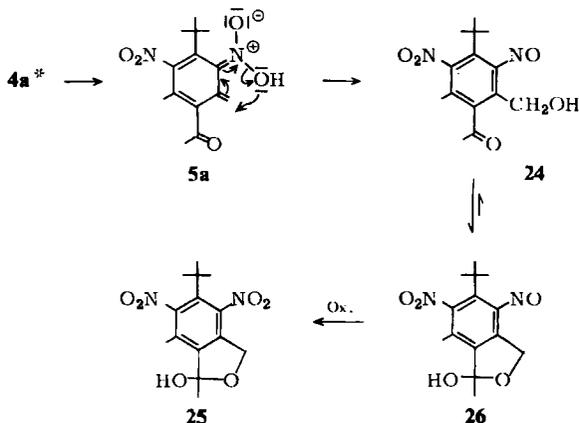
¹⁷⁾ D. Döpp, Tetrahedron Lett. **1972**, 3215.

¹⁸⁾ ^{18a)} D. Döpp und H. Weiler, noch unveröffentlicht. Teil der geplanten Dissertation H. Weiler, Univ. Kaiserslautern. – ^{18b)} D. Döpp und H. Weiler, Tetrahedron Lett. **1974**, 2445.

Für die Konstitution von **14a,b** und gegen die Alternative eines Hydroxylamins **23a,b** sprechen die N–H-Valenzschwingungsbanden, die bei 3349 (**14a**) bzw. 3353 cm^{-1} (**14b**) in stark verdünnter Tetrachlorkohlenstofflösung auftreten und von schwachen Banden bei 3258 (**14a**) bzw. 3260 cm^{-1} (**14b**) begleitet sind. Die beiden letztgenannten Banden sind konzentrationsabhängig und lassen sich auf die langwellig verschobene N–H-Valenzschwingung in dimeren (?) Assoziaten zurückführen. Die Lage der $-\text{CH}_2-$ Resonanzen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit τ 6.34 (**14a**) bzw. 6.31 ppm (**14b**) spricht für eine $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$ -Gruppierung und gegen eine Anordnung der Methylengruppe zwischen zwei Heteroatomen. Mit Phenylisocyanat wurde aus **14a** der gemischte Harnstoff **15** erhalten. In dessen Massenspektren findet sich neben dem Molekülionenpeak bei m/e 397 ein intensiver Fragmentionenpeak bei m/e 278 ($= M^+ - 119$). Dies legt den Schluß nahe, daß Phenylisocyanat (Molekülmasse 119) abgespalten wird und stützt somit die Konstitution **14a,b**. Hätte das Produkt der Umsetzung von Phenylisocyanat mit **14a** die Konstitution **23c**, so sollte bei der elektronenstoßinduzierten Fragmentierung ein Fragmention $M^+ - 137$ (Abspaltung von Anilin und Kohlendioxid) auftreten.



Nur ein einziges der bislang charakterisierten Photoprodukte, nämlich das Dihydroisobenzofuran **25** aus Photolysaten von **4a**, geht nicht aus einem Angriff einer elektronisch angeregten Nitrogruppe auf eine benachbarte *tert*-Butylgruppe hervor. Die Konstitution von **25** folgt aus dem Auftreten eines Singulets für neun Protonen bei τ 8.54 ppm und eines Singulets für die zwei Methylenprotonen bei τ 5.05 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, einer OH-Valenzschwingungsbande bei 3591 cm^{-1} in verdünnter Tetrachlorkohlenstofflösung im IR-Spektrum sowie dem Fehlen eines Molekülionenpeaks im Massenspektrum. Bei m/e 295 wird der Basis-Peak beobachtet, die leichte Abspaltung einer Methylgruppe



überrascht nicht angesichts der in Acetalen besonders erleichterten Abspaltung von Fragmenten vom α -C-Atom¹⁹⁾.

Zur Erklärung des Produkts **25** bieten sich zwei Möglichkeiten an: a) In einer intermolekularen Redoxreaktion wird eine benzyliche Methylgruppe von einer angeregten Nitrogruppe in eine Hydroxymethylgruppe übergeführt, und es tritt sofort der begünstigte Ringschluß zum Fünfringhalbacetal **25** ein, oder b) der Angriff auf eine benzyliche Methylgruppe erfolgt *intramolekular* (**4a*** \rightarrow **5a**).

Der nächste Schritt (**5a** \rightarrow **24**) könnte in einer intramolekularen Übertragung einer OH-Gruppe bestehen²⁰⁾, und im letzten Schritt (**26** \rightarrow **25**) wird in einem noch nicht näher definierten Prozeß die Nitrosogruppe zur Nitrogruppe aufoxydiert.

