

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

von Thomas Doppler<sup>1)</sup> und Hans Schmid<sup>†2)</sup>

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

und Hans-Jürgen Hansen<sup>3)</sup>

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  $\text{HSO}_4^-$  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*), presumably *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].

---

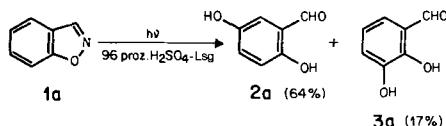
<sup>1)</sup> Teil der Dissertation von Th. D., Universität Zürich 1974; gegenwärtige Adresse: Kantonsschule Baden, Abteilung Chemie, Seminarstrasse 3, CH-5400 Baden.

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

<sup>3)</sup> Autor für Korrespondenz.

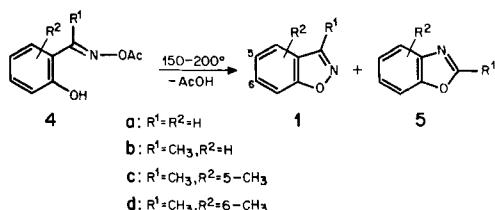
Es erschien deshalb interessant, unsere Untersuchungen über die Photolyse protonierter 1*H*- und 2*H*-Indazole [11] und 2,1-Benzisoxazole (Anthranile) [12], bei welchen Phenylnitrenium-Ionen im Singulett-Grundzustand entstehen, durch Photolysen von 1,2-Benzisoxazolen in stark saurer Lösung zu ergänzen<sup>4)</sup>, 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* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Bei **4d** R<sup>2</sup>=4-CH<sub>3</sub>.

**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 pK<sub>a</sub>(S<sub>o</sub>)-Wert von  $-1,5 \pm 0,1$ , und ihr tiefster angeregter Singulettzustand ist noch um ca. eine halbe pK-Einheit acider [21]. Damit sollten **1a-d** in 96proz. Schwefelsäure (H<sub>o</sub>-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 Triäthyloxonium-tetrafluoroborat wiedergegeben. Es ist bekannt, dass 1,2-Benzisoxazol (**1a**) mit

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

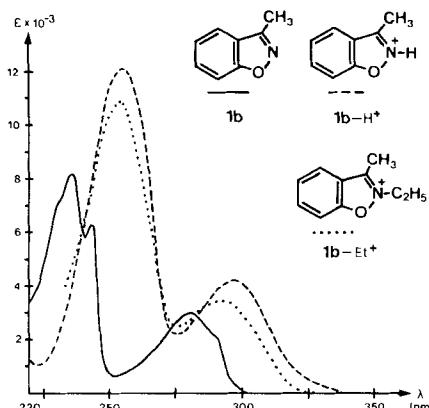


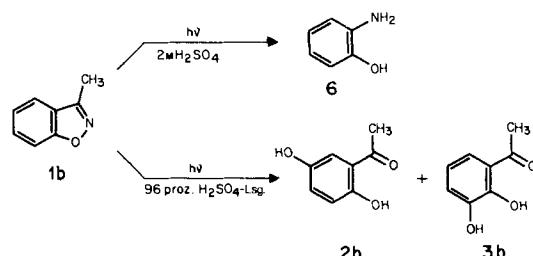
Fig. UV.-Spektren von 3-Methyl-1,2-benzisoxazol (**1b**) in Äthanol, in 96proz. Schwefelsäure (**1b-H<sup>+</sup>**) und in 1,2-Dichloräthan in Gegenwart von 10 Mol-Äquiv. Triäthylxonium-tetrafluoroborat (**1b-Et<sup>+</sup>**)

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<sup>+</sup>**) 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 stattfindet<sup>5)</sup>.

