

34. Zur Photochemie von 1,2-Benzisoxazolen in stark saurer Lösung

von Thomas Doppler¹⁾ und Hans Schmid†²⁾

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

und Hans-Jürgen Hansen³⁾

Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg, Pérolles, CH-1705 Fribourg

(4.X.78)

On the Photochemistry of 1,2-Benzisoxazoles in Strongly Acidic Solution

Summary

The 1,2-benzisoxazoles **1a**, **1b** and **1d** when dissolved in 96% sulfuric acid and irradiated through a quartz filter with a mercury high-pressure lamp yield, after work-up, mixtures of 2,5- and 2,3-dihydroxy-acylbenzenes (**2** and **3**, respectively; cf. Schemes 1 and 3 and Table 1). Irradiation of 3,5-dimethyl-1,2-benzisoxazole (**1c**) in 96% sulfuric acid leads to the formation of 2,3-dihydroxy-5-methyl-acetophenone (**3c**) in only 6% yield (cf. Table 1). It is assumed that the 1,2-benzisoxazolium ions react in the excited singlet state by heterolytic cleavage of the *N, O*-bond to yield the corresponding aryl oxenium ions **7** in the singlet ground state (see Scheme 5). Reaction of **7** with HSO_4^\ominus ions, present in 96% sulfuric acid, yields, after hydrolysis, the dihydroxy compounds **2** and **3**. Photolysis of 3-methyl-1,2-benzisoxazole (**1b**) in diluted sulfuric acid (0,5 to 9 M) in methanol or water leads only to the formation of 2-amino-phenol (**6**; see Scheme 3), presumable *via* photo-isomerization of **1b** to 2-methylbenzoxazole (**5b**) which then is hydrolyzed to give **6**.

1. Einleitung. – Aryloxenium-Ionen und ihre Reaktionen sind noch nicht sehr eingehend untersucht worden. Sie spielen als reaktive Zwischenprodukte sicher eine Rolle bei der *Thiele-Winter-Reaktion* (vgl. [2]) und könnten auch bei der elektrochemischen Oxydation von Phenolen auftreten (vgl. [3] [4] und dort zitierte Literatur). Aryloxenium-Ionen sind auch interessant als mögliche Zwischenstufen bei biosynthese-ähnlichen oxydativen oder auch bei elektrochemischen Kupplungsreaktionen von Phenolen (vgl. Beispiele in [5–8] bzw. [9]). Auch die Thermolyse von 1-(*p*-Nitrophenoxy)-pyridinium-tetrafluoroborat scheint über *p*-Nitrophenyloxenium-Ionen zu verlaufen [10].

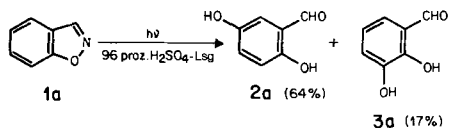
¹⁾ Teil der Dissertation von Th. D., Universität Zürich 1974; gegenwärtige Adresse: Kantonsschule Baden, Abteilung Chemie, Seminarstrasse 3, CH-5400 Baden.

²⁾ Gilt als 60. Mitteilung über Photoreaktionen; 59. Mitt. siehe [1].

³⁾ Autor für Korrespondenz.

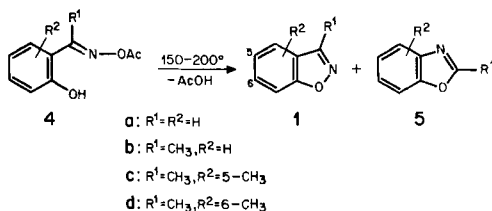
Es erschien deshalb interessant, unsere Untersuchungen über die Photolyse protonierter 1*H*- und 2*H*-Indazole [11] und 2,1-Benzisoxazole (Anthranile) [12], bei welchen Phenylnitrenium-Ionen im Singulett-Grundzustand entstehen, durch Photolysen von 1,2-Benzisoxazolen in stark saurer Lösung zu ergänzen⁴⁾, da hierbei in Analogie zu den erstgenannten Photolysen mit dem Auftreten von Aryloxonium-Ionen gerechnet werden konnte. In einer vorläufigen Mitteilung [16] hatten wir schon berichtet, dass z. B. bei der Photolyse von 1,2-Benzisoxazol (**1a**) in 96proz. Schwefelsäure 2,5- und 2,3-Dihydroxy-benzaldehyd (**2a** und **3a**) in guten Ausbeuten erhalten werden (*Schema 1*).

Schema 1



Die vorliegende Mitteilung enthält die vollständige Beschreibung unserer früher ausgeführten Versuche.

Die untersuchten 1,2-Benzisoxazole **1a–d** wurden nach *Lindemann et al.* [17] [18] durch Thermolyse der entsprechenden Oximacetate **4** gewonnen (*Schema 2*). Dabei entstanden die 3-substituierten 1,2-Benzisoxazole **1b–d** in Ausbeuten von 45–85% und daneben die 2-substituierten Benzoxazole **5b–d** in Ausbeuten von 5–50%. Bei der Thermolyse von **4a** bildete sich Salicylonitril als Nebenprodukt. Die Benzoxazole **5** wurden durch kurzes Kochen mit 9*N* H₂SO₄ zu den entsprechenden 2-Aminophenolen hydrolysiert (vgl. [17] [19] [20]), welche sich leicht von den 1,2-Benzisoxazolen **1** durch Ausschütteln mit 2*N* NaOH abtrennen liessen.

Schema 2^{a)}

^{a)} Bei **4d** R² = 4-CH₃.

2. Photolyse der 1,2-Benzisoxazole in Schwefelsäure. – 1,2-Benzisoxazole **1** sind recht schwache Basen. Die konjugierte Säure von 3,5-Dimethyl-1,2-benzisoxazol (**1c**) besitzt einen p*K*_a(S₀)-Wert von $-1,5 \pm 0,1$, und ihr tiefster angeregter Singulettzustand ist noch um *ca.* eine halbe p*K*-Einheit acider [21]. Damit sollten **1a–d** in 96proz. Schwefelsäure (H₀-Wert $-10,0$ [22]) im Grundzustand wie auch im angeregten Singulettzustand in protonierter Form vorliegen. In *Figur 1* sind die UV.-Absorptionsspektren von **1b** in Äthanol, 96proz. Schwefelsäure und in 1,2-Dichloräthan in Gegenwart eines 10fach molaren Überschusses von Triäthylloxonium-tetrafluorborat wiedergegeben. Es ist bekannt, dass 1,2-Benzisoxazol (**1a**) mit

⁴⁾ Bezüglich der Photolyse von 1,2-Benzisoxazolen in neutralen Lösungen vgl. [13–15].