Belichtung in Methan-[D]ol

Inwieweit die benzylichen Methylgruppen überhaupt an photochemischen Reaktionen, die zu farbigen Produkten führen, beteiligt sind, läßt sich natürlich mit den bisher erbrachten Ergebnissen nicht beantworten. Das intermediäre Auftreten von *aci*-Formen des Typs **5a**–**c** sollte sich bei der Belichtung in Methan-[D]ol an einem Austausch des OH-Protons gegen Deuterium und damit an einem Einbau von Deuterium in das zurückgewonnene Ausgangsmaterial äußern. Dieser erstmalig an *o*-Nitrotoluol beobachtete²¹⁾ H/D-Austausch wird jedoch unterdrückt, wenn die Nitrogruppe durch sterische Hinderung so stark verdrillt wird, daß eine günstige Geometrie für den Übergangszustand der Wasserstoffabstraktion nicht mehr erreicht werden kann²²⁾. So zeigt aus Belichtungsansätzen in Dioxan/Deuteriumoxid (10:1) zurückgewonnenes 1,3,5-Trimethyl-2-nitrobenzol bei 9% Umsatz nur eine Deuterium-Anreicherung von 4% gegenüber 13% Anreicherung in 2-Nitrotoluol unter den gleichen Bedingungen, während bei 1,3,5-Triäthyl-2-nitrobenzol auch bei Belichtung bis zu 38% Umsatz kein Deuteriumeinbau festgestellt werden kann²²⁾. In Übereinstimmung damit zeigt von den Verbindungen **4a**–**c** bei Belichtung in Methan-[D]ol bis zu rund 40% Umsatz nur **4b** einen massenspektroskopisch meßbaren Einbau von Deuterium: Vom zurückgewonnenen **4b** waren $1.4 \pm 0.3\%$ der Moleküle monodeuteriert²³⁾, **4a** und **4c** zeigten unter den gleichen Bedingungen keinen Deuterium-Einbau. Hieraus wird geschlossen, daß Lichtreaktionen, die mit einer intramolekularen Abstraktion benzylicher Wasserstoffatome eingeleitet werden, nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Wenn es auch nicht gelungen ist, die Bildung weiterer, in ihrer Menge jedoch unbedeutender Nebenprodukte abzuklären, so vermitteln doch die vorliegenden Ergebnisse einen Eindruck von den recht komplexen Prozessen bei der Vergilbung der technischen Nitroverbindungen **4a**–**c**.

¹⁹⁾ Siehe die Diskussion dieses Sachverhaltes z. B. bei: H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, S. 258, Holden Day Inc., San Francisco 1967.

²⁰⁾ P. de Mayo und S. Reid, *Quart. Rev.* **16**, 393 (1961).

²¹⁾ H. A. Morrison und B. Migdalof, *J. Org. Chem.* **30**, 3996 (1965).

²²⁾ Y. Kitaura und T. Matsuura, *Tetrahedron* **27**, 1583 (1971).

²³⁾ Die Anlage und die Auswertung der massenspektrometrischen Analysen erfolgte nach K. Biemann, *Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications*, McGraw Hill, New York 1962. Die dort genannten Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der verwendeten Methode gelten für diese Untersuchung.

Herrn Dr. U. I. Záhorszky und Herrn U. Tanger, Karlsruhe, danken wir für einige Massenspektren und die massenspektroskopischen Deuteriumgehaltsbestimmungen. Wir danken ferner der *Haarmann & Reimer GmbH*, Holzminden, für Proben von **4a** und **b** sowie der *Givaudan-Corporation*, Clifton, N.J., USA, für eine Probe von **4c**. Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *BASF Aktiengesellschaft* unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Schmp. wurden unter dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt. Elektronenspektren: Cary 14 und Zeiss DMR 10. IR-Spektren: Beckman IR-20 A und Perkin-Elmer 421, letzteres auch für Messungen in verd. CCl_4 -Lösung. Intensive Banden kursiv, schwache Banden in Klammern. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 60 A und NV 14 mit Tetramethylsilan, τ 10.0 als innerem Standard. Massenspektren: Varian MAT CH 5 (auch für D-Bestimmungen) und MAT 311 (Wiedergabe nur auszugsweise).

Chromatographie: Zur Säulenchromatographie wurde in Wasser suspendiertes und anschließend an der Luft bei Raumtemp. getrocknetes Kieselgel von 0.2–0.5 mm Korndurchmesser in 4.5 cm dicken Säulen verwendet. Falls keine Elutionsvolumina angegeben sind, wurde bis zur Rückstandsfreiheit des Eluats mit dem angegebenen Fließmittel ausgewaschen. Zur Plattenchromatographie wurden Glasplatten 48 cm \times 20 cm mit einer luftgetrockneten 1 mm dicken Schicht von Kieselgel Merck PF₂₅₄ verwendet. Die durch Fluoreszenzlöschung erkannten Zonen wurden nach dem Ausschaben mit Aceton eluiert.

An *Ausgangsmaterialien* standen zur Verfügung: **4a** (Haarmann & Reimer), Schmp. 137°C (aus Äthanol), **4b** (Haarmann & Reimer), Schmp. 112–113°C (aus Äthanol), **4c** (Givaudan), Schmp. 138°C (aus Äthanol).