Die Bestrahlungen erfolgten in der Regel unter Argon (vgl. exper. Teil) in Quarzgefassen 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 0,5 M oder 9 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Methanol lieferten neben unverändertem **1b** (33%) als einziges Produkt 2-Amino-phenol (**6**) in 52% Ausbeute. In 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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

*Schema 3*



5) 3-Methyl-1,2-benzisoxazol (**1b**) in 96proz. Schwefelsäure bzw. in Gegenwart des 10fach molaren 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<sup>2</sup> in Wasser bestrahlte, so wurde **2b** in 26% Ausbeute isoliert; daneben liessen sich noch mindestens acht weitere Substanzen im Dünn-schichtchromatogramm 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<sup>-1</sup> (vgl. Tab. 3 und [26]).

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

1,2-Benzisoxazol 1 <sup>a)</sup>	Konzentration (10 <sup>-2</sup> mol/l)	Bestrahlungs-dauer (Std.)	Umsatz an <b>1</b> (%)	Photoprodukte <sup>b)</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Nr.	Aus-beute (%)
				Nr.	Aus-beute (%)				
<b>1a</b>	2,8	2	100	<b>2a</b>	64	H	H	<b>3a</b>	17
<b>1b</b>	1,2	6	100	<b>2b</b>	57 (52) <sup>c)</sup>	CH <sub>3</sub>	H	<b>3b</b>	10 (8) <sup>c)</sup>
<b>1c</b>	2,2	4	94	—	—	CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>	<b>3c</b>	6
<b>1d</b>	1,3	5	100	<b>2d</b>	44	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	<b>3d</b>	5

<sup>a)</sup> Vgl. Schema 2.

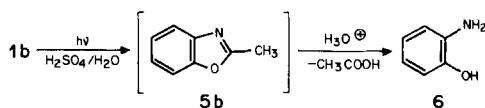
<sup>b)</sup> Präparative Ausbeuten an gereinigtem Material.

<sup>c)</sup> 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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*)<sup>6</sup>.

*Schema 4*

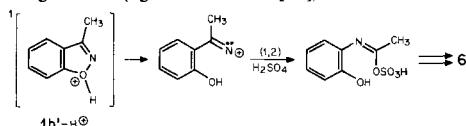


Da das Auftreten von **5b** bei der Photolyse von **1b** aber nicht direkt nachgewiesen wurde, ist nicht auszuschliessen, dass die Bildung von **6** auch auf anderem Wege erfolgt<sup>7</sup>.

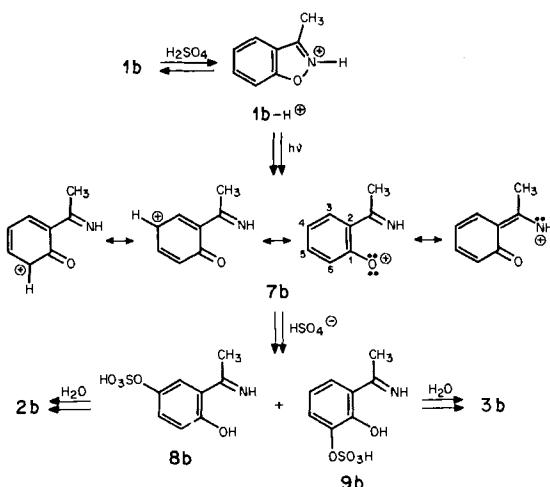
Der Verlauf der photochemischen «Solvolyse» von 3-Methyl-1,2-benzisoxazol (**1b**) in 96proz. Schwefelsäure wird in *Schema 5* interpretiert. Es ist anzunehmen, dass das *N*-protonierte 1,2-Benzisoxazol (**1b**-H<sup>⊕</sup>) im tiefsten angeregten Singulett-Zustand in Analogie zur Photoreaktion der Indazolium-[11] und 2,1-Benzisoxazolium-Ionen [12] eine heterolytische Spaltung der *N*,*O*-Bindung eingeht unter Bildung der resonanzstabilisierten Aryloxenium-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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) beträgt die Konzentration an Hydrogensulfationen 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 Hydrogen-sulfat-Ionen, die mit den Oxenium-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

<sup>6</sup>) 2-Methylbenzoxazol (**5b**) ergibt bei milder Hydrolyse (1M HCl in wässrigem Methanol bei 25°) 2-Acetylaminophenol [20]. Eigene Versuche haben gezeigt, dass in 4,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Wasser bei 100° (15 Min.) nahezu quantitativ **6** gebildet wird (vgl. exper. Teil), während **1b** unverändert bleibt.