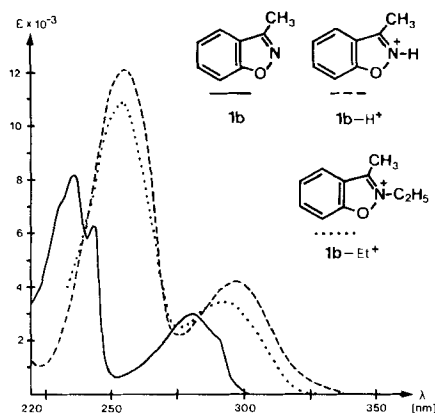
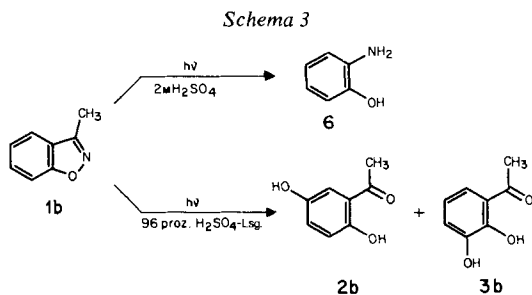


Fig. UV.-Spektren von 3-Methyl-1,2-benzisoxazol (**1b**) in Äthanol, in 96proz. Schwefelsäure (**1b-H⁺**) und in 1,2-Dichloräthan in Gegenwart von 10 Mol-Äquiv. Triäthylxonium-tetrafluoroborat (**1b-Et⁺**)

diesem Meerwein-Reagens am N-Atom äthyliert wird [23]. Die ausserordentliche Ähnlichkeit der UV.-Spektren von **1b** in 96proz. Schwefelsäure und vom 2-Äthyl-3-methyl-1,2-benzisoxazolium-tetrafluoroborat (**1b-Et⁺**) in 1,2-Dichloräthan sowie vom 2-Äthyl-1,2-benzisoxazolium-tetrafluoroborat in Wasser [23a] zeigen, dass auch die Protonierung von **1b** am N-Atom stattfindet⁵⁾.

Die Bestrahlungen erfolgten in der Regel unter Argon (vgl. exper. Teil) in Quarzgefässen mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe bei Benzisoxazolkonzentrationen von $1-3 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Zur Aufarbeitung wurden die schwefelsauren Lösungen in Wasser gegossen, mit KOH-Lösung zu etwa 95% neutralisiert und dann mit festem Natriumhydrogencarbonat im Überschuss versetzt. Die Produkte wurden mit Essigester extrahiert und durch Chromatographie an Kieselgel aufgetrennt (vgl. exper. Teil).

Bestrahlungen von 3-Methyl-1,2-benzisoxazol (**1b**) in 0,5M oder 9M H₂SO₄ in Methanol lieferten neben unverändertem **1b** (33%) als einziges Produkt 2-Aminophenol (**6**) in 52% Ausbeute. In 2M H₂SO₄ in Wasser wurde ein komplexes Gemisch erhalten, aus welchem nur 2-Amino-phenol (**6**) in 33% Ausbeute isoliert wurde (Schema 3). Erst bei der Bestrahlung von **1b** in 96proz. Schwefelsäure trat kein



⁵⁾ 3-Methyl-1,2-benzisoxazol (**1b**) in 96proz. Schwefelsäure bzw. in Gegenwart des 10fachen Überschusses von Triäthylxonium-tetrafluoroborat zeigte nur eine äusserst schwache Fluoreszenz.


6 mehr auf. Dafür entstanden zwei neue Photoprodukte, die in 57 und 10% Ausbeute rein erhalten wurden. Sie stellten aufgrund ihrer spektralen Daten (vgl. exper. Teil, *Tab. 3* und *4*) und Schmelzpunkte sowie des Vergleichs mit authentischen Verbindungen 2,5- und 2,3-Dihydroxy-acetophenon (**2b** und **3b**) dar (vgl. [24] bzw. [25]).

Eine analoge Bestrahlung von **1b** durch Pyrexglas lieferte 52% **2b** und 8% **3b**. Wurde die schwefelsaure Lösung nach der Photolyse nicht in Wasser sondern in Methanol gegossen, wurden ebenfalls nur **2b** und **3b**, nicht aber methoxyhaltige Produkte, isoliert (vgl. exper. Teil). Auch bei der Bestrahlung von **1b** in sirupöser Phosphorsäure entstanden **2b** und **3b**. Die Bestrahlung von **1b-Et**[⊕] in Wasser führte zu einem komplexen Gemisch. Wurde **1b-Et**[⊕] in 1,6N H₂SO₄ in Wasser bestrahlt, so wurde **2b** in 26% Ausbeute isoliert; daneben liessen sich noch mindestens acht weitere Substanzen im Dünnschichtchromatogramm nachweisen (vgl. hierzu auch [15]).

Die Photoreaktion von 1,2-Benzisoxazol (**1a**, vgl. *Schema 1*) selbst sowie von 3,5- und 3,6-Dimethyl-1,2-benzisoxazol (**1c** und **1d**) in 96proz. Schwefelsäure verlief analog zur Photoreaktion von **1b**. Bei **1a** und **1d** wurden 2,5-Dihydroxybenzaldehyd (**2a**) bzw. -acetophenon (**2d**) als Hauptprodukte und 2,3-Dihydroxybenzaldehyd (**3a**) bzw. -acetophenon (**3d**) als Nebenprodukte isoliert. Die Photoreaktion von 3,5-Dimethyl-1,2-benzisoxazol (**1c**) verlief erwartungsgemäss (vgl. die Photolyse entsprechender Indazole [11] und 2,1-Benzisoxazole [12]) sehr unbefriedigend, indem ein komplexes Photolysat entstand, aus welchem nur unverändertes **1c** (6%) und in geringen Mengen (6%) 2,3-Dihydroxy-5-methyl-acetophenon (**3c**) rein isoliert werden konnten.

Die Bestrahlungsergebnisse in 96proz. Schwefelsäure sind in *Tabelle 1* zusammengefasst. Die Strukturableitung der Produkte erfolgte wiederum aufgrund ihrer spektralen Daten (vgl. exper. Teil, *Tab. 3* und *4*) und zum Teil durch direkten Vergleich mit authentischen Verbindungen. In den IR.-Spektren aller hier genannten Dihydroxy-acylbenzole **2** und **3** erscheint die C, O-Streckschwingung der Carbonylgruppen in der für 2-Hydroxy-acylbenzole charakteristischen Region von 1620–1650 cm⁻¹ (vgl. *Tab. 3* und [26]).