Belichtungen: Proben von jeweils 10–15 g der fein pulverisierten Nitroverbindung wurden auf ein 30 cm \times 50 cm großes Blech aufgestäubt und aus 40 cm Höhe achtmal je 30 min mit zwei Osram-Vitalux-Bräunungslampen (300 W, $\lambda \geq 280$ nm) bestrahlt. Nach jeder Bestrahlungsperiode wurde das sich bald gelbbraun färbende Kristallpulver neu verrieben. Der mechanische Gewichtsverlust betrug maximal 10% und ist bei der Berechnung der Ausbeuten (bezogen auf das umgesetzte Ausgangsmaterial) berücksichtigt.

Photolyse von kristallinem **4a** (Keton-Moschus)

Ansatz A:

Man belichtete 30.00 g (102 mmol) **4a** und erhielt 29.04 g Rohphotolysat, welches an einer 20 cm hohen Kieselgelsäule (mit Benzol gepackt) chromatographiert wurde. Mit Benzol eluierte man 27.23 g **4a**, Umsatz also 2.77 g (9.42 mmol, 9.2%). Mit Äthylacetat, dem steigende Mengen (bis 30%) Äthanol zugesetzt wurden, eluierte man 2.03 g Photolyseprodukte. Diese trennte man an 5 Platten, wobei dreimal mit Benzol und einmal mit Benzol/Äthylacetat (15:1) entwickelt wurde. Man erhielt sieben Zonen, die schnellstlaufende enthielt 9 mg **4a**.

*3,10-Diacetyl-2,4,7,9,11,14-octamethyl-1,8-dinitro-6 α ,7,13 α ,14-tetrahydro-[1,4,2,5]dioxadiazino[2,3-*a*]:5,6-*a'*]diindol (**18a**):* Die zweite Zone gab 54 mg (2%) blaßgelber Kristalle, die nach Kristallisation aus Chloroform/Hexan bei 241°C unter Zers. schmolzen.

IR (KBr): (3001, 2982, 2950, 2890), 1707 (C=O), (1610), 1530 (NO₂), 1470, 1420, 1380, 1362 (NO₂), (1350), 1346, (1280), 1257, (1210, 1171), 1110, (1071, 1020, 987, 975, 960), 940, 830, 785, 716 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 4.96 (s, O–CH–N), 7.50 (s, COCH₃), 7.71 (s, CH₃), 7.90 (s, CH₃), 8.66 (s, (CH₃)₂C). — MS (70 eV): *m/e* 552 (21%, M⁺), 535 (3), 292 (14), 260 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_8$ (552.6) Ber. C 60.86 H 5.84 N 10.14 Gef. C 60.68 H 5.86 N 10.18

Die nächsten vier Zonen wurden zur Feinreinigung an je einer Platte mit Benzol/Äthylacetat (15:1) rechromatographiert. Man erhielt nach fallender Laufgeschwindigkeit geordnet:

3,10-Diacetyl-2,4,7,9,11,13,13-octamethyl-1,8-dinitro-6 a,7,12 a,13-tetrahydro-[1,2,4]oxadiazolo-[2,3-a:4,5-a']diindol (16 a): Aus Benzol/Hexan 134 mg (5%) vom Schmp. 187°C. Zur Analyse wurde bei 90°C und 10⁻² Torr getrocknet.

IR (KBr): 2990, 2940, 1710 (C=O), 1604, 1540 (NO₂), 1465, 1416, 1400, 1372, 1360, 1275, 1251, (1200), 1175, (1165), 1116, 1088, (1060, 1035, 1011, 996, 988, 961, 950), 920, (906, 895), 860, 834, 821, 792, (779), 735, 718, 701, 680 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ 4.81 (s, O—CH—N), 5.76 (s, N—CH—N), 7.50 (s, CH₃), 7.54 (s, CH₃), 7.69 (s, 6H), 7.86 (s, CH₃), 7.92 (s, CH₃), 8.44 (zwei s, 2CH₃), 8.68 (C(CH₃)₂). — MS (70 eV): *m/e* 536 (5%, M⁺), 260 (56), 259 (42), 245 (89), 243 (43), 43 (100).

C₂₈H₃₂N₄O₇ (536.6) Ber. C 62.67 H 6.01 N 10.44 Gef. C 62.47 H 5.97 N 10.39

5-tert-Butyl-1,7-dimethyl-4,6-dinitro-1,3-dihydroisobenzofuran-1-ol (25): Aus Hexan kristallisiert 78 mg (3%) vom Schmp. 171.5–172°C. Zur Analyse wurde bei 10⁻² Torr sublimiert.