Tabelle 1. Bestrahlungsergebnisse der 1,2-Benzisoxazole **1** in 96proz. Schwefelsäure

1,2-Benzisoxazol 1a)	Konzentration (10 ⁻² mol/l)	Bestrahlungsdauer (Std.)	Umsatz an 1 (%)	Photoprodukte ^{b)}		R ¹	R ²		
				Nr.	Ausbeute (%)			Nr.	Ausbeute (%)
1a	2,8	2	100	2a	64	H	H	3a	17
1b	1,2	6	100	2b	57 (52) ^{c)}	CH ₃	H	3b	10 (8) ^{c)}
1c	2,2	4	94	–	–	CH ₃	5–CH ₃	3c	6
1d	1,3	5	100	2d	44	CH ₃	4–CH ₃	3d	5

a) Vgl. *Schema 2*.

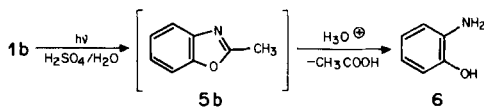
b) Präparative Ausbeuten an gereinigtem Material.

c) In Klammern Ergebnisse einer Bestrahlung durch Pyrexglas.

3. Diskussion. – Die Photolyse von 3-Methyl-1,2-benzisoxazol (**1b**) in methanolischer Schwefelsäure ergibt also bei Schwefelsäurekonzentrationen bis zu 9 mol/l 2-Amino-phenol (**6**) als einziges in präparativen Mengen isolierbares Produkt. UV-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass **1b** bei diesen Säurekonzentrationen im Grundzustand höchstens zu etwa 50% in protonierter Form vorliegt.

Wie erwähnt, sind 1,2-Benzisoxazole im angeregten Singulettzustand noch etwas weniger basisch als im Grundzustand. Nimmt man als $\Delta pK_a(S_1 - S_0)$ 0,5 an, so ergibt sich, dass von **1b** in 9M H_2SO_4 im angeregten Singulettzustand höchstens 25% protoniert vorliegt. Wenn die Quantenausbeuten der Photolyse der 1,2-Benzisoxazolium-Ionen und der Photoisomerisierung der 1,2-Benzisoxazole (vgl. [13–15]) vergleichbar sind, sollte demnach aus **1b** zur Hauptsache 2-Methylbenzoxazol (**5b**) entstehen, welches in einer Dunkelreaktion in **6** übergeht (*Schema 4*)⁶⁾.

Schema 4

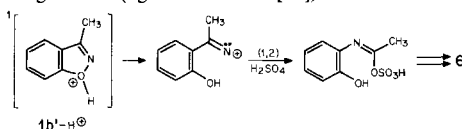


Da das Auftreten von **5b** bei der Photolyse von **1b** aber nicht direkt nachgewiesen wurde, ist nicht auszuschliessen, dass die Bildung von **6** auch auf anderem Wege erfolgt⁷⁾.

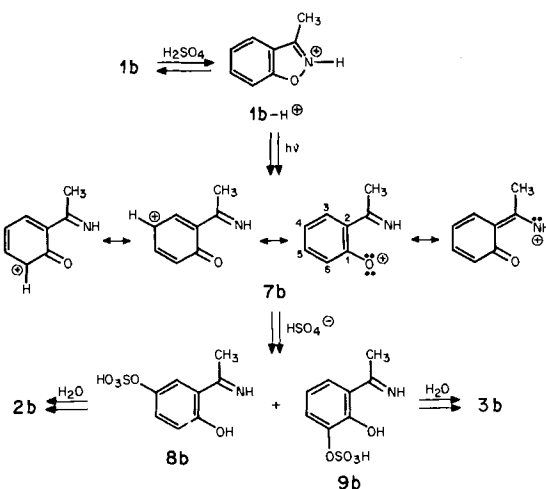
Der Verlauf der photochemischen «Solvolyse» von 3-Methyl-1,2-benzisoxazol (**1b**) in 96proz. Schwefelsäure wird in *Schema 5* interpretiert. Es ist anzunehmen, dass das *N*-protonierte 1,2-Benzisoxazol (**1b-H⁺**) im tiefsten angeregten Singulett-Zustand in Analogie zur Photoreaktion der Indazolium- [11] und 2,1-Benzisoxazolium-Ionen [12] eine heterolytische Spaltung der *N,O*-Bindung eingeht unter Bildung der resonanzstabilisierten Aryloxonium-Ionen **7b**. Für diese Ionen existiert auch eine 2,4-Cyclohexadienon-Grenzstruktur mit Nitrenium-Charakter, der wahrscheinlich aber keine Bedeutung zukommt (siehe unten). In 96proz. Schwefelsäure ($\cong 18M H_2SO_4$) beträgt die Konzentration an Hydrosulfationen 2,4 mol/l und diejenige an undissoziierter Säure 15,8–16,2 mol/l; die Konzentration an Sulfat-Ionen ist vernachlässigbar klein [27]. Es sind also zweifellos die Hydrosulfat-Ionen, die mit den Oxonium-Ionen **7b** in 4- und 6-Stellung reagieren, wobei erstere – wie schon bei den entsprechenden Nitrenium-Ionen – stark bevorzugt wird. Auffallend ist aber, dass das Verhältnis der sich aus **7b** (und den analogen

6) 2-Methylbenzoxazol (**5b**) ergibt bei milder Hydrolyse (1M HCl in wässrigem Methanol bei 25°) 2-Acetyl-amino-phenol [20]. Eigene Versuche haben gezeigt, dass in 4,5M H_2SO_4 in Wasser bei 100° (15 Min.) nahezu quantitativ **6** gebildet wird (vgl. exper. Teil), während **1b** unverändert bleibt.

7) Denkbar wäre zum Beispiel, dass im angeregten Singulettzustand von **1b** auch die *O*-protonierte Form **1b'-H⁺** eine Rolle spielt, die nach Spaltung der *N,O*-Bindung ein Ion liefert, in welchem eine Art Beckmann-Umlagerung eintritt (vgl. hierzu auch [15]):



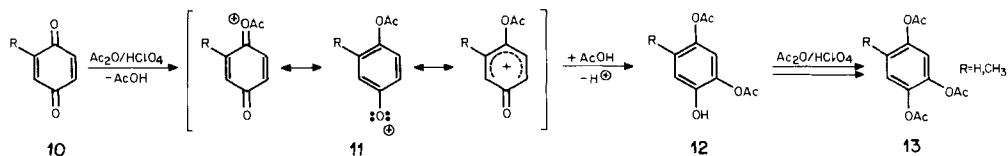
Schema 5



Ionen **7a** und **7d**) ableitenden 5- und 3-substituierten Verbindungen **2** und **3** deutlich kleiner ist ($2/3 = 3,8-8,8$) als bei den vergleichbaren Nitrenium-Ionen aus 2,1-Benzisoxazolen in 96proz. Schwefelsäure (5-Hydroxy-/3-Hydroxyprodukte = 14-41 [12]), was gegen eine starke Beteiligung der Nitrenium-Grenzstruktur bei den Ionen **7** spricht⁸⁾.

Die Bildung der Produkte **2** und **3** (via **8** und **9**) spricht für das Auftreten von Aryloxenium-Ionen des Typs **7** im Singulett-Grundzustand, denn vergleichbare Produkte werden auch bei Grundzustandsreaktionen beobachtet, bei denen anzunehmen ist, dass sie über Aryloxenium-Ionen erfolgen. Ein Beispiel bietet die *Thiele-Winter-Reaktion*, bei welcher Chinone **10** in Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Mineral- oder *Lewis*-Säuren wahrscheinlich via Aryloxenium-Ionen des Typs **11** in triacetoxy-substituierte aromatische Verbindungen **13** übergeführt werden (Schema 6; vgl. [2]).

Schema 6



⁸⁾ Die primär gebildeten Schwefelsäurehalbesten **8** und **9** sollten unter den Aufarbeitungsbedingungen sofort hydrolysiert werden. In ca. 6M H₂SO₄ bei Raumtemperatur - Bedingungen, wie sie sich etwa nach dem Eingiessen der Photolyselösungen in Wasser einstellen - werden Schwefelsäurephenylester mit einer Halbwertszeit von wenigen Minuten hydrolysiert (vgl. [28]).

Aryloxonium-Ionen können in Analogie zu Carbenen und Nitrenen bzw. Nitrenium-Ionen auch in einem Triplett-Grundzustand auftreten. Während wir bei der Photoreaktion von in 5-Stellung methylierten 1*H*-Indazolen und 2,1-Benzisoxazolen (vgl. [11] und [12]) stets auch Reduktionsprodukte fanden, die sich wahrscheinlich von entsprechenden Nitrenium-Ionen im Triplett-Grundzustand ableiten, konnten wir vergleichbare Produkte bei den 1,2-Benzisoxazol-Photolysen (namentlich der von **1c**) nicht in isolierbaren Mengen auffinden. Kürzlich wurde aber beobachtet, dass bei der Thermolyse von 1-(*p*-Nitrophenoxy)-pyridinium-tetrafluoroborat in Anisol, die nachweislich über *p*-Nitrophenyloxonium-Ionen erfolgt [10], nicht nur Substitutionsprodukte des Anisols (56%) entstehen, sondern auch *p*-Nitrophenol (35%). Letzteres könnte ein Folgeprodukt des *p*-Nitrophenyloxonium-Ions im Triplett-Grundzustand darstellen.

Abschliessend sei bemerkt, dass die Photolyse von 1,2-Benzisoxazolen (Indoxazenen) in 96proz. Schwefelsäure eine gute und sicher noch variationsfähige Ergänzung zu den Photolysen der Indazole und 2,1-Benzisoxazole (Anthranile) in saurer Lösung bietet. Die Versuche zeigen aber, dass die Photoreaktion der 1,2-Benzisoxazole in wesentlich kritischerem Masse von der Säurekonzentration abhängt, denn Aryloxonium-Ionen können photolytisch nur aus den 1,2-Benzisoxazolium-Ionen gebildet werden. Bei den Photolysen der Indazole und Anthranile in saurer Lösung kommt hingegen auch dem Protonierungsgleichgewicht zwischen Arylnitren und Arylnitrenium-Ion Bedeutung zu.

Wir danken der analytischen und spektroskopischen Abteilung (Leiter *H. Frohofer*) des Organisch-chemischen Institutes der Universität Zürich für Analysen und Spektren. Die Arbeit wurde wiederum in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Siehe [1].

1. Herstellung der 1,2-Benzisoxazole. – Die Synthesen der 3-Methyl-1,2-benzisoxazole **1b**, **1c** und **1d** führten jeweils zu 1,2-Benzisoxazol/Benzoxazol-Gemischen. Benzisoxazole färben sich mit Eisen(III)-chloridlösung (ER., vgl. [12]) im DC. hellbraun bis violett. Es gilt: Rf (1,2-Benzisoxazole **1**) > Rf (Benzoxazole **5**).

1.1. 1,2-Benzisoxazol (1a). Die Synthese von **1a** erfolgte nach [17] aus 2-Hydroxy-benzaldoximacetat (**4a**) (bzw. einer neueren Synthesevorschrift siehe [23a]). Das Produkt wurde durch SC. (Benzol) vom Salicylonitril befreit. Es wurde nach KR.-Destillation bei 45–55°/0,1 Torr als farbloses Öl erhalten. – UV.: Tabelle 2. – ¹H-NMR. (CCl₄, vgl. auch [29]): 7,11–7,75 (*m*, 4 H–C(4–7)); 8,86 (*s* mit Feinstr., H–C(3)). – MS.: 119 (95, *M*⁺), 105 (5), 91 (100), 64 (59), 63 (55), 38 (38).

C₇H₅NO (119,12) Ber. C 70,58 H 4,23 N 11,76% Gef. C 70,29 H 4,20 N 11,60%

1.2. 3-Methyl-1,2-benzisoxazol (1b). Die Synthese von **1b** erfolgte nach [17] [23a]. Es wurde ein Gemisch von **1b** und 2-Methylbenzoxazol (**5b**) erhalten; Rf (**1b**) = 0,54, Rf (**5b**) = 0,30 (Benzol/Essigester 9:1). –

1.2.1. Chromatographische Trennung von 1b und 5b. Das Gemisch von **1b** und **5b** (1 ml) wurde durch SC. (Hexan/Äther 19:1) getrennt. Nach KR.-Destillation bei 50–60°/0,1 Torr wurden **1b** und **5b** rein als farblose Öle in ungefähr gleichen Mengen erhalten.

1.2.2. Abtrennung von 5b durch Hydrolyse (vgl. [18] [19]). Das Gemisch **1b/5b** (10,0 g) wurde mit 125 ml 9*N* H₂SO₄ 15 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von Natriumcarbonat im Überschuss wurde mit Essigester ausgeschüttelt und die organische Phase 5mal mit 2*N* NaOH extrahiert.

Nach der üblichen Aufarbeitung wurden aus den basischen Auszügen 3,5 g (43%) 2-Amino-phenol (**6**) erhalten, aus den Essigester auszügen 5,3 g (53%) **1b**.