IR (KBr): 3335 (breit, OH), (2985, 2925, 2870, 1700, 1625), 1535 (NO₂), (1505), 1470, 1405, 1360 (NO₂), 1337, (1268, 1235, 1205), 1145, 1115, 1055, 1035, (965, 925), 893, (870, 810, 796), 717, (690), 670, (645) cm⁻¹. (10⁻³ M in CCl₄): 3591 cm⁻¹ (OH). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ 5.05 (s, CH₂), 6.78 (breit, OH), 7.65 (s, CH₃), 8.22 (s, CH₃), 8.54 (s, C(CH₃)₃). — MS (70 eV): *m/e* 295 (100%) (M - 15)⁺. Das Molekülion bei *m/e* 310 wird nicht gefunden.

C₁₄H₁₈N₂O₆ (310.3) Ber. C 54.19 H 5.85 N 9.03 Gef. C 54.32 H 5.89 N 8.96

7-Acetyl-4,4,6,8-tetramethyl-5-nitro-1,4-dihydro-3H-2,1-benzoxazin (14 a): Aus Cyclohexan/Hexan erhielt man 102 mg (4%) gelbe Kristalle vom Schmp. 150°C.

IR (KBr): 3330 (NH), (3280, 3225, 3000), 2970, 2915, (2870), 1702 (C=O), 1525 (NO₂), (1470), 1460, 1442, 1390, 1370, 1351, (1310), 1287, (1260, 1210), 1162, 1080, (1020), 918, 811, 775, 720, 700, 630 cm⁻¹. (10⁻³ M in CCl₄): 3349 (NH), (3258) cm⁻¹. — UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ε) 295 (3.24), 245 nm (sh, 3.91), Endabsorption. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ 3.22 (breit, NH), 6.34 (s, —CH₂—O—), 7.55 (s, COCH₃), 7.98 (s, CH₃), 8.03 (s, CH₃), 8.70 (s, (CH₃)₂). — MS (70 eV): *m/e* 278 (100%, M⁺), 263 (5.7), 261 (4), 260 (4), 250 (13), 249 (20).

C₁₄H₁₈N₂O₄ (278.3) Ber. C 60.42 H 6.52 N 10.07 Gef. C 60.31 H 6.56 N 10.22

6-Acetyl-3,3,5,7-tetramethyl-4-nitro-3H-indol (11 a): Aus Cyclohexan fielen 73 mg (3%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 62°C.

IR (KBr): 2980, 2940, (2880), 1708 (C=O), 1570, 1530 (NO₂), 1465, 1420, 1379, 1360 (NO₂), 1315, (1275), 1254, 1151, (1049, 995, 965), 940, 900, 831, 764, (745, 702) cm⁻¹. — UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ε) = 215 (4.37), 255 (3.91), 300 (sh), 320 nm (sh). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ 2.02 (s, —CH=N—), 7.48 (zwei eng beieinanderliegende s, CH₃ + COCH₃), 7.78 (s, CH₃), 8.62 (s, (CH₃)₂C). — MS (70 eV): *m/e* 260 (52%, M⁺), 245 (100), 243 (52).

C₁₄H₁₆N₂O₃ (260.3) Ber. C 64.60 H 6.20 N 10.76 Gef. C 64.78 H 6.21 N 10.82

6-Acetyl-1-hydroxy-3,3,5,7-tetramethyl-4-nitro-2-indolinon (17 a): Das Material der am langsamsten wandernden siebenten Zone wurde an zwei Platten mit Benzol/Äthylacetat (1:1) einmal entwickelt. Man eluierte die intensivste Zone mit Aceton, löste den Eindampfdruckstand in verd. Natronlauge, erwärmte mit Aktivkohle und fällte beim Ansäuern 1016 mg (37%) vom Schmp. 239°C (Zers.). Zur Analyse wurde aus Methanol/Wasser umkristallisiert und bei 150°C und 10⁻² Torr getrocknet.

IR (KBr): 3120 (sehr breit, OH), 2990, 2950, (2890), 1717 (CH₃C=O), 1704 (C=O), 1620, 1534 (NO₂), 1469 (breit), 1425, 1395, (1379), 1362 (NO₂), (1350, 1331), 1271, 1211, 1100, (1070), 1036, (970, 950), 900, 858, 802, 752, 733, 685 cm⁻¹. — UV (CH₃OH): λ_{max} (log ε) = 210 (4.41), 260 (4.07),

340 nm (sh, 3.02). (0.1 N NaOH): ≥ 240 nm Endabsorption, $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 289$ nm (4.04), langer Schwanz ins sichtbare Spektralgebiet: $\lambda(\log \epsilon) = 400$ (2.63), 450 nm (2.18). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau - 0.4$ (sehr breit, OH), 7.44 (s, CH_3), 7.49 (s, COCH_3), 7.88 (s, CH_3), 8.63 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). – MS (70 eV): m/e 292 (56%), 287 (19), 286 (8), 285 (9), 43 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$ (292.3) Ber. C 57.53 H 5.52 N 9.59 Gef. C 57.39 H 5.41 N 9.66

Ansatz B

20.00 g (68 mmol) **4a** ergaben bei der Aufarbeitung wie vorher beschrieben 18.25 g (91%, Umsatz also 9%) **4a** zurück und entsprechend 52 mg (3%) **18a**, 80 mg (5%) **16a**, 60 mg (3%) **25**, 112 mg (7%) **14a**, 96 mg (6.2%) **11a** und 728 mg (42%) **17a**.