1.2.3. 3-Methyl-1,2-benzisoxazol (**1b**). Die Strukturzuordnung erfolgte anhand des UV. (Tab. 2; vgl. [30]). – ¹H-NMR. (CCl₄, vgl. auch [29]): 2,48 (s, CH₃–C(3)); 6,98–7,59 (m, 4 H–C(4–7)). – MS.: 133 (100, M⁺), 105 (42), 92 (11), 90 (16), 78 (11), 64 (28), 63 (26), 51 (7), 50 (7), 39 (12), 38 (11).

C₈H₇NO (133,14) Ber. C 72,16 H 5,30 N 10,52% Gef. C 72,35 H 5,22 N 10,81%

1.2.4. 2-Methylbenzoxazol (**5b**). Die Strukturzuordnung erfolgte anhand des UV. (Tab. 2, vgl. [31]).

C₈H₇NO (133,14) Ber. C 72,16 H 5,30 N 10,52% Gef. C 72,29 H 5,46 N 10,83%

1.2.5. 2-Amino-phenol (**6**). Smp. 175,0–176,0° (Äther/Pentan; Lit. 173–174° [32]). Der Misch-Smp. mit authentischem **6** zeigte keine Depression. – IR. (KBr): Identisch mit authentischem Material.

1.3. 3,5-Dimethyl-1,2-benzisoxazol (**1c**). Die Synthese von **1c** erfolgte ausgehend von 2-Hydroxy-5-methyl-acetophenon [33] nach [17]. Das Rohprodukt wurde wie unter 1.2.2 beschrieben aufgearbeitet. KR.-Destillation bei 120–130°/15 Torr (Lit. 116°/13 Torr [17]) lieferte DC.-reines **1c** als blassgelbes Öl. – UV.: Tabelle 2. – ¹H-NMR. (CCl₄): 2,30 (s, CH₃–C(5)); 2,38 (s, CH₃–C(3)); 7,08–7,38 (m, H–C(4), H–C(6) und H–C(7)). – MS.: 147 (100, M⁺), 132 (9), 118 (51), 105 (20), 91 (13), 78 (96), 77 (49), 63 (22), 51 (64), 39 (33).

C₉H₉NO (147,17) Ber. C 73,45 H 6,16 N 9,52% Gef. C 73,66 H 6,11 N 9,22%

1.4. 3,6-Dimethyl-1,2-benzisoxazol (**1d**) (vgl. [17]). – 1.4.1. 2-Hydroxy-4-methyl-acetophenon-oxim. Die Lösung von 30 g (0,20 mol) 2-Hydroxy-4-methyl-acetophenon [33] in 90 ml Äthanol wurde mit einer konz. wässrigen Lösung von 15 g (0,22 mol) Hydroxylamin-hydrochlorid und 30 g (0,22 mol) Natriumacetat-trihydrat versetzt und 15 Min. unter Rückfluss gekocht. Es wurde mit Wasser versetzt und die Kristalle wurden abfiltriert. Die Umkristallisation aus Benzol/Hexan ergab 26,3 g (93%) des gewünschten Oxims vom Smp. 101,4–102,9°.

1.4.2. 2-Hydroxy-4-methyl-acetophenon-oximacetat (**4d**). Durch Verrühren von 25 g (0,15 mol) des Oxims mit 53 ml (0,56 mol) Essigsäureanhydrid entstand unter spontaner Erwärmung eine klare Lösung. Beim Abkühlen kristallisierte **4d** aus. Umkristallisation aus Essigester ergab 25 g (80%) **4d** als farblose Plättchen, die bei 145–148° (Zers.) schmolzen.

1.4.3. 3,6-Dimethyl-1,2-benzisoxazol (**1d**). Innert 20 Min. wurden in einer Destillationsapparatur 20 g (0,1 mol) **4d** auf 200° (Metallbad) erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde bei 100–130°/15 Torr destilliert. Das Destillat wurde wie unter 1.2.2 beschrieben aufgearbeitet und dabei nach KR.-Destillation bei 60–70°/0,1 Torr 9,7 g (68%) **1d** als farbloses, DC.-reines Öl (Rf (**1d**) = 0,51 mit Benzol/Essigester 9:1 als Laufmittel) erhalten. – UV.: Tabelle 2. – IR. (Film): 2920 (C–H), 1625 (C=N), 1604 und 1575 (Aromat), 1346, 1391, 1256, 1152, 860, 800, 761, 638. – ¹H-NMR. (CCl₄): 2,41 und 2,31 (je 1s, H₃C–C(3) und H₃C–C(6)); 6,95 (br. d, J(5,4) = 8, H–C(5) oder H–C(4)); 7,14 (br. s, J(7,5) nicht aufgelöst, H–C(7));

Tabelle 2. Extremwerte in den UV.-Spektren der 1,2-Benzisoxazole **1** und des Benzoxazols **5b**^{a)}

Verbindung (Nr.)	λ _{max} (log ε)	λ _{min} (log ε)
1,2-Benzisoxazol (1a)	229 _s (3,88), 234 (3,98), 240 (3,91), 280 (3,44)	217 (3,53), 238 (3,83), 250 (2,58)
3-Methyl-1,2-benzisoxazol (1b) ^{b)}	231 _s (3,85), 236 (3,91), 243 (3,80), 280 (3,46), 297 _s (3,31)	218 (3,48), 241 (3,75), 252 (2,67)
3,5-Dimethyl-1,2-benzisoxazol (1c)	232 _s (3,87), 237 (3,92), 243 (3,83), 289 (3,51), 297 _s (3,36)	220 (3,58), 241 (3,80), 254 (2,57)
3,6-Dimethyl-1,2-benzisoxazol (1d)	240 (3,98), 246 _s (3,89), 280 (3,55), 289 _s (3,46)	222 (3,56), 259 (2,95),
2-Methyl-benzoxazol (5b) ^{b)}	231 (3,96), 263 (3,42), 268 _s (3,48), 270 (3,60), 276 (3,63)	217 (3,73), 252 (3,15), 265 (3,41), 273 (3,11)

^{a)} In 99proz. Alkohol; s = Schulter.

^{b)} UV.-Spektren von **1b** bzw. **5b** vgl. auch [30] bzw. [31].

7,32 (br. d, $J(4,5)=8$, H-C(4) oder H-C(5)). - MS.: 147 (100, M^+), 132 (5), 118 (81), 104 (14), 91 (10), 78 (70), 63 (21), 51 (44), 39 (33), 27 (15), 15 (33).

C_9H_9NO (147,17) Ber. C 73,45 H 6,16 N 9,52% Gef. C 73,31 H 6,14 N 9,37%

2. Bestrahlung der 1,2-Benzisoxazole. - Wenn nichts anderes vermerkt wird, wurden die Bestrahlungen in 96proz. Schwefelsäure hinter Quarz vorgenommen. Die Dihydroxy-acylbenzole sind im DC. aufgrund ihrer gelben Eigenfarbe und der dunkelbraunen bis violetten ER. leicht zu erkennen. Es gilt: $R_f(1,2\text{-Benzisoxazole } 1) > R_f(2,3\text{-Dihydroxy-acylbenzole } 3) > R_f(2,5\text{-Dihydroxy-acylbenzole } 2)$.

2.1. Bestrahlung von 1,2-Benzisoxazol (1a). Bestrahlung (2 Std.) von 394 mg **1a** in 120 ml ($c=2,8 \cdot 10^{-2}$ mol/l) Schwefelsäure lieferte nach Aufarbeitung (vgl. «Allgemeine Bemerkungen» unter [12]) und präp. DC. (Benzol/Essigester 9:1) 2,5-Dihydroxy-benzaldehyd (**2a**; $R_f=0,19$; violette ER.) und 2,3-Dihydroxy-benzaldehyd (**3a**; $R_f=0,36$; violette ER.). 1,2-Benzisoxazol (**1a**) liess sich nicht mehr nachweisen (DC.).

2.1.1. 2,5-Dihydroxy-benzaldehyd (2a; vgl. [34]). KR.-Sublimation bei $80-90^\circ/10^{-2}$ Torr lieferte 292 mg (64%) **2a**; Smp. $99,2-100,2^\circ$ (Benzol/Hexan; Lit. 99° [34]). Der Misch-Smp. mit authentischem Material zeigte keine Depression. - UV. und IR. (identisch mit authentischem Material): *Tabelle 3*.

$C_7H_6O_3$ (138,12) Ber. C 60,87 H 4,38% Gef. C 60,66 H 4,25%

2.1.2. 2,3-Dihydroxy-benzaldehyd (3a) [35]. Nach KR.-Sublimation bei $40-50^\circ/10^{-3}$ Torr wurden 75 mg (17%) **3a** erhalten; gelbe Nadeln aus Benzol, Smp. $106,3-107,3^\circ$ (Lit. 108° [35]). - UV. und IR.: *Tabelle 3*. - 1H -NMR.: *Tabelle 4*. - MS.: 138 (100, M^+), 137 (73), 120 (18), 109 (9), 92 (31), 81 (25), 63 (25), 53 (24).

$C_7H_6O_3$ (138,12) Ber. C 60,87 H 4,38% Gef. C 61,02 H 4,39%

2.2. Bestrahlung von 3-Methyl-1,2-benzisoxazol (1b). Es wurden 253 mg **1b** in 160 ml ($c=1,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l) H_2SO_4 während 6 Std. bestrahlt. Das DC. (Benzol/Essigester 9:1) zeigte zwei gelbgefärbte Photo-

Tabelle 3. Extremwerte in den UV.-Spektren und charakteristische Banden in den IR.-Spektren der photochemisch erhaltenen Dihydroxy-benzaldehyde und -acetophenone

Verbindung	(Nr.)	UV.-Spektrum ^{a)}			IR.-Spektrum ^{b)}		
		λ_{max} (log ϵ)	Ber. ^{c)}	λ_{min} (log ϵ)	$\bar{\nu}$ (OH) ^{d)}	$\bar{\nu}$ (C=O)	weitere Banden
2,5-Dihydroxy-benzaldehyd	(2a)	257 (3,86), 363 (3,61)	264	246 (3,74), 281 (2,37)	3270	1647	1621, 1574, 1481, 1275, 800
2,5-Dihydroxy-acetophenon	(2b)	255 (3,84), 363 (3,61) ^{e)}	260	244 (3,74), 279 (2,08)	3250	1618	1579, 1493, 1300, 1211, 785
2,5-Dihydroxy-4-methyl-acetophenon	(2d)	265 (4,01), 358 (3,71)	270	248 (3,75), 290 (2,78)	3305	1634	1611, 1200, 872
2,3-Dihydroxy-benzaldehyd	(3a)	267 (4,07), 349 (3,38)	264	241 (3,37), 298 (2,52)	3320	1652	1611, 1584, 1480, 779
2,3-Dihydroxy-acetophenon	(3b)	264 (4,00), 346 (3,39)	260	241 (3,45), 294 (2,45)	3270	1629	1611, 1581, 1501, 785
2,3-Dihydroxy-5-methyl-acetophenon	(3c)	268 (4,00), 353 (3,45)	263	244 (3,47), 300 (2,45)	3418	1640	1621, 1480, 791
2,3-Dihydroxy-4-methyl-acetophenon	(3d)	228 (4,10), 273 (4,14), 344 (3,41)	270	224 (4,09), 245 (3,40), 306 (2,05)	3504 ^{f)}	1634	1611, 1509, 1424, 1310, 1260, 1050, 900

a) 99proz. Äthanol; Angaben in nm.

b) Alle IR.-Spektren in KBr; Angaben in cm^{-1} .

c) Berechnung der sogenannten E.T.-Bande

d) Alle OH-Banden durch intramolekulare H-Brücken verbreitert.

e) UV.-Spektrum von **2b** siehe auch [40].

f) IR.-Spektrum von **3d** siehe auch [38].

produkte mit $R_f=0,39$ (braunviolette ER.) und $R_f=0,17$ (violette ER.) an. Benzisoxazol **1b** ($R_f=0,52$) und 2-Amino-phenol (**6**; vgl. 2.3; $R_f=0,10$) waren nicht zu erkennen. Präp. DC. (Benzol/Essigester 9:1) lieferte beide Produkte DC.-rein.

2.2.1. 2,5-Dihydroxy-acetophenon (**2b**; $R_f=0,17$) [24]. KR.-Sublimation bei $100-110^\circ/10^{-2}$ Torr lieferte 164 mg (57%) **2b** vom Smp. $202,6-203,6^\circ$ (Essigester/Benzol; Lit. 202° [24]). Der Misch-Smp. mit authentischem Material, bereitet nach Vorschrift [24], zeigte keine Depression. - UV. und IR. (identisch mit authentischem Material): Tabelle 3.

$C_8H_8O_3$ (152,18) Ber. C 63,15 H 5,30% Gef. C 62,93 H 5,24%

2.2.2. 2,3-Dihydroxy-acetophenon (**3b**; $R_f=0,39$) [25]. Nach KR.-Sublimation bei $50-55^\circ/10^{-3}$ Torr wurden 30 mg (10%) **3b** erhalten; Smp. $96,5-97,5^\circ$ (Essigester/Pentan; Lit. $97-98^\circ$ [25]). - UV. und IR.: Tabelle 3. - 1H -NMR.: Tabelle 4. - MS.: 152 (54, M^+), 137 (100), 134 (10), 109 (7), 81 (21), 63 (10), 43 (36).