7-Acetyl-1-(phenylcarbamoyl)-4,4,6,8-tetramethyl-5-nitro-1,4-dihydro-3-H-2,1-benzoxazin (15a): Eine Lösung von 45 mg (0.16 mmol) **14a** in 0.5 ml Benzol versetzte man mit 120 mg (1.0 mmol, sechsfacher Überschuß) Phenylisocyanat in 0.5 ml Benzol und kochte die Mischung 2 min, engte stark i. Vak. ein und trennte den Eindampfrückstand an einer Platte mit Benzol/Äthylacetat (5:1). (Mit dem Entwickeln wurde erst eine Stunde nach dem Auftragen begonnen, um das überschüssige Phenylisocyanat vor der Chromatographie zu zerstören.) Man erhielt aus der am schnellsten laufenden, intensiven Zone 40 mg Kristalle, die aus Hexan 32 mg (50%) farblose Kristalle vom Schmp. 205–207°C gaben.

IR (KBr): 3400, 3288 (NH), (3002), 2975, 2936 (2879), 1710 ($(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O}$), 1691 ($(\text{HN})\text{C}=\text{O}$), 1602, 1530 (NO_2), 1474, 1448, 1405, 1375 (NO_2), 1356, 1321, (1309), 1290, 1236, (1191), 1179, 1170, (1013), 990, (930), 885, (861), 811, 755, 698 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ 2.08 (breit, NH), 2.70 (mc, C_6H_5), 6.11 (verbreitertes s, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 7.53 (s, COCH_3), 7.85 (s, CH_3), 7.94 (s, CH_3), 8.64 (verbreitertes s, $(\text{CH}_3)_2$). – MS (70 eV): m/e 397 (2%, M^+), 278 (100), 263 (4), 260 (6), 249 (14, 278 – 29, $\text{m}^* = 223$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5$ (397.4) Ber. C 63.46 H 5.83 N 10.58 Gef. C 63.43 H 5.76 N 10.68

Photolyse von kristallinem **4b** (Xylol-Moschus)

Man belichtete 47.5 g (160 mmol) fein pulverisiertes **4b**, nahm das Rohphotolyolat in 100 ml warmem Benzol auf, ließ kurze Zeit stehen, filtrierte vom Ungelösten ab und wusch den Niederschlag mit 20 ml Benzol.

2,4,7,9,11,14,14-Octamethyl-1,3,8,10-tetranitro-6a,7,13a,14-tetrahydro-[1,4,2,5]dioxadiazolo[2,3-a:5,6-a']diindol (18b): Umkristallisation des schwerlöslichen Niederschlages aus Dimethylformamid gab 70 mg (3%) blaßgelber Stäbchen vom Schmp. 274°C (Zers.).

IR (KBr): 2990, 2956, (2896), 1614, 1535 (NO_2), 1470, 1390, (1380), 1370 (NO_2), 1344, 1280, 1231, 1198, 1116, (1080), 1065, 1030, 1012, 984), 968, 939, 918, 872, 852, (812), 800, 775, 752, 696, 672, 640 cm^{-1} . – MS (25 eV, 230°C): m/e 558 (10%, M^+), 295 (90), 282 (12), 279 (100), 267 (13), 263 (98), 262 (70). – Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nicht erhältlich.

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{10}$ (558.5) Ber. C 51.61 H 4.69 N 15.05 Gef. C 51.49 H 4.58 N 15.09

Das Filtrat gab bei der Chromatographie über eine 30 cm hohe Kieselgelsäule mit Benzol 44.67 g (94%) **4b** zurück. Mit Äthylacetat/Äthanol (5:1) eluierte man 2.67 g Photolyseprodukte, die an 8 Platten je einmal mit Benzol und dann mit Benzol/Äthylacetat (5:1) chromatographiert wurden. Nach abnehmender Laufgeschwindigkeit geordnet erhielt man aus der ersten Zone 14 mg **4b** und aus der zweiten Zone 8 mg **18b**.

2,4,7,9,11,13,13-Octamethyl-1,3,8,10-tetranitro-6a,7,12a,13-tetrahydro-[1,2,4]oxadiazolo[2,3-a:4,5-a']diindol (16b): Das Material der Zone 3 (76 mg) kristallisierte man aus Benzol/Hexan und erhielt 76 mg (3%), die zwischen 235 und 240°C unter Zers. schmolzen.

IR (KBr): 2968, 2948, (2896), 1613, 1530 (NO₂), 1470, (1435, 1380), 1368 (NO₂), (1335), 1280, (1240), 1220, (1208), 1115, 1100, (1040, 1016, 960), 940, (921, 904), 875, 865, 851, 828, 800, 792, (680, 663), 670 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ 4.82 (s, O—CH—N), 5.72 (N—CH—N), 7.65 (6H), 7.83, 7.87, 8.40, 8.45, 8.63, 8.66, (6 s für je 1 CH₃). — MS (70 eV): *m/e* 542 (3.5%, M⁺), 280 (13), 279 (13), 263 (17), 262 (17), 43 (100).

C₂₄H₂₆N₆O₉ (542.5) Ber. C 53.13 H 4.83 N 15.49 Gef. C 53.35 H 4.82 N 15.28

Aus der vierten Zone erhielt man 22 mg amorphen Rückstand (verworfen) und aus der fünften Zone 6 mg Kristalle (verworfen).

4,4,6,8-Tetramethyl-5,7-dinitro-1,4-dihydro-3H-2,1-benzoxazin (14b): Das Eluat der sechsten Zone gab 97 mg Rückstand, nach Kristallisation aus Benzol/Hexan 70 mg (3%) vom Schmp. 121°C.

IR (KBr): (3392), 3264 (NH), 2980, 2918, 2870, 1610, 1530 (NO₂), 1470, (1450, 1436, 1410), 1372 (NO₂), 1296, 1193, 1095, 1050, 1040, 968, 930, 925, 874, 818, (790), 774, 740, 705, 660, 645, 625 cm⁻¹. (10⁻³ M in CCl₄): 3353 (NH), (3260) cm⁻¹. — UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ε) 244 (4.02), 300 nm (sh). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ 3.30 (sehr breit, NH), 6.31 (s, —CH₂—O—), 7.93 (s, CH₃), 7.98 (s, CH₃), 8.68 (s, (CH₃)₂C). — MS (70 eV): *m/e* 281 (100%, M⁺), 252 (84).

C₁₂H₁₅N₃O₅ (281.3) Ber. C 51.24 H 5.38 N 14.94 Gef. C 51.03 H 5.37 N 15.11

Jede der folgenden Zonen gab mit methanol. Eisen(III)-chloridlösung eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung. Daher wurden die vereinigten Eluate in Äther aufgenommen und solange mit verd. Natronlauge extrahiert, bis eine Probe der Ätherphase nur noch schwache Blaufärbung mit methanol. Eisen(III)-chlorid zeigte.

3,3,5,7-Tetramethyl-4,6-dinitro-3H-indol (11b): Den Eindampfrückstand der Ätherphase chromatographierte man an zwei Platten mit Benzol/Äthylacetat (5:1) und isolierte aus der intensiveren Zone nach Kristallisation aus Cyclohexan 171 mg (7%) vom Schmp. 144°C.

IR (KBr): 2984, 2940, (2880), 1570, 1530 (NO₂), 1460, (1425), 1365 (NO₂), 1330, 1315, (1280, 1220, 1191, 1135, 1069, 1051, 991), 941, 900, 853, 820, 790, 730, 661 cm⁻¹. — UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ε) 212 (4.47), 248 (4.02), 310 nm (sh). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ 1.88 (s, —CH=N—), 7.41 (s, CH₃), 7.69 (s, CH₃), 8.55 (s, (CH₃)₂C). — MS (70 eV): *m/e* 263 (97%, M⁺), 246 (100), 229 (94).

C₁₂H₁₃N₃O₄ (263.2) Ber. C 54.75 H 4.98 N 15.96 Gef. C 54.80 H 4.90 N 15.99

1-Hydroxy-3,3,5,7-tetramethyl-4,6-dinitro-2-indolinon (17b): Die vereinigten Alkaliauszüge engte man auf 20 ml ein, behandelte mit Aktivkohle und ließ das Filtrat in überschüssige 20proz. Schwefelsäure einlaufen. Die Fällung kristallisierte man aus Methanol und erhielt 854 mg (30%) vom Schmp. 265°C (Zers., Block auf 260°C vorgeheizt).

IR (KBr): 3140 (sehr breit, OH), (2990, 2940, 2900), 1714 (C=O), (1620), 1608, 1540 (NO₂), 1480, (1435), 1395, 1375 (NO₂), 1332, 1262, 1210, (1190), 1121, (1068), 1030, 908, 860, 840, 800, 768, 749 cm⁻¹. — UV (Methanol): λ_{max} (log ε) = 204 (4.48), 258 nm (4.09). Langer Schwanz, bei 360 nm: log ε = 2.94. (0.1 N NaOH): λ_{max} (log ε) 215 (4.27), 294 nm (4.02). Langer Schwanz, bei 450 nm: log ε = 2.33. — ¹H-NMR (CDCl₃/[D₆]DMSO 4:1): τ -0.95 (breit, NOH), 7.52 (s, CH₃), 7.89 (s, CH₃), 8.60 (s, (CH₃)₂). — MS (70 eV): *m/e* 295 (55%, M⁺), 279 (22), 278 (29), 262 (24), 261 (11), 43 (100).