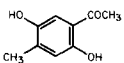


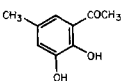
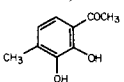
$C_8H_8O_3$ (152,18) Ber. C 63,15 H 5,30% Gef. C 63,21 H 5,45%

2.2.3. Bestrahlung hinter Pyrex. Die Bestrahlung von **1b** in Pyrex-Gefässen lieferte 52% **2b** und 8% **3b**.

2.2.4. Bestrahlung ohne Sauerstoffausschluss. Ein gleicher Bestrahlungsansatz wie unter 2.2 beschrieben wurde weder vor noch während der Bestrahlung mit Argon gespült. Es wurden 55% **2b** und 13% **3b** isoliert.

2.2.5. Aufarbeitung mit Methanol. Es wurden 60 mg **1b** in 45 ml ($c=1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l) Schwefelsäure während 6 Std. durch Quarz bestrahlt. Das Photolysegemisch wurde zu 200 ml kaltem (-78°) abs. Methanol getropft, mit wasserfreiem Kaliumcarbonat im Überschuss versetzt und dann das Methanol abgedampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und mit Essigester extrahiert. Die organische Phase zeigte im DC. (Benzol/Essigester 9:1) wiederum die Flecke für **2b** und **3b**, nicht aber den Fleck für 2-Hydroxy-5-methoxy-acetophenon ($R_f=0,53$ [24]).

Tabelle 4. 1H -NMR.-Daten einiger der photochemisch erhaltenen Dihydroxybenzaldehyde und -acetophenone^{a)}

Verbindung (Nr.)	COCH ₃ bzw. CHO	OH-Gruppen	H bzw. CH ₃ an			
			C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
 2d	2,84 (s)	11,79 und 7,94 (je 1 br. s)	6,65 (s)	2,18 (s)	-	7,18 (s)
 3a	9,94 (s)	10,2-9,0 (sehr br. s, zwei OH)	-	7,31 ($d \times d$, $J(4,5)=8$, $J(4,6)=2$)	6,88 (t, $J(5,4)$ $\approx J(5,6)=8$)	7,20 ($d \times d$, $J(6,5)=8$, $J(6,4)=2$)
 3b	2,64 (s)	7,93 und 2,93 (je 1s)	-	7,11 ($d \times d$, $J(4,5)=8$, $J(4,6)=1,5$)	6,81 (t, $J(5,4)$ $\approx J(5,6)=8$)	7,42 ($d \times d$, $J(6,5)=8$, $J(6,4)=1,5$)
 3c^{b)}	2,58 (s)	12,26 und 5,81 (je 1s)	-	6,92 od. 7,05 (br. s mit Feinstr.)	2,26 (s)	7,05 od. 6,92 (br. s mit Feinstr.)
 3d	2,59 (s)	7,65 und 2,84 (je 1 br. s)	-	2,24 (s)	6,70 (d, $J(5,6)$ $=8$)	7,28 (d, J (6,5)=8)

^{a)} Spektren bei 100 MHz in Aceton- d_6 ; Angaben in ppm, Kopplungskonstanten in Hz.

^{b)} In $CDCl_3$.

2.3. *Bestrahlung von 3-Methyl-1,2-benzisoxazol (1b) in methanolischer Schwefelsäure.* – 2.3.1. In 0,5M H_2SO_4 in Methanol. Es wurden 304 mg **1b** in 240 ml ($c = 1,7 \cdot 10^{-2}$ mol/l) Schwefelsäurelösung während 3 Std. bestrahlt. Im DC. (Benzol/Essigester 9:1) wurde neben dem Edukt **1b** ($R_f = 0,52$) ein Hauptprodukt mit $R_f = 0,10$ (violette ER.) sowie 5 weitere nur in Spuren vorhandene und nicht untersuchte Nebenprodukte mit R_f -Werten zwischen 0,0 und 0,6 beobachtet. 2,5-Dihydroxy-acetophenon (**2b**; $R_f = 0,17$; stark violette ER.) und 2-Hydroxy-5-methoxy-acetophenon ($R_f = 0,53$; stark violette ER.) konnten nicht nachgewiesen werden. Präp. DC. (Äther/Pentan 2:1) lieferte 101 mg (33%) unverändertes **1b** und, nach KR.-Sublimation bei $80-90^\circ/10^{-3}$ Torr, 130 mg (52%) des Produktes, welches durch Vergleich mit authentischem Material als 2-Amino-phenol (**6**) identifiziert wurde (R_f und ER. im DC., identische IR. und Misch-Smp. ohne Depression).

2.3.2. In 9M H_2SO_4 in Methanol. Der Bestrahlungsansatz von **1b** in der Schwefelsäurelösung ($c = 1,4 \cdot 10^{-2}$ mol/l) ergab im DC. ein qualitativ gleiches Bild (R_f und ER.) wie der unter 2.3.1 beschriebene.

2.4. *Bestrahlung von 3,5-Dimethyl-1,2-benzisoxazol (1c).* Es wurde eine Lösung von 508 mg **1c** in 160 ml ($c = 2,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l) Schwefelsäure während 4 Std. bestrahlt. Danach war die Photolyselösung braunschwarz gefärbt, und das DC. (Benzol/Essigester 9:1) zeigte ein komplexes Gemisch von wenigstens 10 Substanzen mit R_f -Werten von 0,0 bis 0,56 an. (Weder Bestrahlung in Pyrexgefäßen noch acetylierende Aufarbeitung ergaben bessere Ergebnisse.) Es wurde nicht umgesetztes **1c** mit $R_f = 0,53$ und ein Hauptprodukt mit $R_f = 0,37$ (gelbe Eigenfarbe, stark violette ER.) festgestellt. Präp. DC. (Benzol/Essigester 9:1) lieferte neben 30 mg (6%) **1c** (DC., GC.), nach KR.-Sublimation bei $50-55^\circ/10^{-3}$ Torr, 36 mg (6%) 2,3-Dihydroxy-5-methyl-acetophenon (**3c**) vom Smp. $87,5-88,0^\circ$ (Äther/Pentan; Lit. $87-88^\circ$ [36]). – UV. und IR.: Tabelle 3. – 1H -NMR.: Tabelle 4. – MS.: 166 (68, M^+), 151 (100), 123 (10), 95 (6), 43 (16). $C_9H_{10}O_3$ (166,17) Ber. C 65,05 H 6,07% Gef. C 65,23 H 5,94%

2.5. *Bestrahlung von 3,6-Dimethyl-1,2-benzisoxazol (1d).* Die Lösung von 306 mg **1d** in 163 ml ($c = 1,3 \cdot 10^{-2}$ mol/l) Schwefelsäure wurde während 5 Std. bestrahlt. Das DC. (Benzol/Essigester 9:1) zeigte zwei gelbe Photoprodukte mit $R_f = 0,18$ (violette ER.) und 0,45 (violette ER.) an; **1d** wurde nicht mehr beobachtet. Präp. DC. (Pentan/Äther 1:1) lieferte beide Produkte DC.-rein.