C₁₂H₁₃N₃O₆ (295.2) Ber. C 48.81 H 4.44 N 14.23 Gef. C 48.80 H 4.49 N 14.30

Belichtung von kristallinem 4c (Tibeten-Moschus)

Man belichtete 30.00 g (112.8 mmol) fein pulverisiertes 4c in zwei Portionen und erhielt 29.09 g Rohphotolysat. Man chromatographierte über eine 25 cm hohe Kieselgelsäule und erhielt mit 800 ml Benzol als Eluens (Zone a) 26.82 g (89%, also 11% Umsatz) 4c zurück. Mit weiteren 1200 ml

Benzol (Zone b) eluierte man 470 ml gelben Rückstand, mit Äthylacetat/Äthanol (5 : 1) 1052 mg (Zone c), mit reinem Äthanol schließlich 536 mg (Zone d).

Das Material der Zone b chromatographierte man an zwei Platten mit Benzol und erhielt in drei Zonen nach fallender Laufgeschwindigkeit geordnet:

2,3,4,7,9,10,11,13,13-Decamethyl-1,8-dinitro-6a,7,12a,13-tetrahydro-[1,2,4]oxadiazolo[2,3-a:4,5-a']diiindol (16c): Aus Benzol/Hexan fielen 67 mg (3%) farblose Kristalle vom Schmp. 180 bis 182°C (Zers.).

IR (KBr): 2972, 2940, (2880), 1610, 1530 (NO₂), (1480), 1465, 1419, 1373 (NO₂), 1280, 1240, 1124, 1103, 1030, (1010, 961), 930, (915, 895), 868, 841, 802, 735, 720, 690 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ 4.85 (s, —N—CH—O—), 5.83 (s, —N—CH—N—), 7.64 (breites s, 6H), 7.75, 7.80, 7.84, 7.88 (Serie von vier s je ein CH₃), 8.42 (s, (CH₃)₂C), 8.72 (s, (CH₃)₂C). — MS (70 eV): *m/e* 480 (6%, M⁺), 261 (6), 249 (22), 248 (22), 234 (22), 233 (80), 219 (44), 214 (100).

C₂₆H₃₂N₄O₅ (480.5) Ber. C 64.98 H 6.71 N 11.66 Gef. C 64.88 H 6.69 N 11.56

4,4,6,7,8-Pentamethyl-5-nitro-4H-3,1-benzoxazin (22): Von 115 mg Rückstand kristallisierten aus Hexan 79 mg (4%) gelbe Kristalle vom Schmp. 100°C.

IR (KBr): (3068), 3018, 2992, 2940, (2890), 1634 (C=N), 1600, 1530 (NO₂), 1464, 1445, (1425), 1391, 1373 (NO₂), 1316, (1254, 1217), 1201, 1180, 1130, 1070, 949, 901, 860, 844, 790, 731, (696, 634) cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): τ 2.82 (=CH—), 7.59 (s, CH₃), 7.76 (s, CH₃), 7.88 (s, CH₃), 8.37 (s, (CH₃)₂C). — UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ε) = 220 (4.38), 267 (3.79), 216 (sh), 228 (sh), 345 nm (sh). — MS (70 eV): *m/e* 248 (35%, M⁺), 233 (100, (M - 15)⁺).

C₁₃H₁₆N₂O₃ (248.3) Ber. C 62.89 H 6.50 N 11.28 Gef. C 62.75 H 6.33 N 11.16

3,3,5,6,7-Pentamethyl-4-nitro-3H-indol (11c): Der Eindampfrückstand des Eluats der dritten Zone gab bei der Kristallisation aus Methanol/Wasser 98 mg (5%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 168°C.

IR (KBr): 2980, 2940, 2880, (1800, 1618), 1569, 1526 (NO₂), 1465, 1375, (1330), 1312, (1280), 1230, (1207, 1135), 1070, 1000, (987), 934, 905, 899, 849, 788 cm⁻¹. — UV (Cyclohexan): λ_{max} (log ε) 216 (4.48), 262 (3.87), 325 (2.79), 221 (sh), 227 nm (sh). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ 2.08 (s, —CH=N—), 7.42 (s, CH₃), 7.72 (s, CH₃), 7.77 (s, CH₃), 8.62 (s, (CH₃)₂C). — MS (70 eV): *m/e* 232 (75%, M⁺), 225 (100).

C₁₃H₁₆N₂O₂ (232.3) Ber. C 67.22 H 6.94 N 12.06 Gef. C 67.48 H 6.95 N 12.16

Das Material der säulenchromatographisch erhaltenen Zonen c und d gab bei der Chromatographie an insgesamt vier Platten (Auftrag 400 mg Rohmaterial pro Platte) mit Benzol/Äthylacetat (5 : 1) neben schwachen und schnell laufenden zwei langsam wandernde Zonen. Aus der vorderen isolierte man 47 mg (2%) Kristalle, die nach Umkristallisation aus Benzol/Hexan bei 274°C und nach Sublimation bei 0.2 Torr und 160°C bei 277°C schmolzen und bei denen es sich um *3,3,5,6,7-Pentamethyl-4-nitro-2-indolinon* (19c) handelt.