2.5.1. 2,5-Dihydroxy-4-methyl-acetophenon (**2d**; $R_f = 0,18$) [37]. Nach KR.-Sublimation bei $90-95^\circ/10^{-3}$ Torr wurden 152 mg (44%) vom Smp. $147,0-147,5^\circ$ (Aceton/Pentan; Lit. $145-146^\circ$ [37]) erhalten. – UV. und IR.: Tabelle 3. – 1H -NMR.: Tabelle 4. – MS.: 166 (46, M^+), 151 (100), 95 (10), 77 (9), 69 (14), 53 (18), 43 (25). $C_9H_{10}O_3$ (166,17) Ber. C 65,05 H 6,07% Gef. C 64,75 H 6,16%

2.5.2. 2,3-Dihydroxy-4-methyl-acetophenon (**3d**). $R_f = 0,45$ [38]; KR.-Sublimation bei $65-70^\circ/10^{-2}$ Torr ergab 17,4 mg (5%) **3d** vom Smp. $67,0-68,0^\circ$ (Pentan/Äther; Lit. 70° [38]). – UV. und IR.: Tabelle 3. – MS.: 166 (45, M^+), 151 (100), 91 (8), 77 (11), 65 (9), 51 (8), 43 (12). $C_9H_{10}O_3$ (166,17) Ber. C 65,05 H 6,07% Gef. C 65,10 H 6,20%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Th. Doppler, H. Schmid & H.-J. Hansen, *Helv.* 62, 271 (1979).
- [2] J.F.W. McOmie & J.M. Blatchly, in 'Organic Reactions', Wiley & Sons, Inc., New York 1972, Vol. 19, S. 199.
- [3] H. Lund, in S. Patai's 'The Chemistry of the Hydroxyl Group', Interscience Publ., Wiley & Sons, New York 1971, Part 1, S. 284ff.
- [4] Specialists Periodical Reports, Electrochemistry, The Chemical Society, London 1974, Vol. 4, S. 310ff.
- [5] W.A. Waters, *J. chem. Soc. B* 1971, 2026.
- [6] K. Dimroth, W. Umbach & H. Thomas, *Chem. Ber.* 100, 132 (1967).
- [7] D.G. Hewitt, *J. chem. Soc. C* 1971, 1750.
- [8] U. Svanholm, K. Beckgaard & V.D. Parker, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 2409 (1974).
- [9] J.M. Bobbitt, I. Noguchi, H. Yagi & K.H. Weisgraber, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 3551 (1971).
- [10] R.A. Abramovitch, M. Inbasekaran & S. Kato, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 5428 (1973).

- [11] *E. Georgarakis, H. Schmid & H.-J. Hansen*, *Helv.* 62, 234 (1979).
- [12] *Th. Doppler, H. Schmid & H.-J. Hansen*, *Helv.* 62, 271 (1979).
- [13] *H. Göth & H. Schmid*, *Chimia* 20, 148 (1966).
- [14] *J. P. Ferris & F. R. Antonucci*, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 2010, 2014 (1974).
- [15] *W. Heinzelmann & M. Märky*, *Helv.* 57, 376 (1974).
- [16] *M. Georgarakis, Th. Doppler, M. Märky, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 54, 2916 (1971).
- [17] *H. Lindemann & H. Thiele*, *Liebigs Ann. Chem.* 449, 63 (1926).
- [18] *H. Lindemann & W. Pickert*, *Liebigs Ann. Chem.* 456, 275 (1927).
- [19] *A. Ladenburg*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 9, 1524 (1876).
- [20] *P. F. Jackson, K. J. Morgan & A. M. Turner*, *J. chem. Soc. Perkin II* 1972, 1582.
- [21] *W. Heinzelmann*, private Mitteilung.
- [22] *J. Hine*, 'Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry', J. Wiley & Sons, New York 1975, S. 143.
- [23] a) *D. S. Kemp & R. B. Woodward*, *Tetrahedron* 21, 3019 (1965); b) *D. S. Kemp*, *Tetrahedron* 23, 2001 (1967).
- [24] *K. W. Rosenmund & H. Lohfert*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 61, 2605 (1928).
- [25] *H. v. Kranichfeldt*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 46, 4017 (1913).
- [26] *D. H. Williams & J. Fleming*, 'Spectroscopic Methods in Organic Chemistry', McGraw-Hill Publ. Comp. Ltd., London 1966, S. 61.
- [27] *M. Liler*, 'Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid', (Organic Chemistry Series, Vol. 23), Academic Press, London 1971, S. 5ff.
- [28] *J. L. Kice & J. M. Anderson*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 5242 (1966).
- [29] *R. E. Rondeau, M. A. Berwick & H. M. Rosenberg*, *J. heterocycl. Chemistry* 9, 427 (1972).
- [30] *P. Grammaticakis*, *Bull. Soc. chim. France* 1941, 108.
- [31] *Y. Maroni-Bernaud, H. Wahl & P. Maroni*, *Bull. Soc. chim. France* 1961, 1743.
- [32] *E. Bamberger & J. Lagutt*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 1500 (1898).
- [33] *K. W. Rosenmund & W. Schnurr*, *Liebigs Ann. Chem.* 460, 56 (1928).
- [34] *F. Tiemann & W. H. M. Müller*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 14, 1985 (1881).
- [35] *H. Pauly & K. Kockemann*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 43, 1813 (1910).
- [36] *P. Dave & L. Cimattoribus*, *J. org. Chemistry* 26, 3650 (1961).
- [37] *B. W. Bycroft, J. A. Knight & J. C. Roberts*, *J. chem. Soc.* 1963, 5148.
- [38] *J. C. Lovie & R. H. Thomson*, *J. chem. Soc.* 1961, 485.
- [39] *A. I. Scott*, 'Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products', Pergamon Press, London 1964, S. 109.
- [40] *L. Doub & J. M. Vandenbelt*, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 4535 (1955).