IR (KBr): 3180 (breit, NH), 1712 (C=O), 1634 und 1536 cm⁻¹ (NO₂). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ -0.55 (breit, NH), 7.73, 7.75, 7.85 (drei s für je eine benzyliche CH₃-Gruppe), 8.58 (s, (CH₃)₂C). — MS (70 eV): *m/e* 248 (100%, M⁺). Schmp., IR, ¹H-NMR- und Massenspektrum stimmen mit denen einer authentischen Probe^{18a)} überein.

1-Hydroxy-3,3,5,6,7-pentamethyl-4-nitro-2-indolinon (17c): Aus der hinteren, intensiven Zone isolierte man 621 mg dunklen Lack, der mit verd. Kalilauge behandelt wurde. Den alkalischen Auszug behandelte man in der Hitze mit Aktivkohle und fällte aus dem Filtrat beim Ansäuern 383 mg (18%), die zwischen 210 und 215°C unter Zers. schmolzen. Kristallisation aus Eisessig gab 346 mg (16%) vom Schmp. 219°C (Zers., Block vorgeheizt auf 200°C).

IR (KBr): 3600—2500 (OH, sehr breit), 2980, 2940, 2800, 1692 (C=O), 1621, 1540, 1530 (NO₂), 1461, (1415), 1390, 1368, (1330, 1278), 1266, (1210), 1156, 1050, (1010, 985), 906, 850, 810, 780 (breit),

744, (680) cm^{-1} . — UV (Methanol): λ_{max} (log ϵ) 213 (4.26), 258 (3.74), 338 (2.82), 287 nm (sh). (0.1 N NaOH): λ_{max} (log ϵ): 219 (4.34), 283.5 (4.06), 370 nm (sh, 2.73). Langer Schwanz ins sichtbare Gebiet: λ (log ϵ) 400 (2.48), 450 nm (2.06). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ -0.5 (NOH), 7.35 (s, CH_3), 7.72 (s, CH_3), 7.84 (s, CH_3), 8.64 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). — MS (70 eV): m/e 264 (100%, M^+), 249 (6), 248 (14), 247 (33). (21 eV, 35°C): 264 (100%, M^+), 249 (4.7), 248 (11), 247 (15).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (264.3) Ber. C 59.08 H 6.10 N 10.60
Gef. C 58.97, 59.28 H 6.20, 6.16 N 10.96, 10.73

Belichtungen in Methan-[D]ol: In je 10.0 ml Monodeuteriomethanol (Merck) löste man unter gelindem Erwärmen die unter a–c) angegebenen Mengen und hielt ein Aliquot (A) von 1/5 der Lösung in einem verschlossenen Röhrchen 6 h auf 65°C. Die restlichen 8 ml (B) belichtete man jeweils 6 h in verschlossenen Teströhrchen mit dem duranglasgefilterten Licht eines Hg-Dampf-Hochdruckbrenners wie früher beschrieben^{5c)}. Lösung A wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand sublimiert. Der Eindampfrückstand der Lösung B wurde an jeweils einer Platte mit Benzol chromatographiert, das Ausgangsmaterial isoliert und sublimiert (100°C, 0.2 Torr). Von den sublimierten Proben wurde ebenso wie von nicht mit Methan-[D]ol in Berührung gekommenem Vergleichsmaterial die Umgebung des Molekülions bei 15 eV mehrfach langsam registriert und durch Ablesen der Peak-Höhen das Verhältnis: [Intensität des M^+ -Ionen-Peaks]/[Intensität des $(\text{M} + 1)^+$ -Ionen-Peaks] bestimmt. Aus dem Verhältnis: [Intensität des M^+ -Ionen-Peaks]/[korrigierte Intensität des $(\text{M} + 1)^+$ -Ionen-Peaks] wurde der prozentuale Gehalt an monodeutერიertem Isotopisomeren bestimmt. Im folgenden sind nacheinander die Einwaagen, die Auswaagen an chromatographisch aus Aliquot B zurückgewonnenem Ausgangsmaterial, der Umsatz, das Intensitätsverhältnis $[\text{M}]/[\text{M} + 1]$ für die unmarkierte Vergleichsprobe, für das mit Methan-[D]ol erwärmte Material (A) und das in Methan-[D]ol belichtete Material (B) angegeben (ggf. in Klammern die Angabe des Gehalts an monodeutერიertem Isotopisomeren).

- 102 mg (0.35 mmol) **4a**; 48 mg; 40%; 6.16; A: 3.94 (8.4% \pm 0.3 D_1); B: 6.18 (kein D-Einbau).
- 100 mg (0.34 mmol) **4b**; 46 mg; 42%; 7.03; A: 6.97 (\leq 0.2% D_1); B: 6.41 (1.4 \pm 0.4% D_1).
- 111 mg (0.42 mmol) **4c**; 55 mg; 38%; 6.67; A: 6.67; B: 6.68 (kein D-Einbau).

[142/75]