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



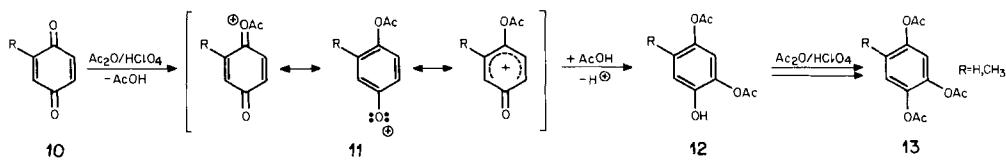
Schema 5



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** spricht<sup>8)</sup>.

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



<sup>8)</sup> Die primär gebildeten Schwefelsäurehalbester **8** und **9** sollten unter den Aufarbeitungsbedingungen sofort hydrolysiert werden. In ca. 6M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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]).

Aryloxenium-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 ableiteten, 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*-Nitrophenyloxenium-Ionen erfolgt [10], nicht nur Substitutionsprodukte des Anisols (56%) entstehen, sondern auch *p*-Nitrophenol (35%). Letzteres könnte ein Folgeprodukt des *p*-Nitrophenyloxenium-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 Aryloxenium-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** führen 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**) (bez. 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. – <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>, 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*<sup>+</sup>), 105 (5), 91 (100), 64 (59), 63 (55), 38 (38).



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 9N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von Natriumcarbonat im Überschuss wurde mit Essigester ausgeschüttelt und die organische Phase 5mal mit 2N NaOH extrahiert.

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

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



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



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. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 2,30 (s, CH<sub>3</sub>-C(5)); 2,38 (s, CH<sub>3</sub>-C(3)); 7,08–7,38 (m, H-C(4), H-C(6) und H-C(7)). - MS.: 147 (100, M<sup>+</sup>), 132 (9), 118 (51), 105 (20), 91 (13), 78 (96), 77 (49), 63 (22), 51 (64), 39 (33). .



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. wässerigen 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 (R<sub>f</sub> (**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. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 2,41 und 2,31 (je 1s, H<sub>3</sub>C-C(3) und H<sub>3</sub>C-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**<sup>a</sup>)

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

<sup>a)</sup> In 99proz. Alkohol; s = Schulter.

<sup>b)</sup> 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:  $Rf$  (1,2-Benzisoxazole 1) >  $Rf$  (2,3-Dihydroxy-acylbenzole 3) >  $Rf$  (2,5-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;  $Rf=0,19$ ; violette ER.) und 2,3-Dihydroxy-benzaldehyd (3a;  $Rf=0,36$ ; 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  $80-90/10^{-2}$  Torr lieferte 292 mg (64%) 2a; Smp. 99,2-100,2° (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  $40-50/10^{-3}$  Torr wurden 75 mg (17%) 3a erhalten; gelbe Nadeln aus Benzol, Smp. 106,3-107,3° (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 <sup>a)</sup>			IR.-Spektrum <sup>b)</sup>		
		$\lambda_{\max}$ (log $\epsilon$ )	Ber. <sup>c)</sup>	$\lambda_{\min}$ (log $\epsilon$ )	$\tilde{\nu}(\text{OH})^d)$	$\tilde{\nu}(\text{C=O})$	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) <sup>e)</sup>	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 <sup>f)</sup>	1634	1611, 1509, 1424, 1310, 1260, 1050, 900

<sup>a)</sup> 99proz. Äthanol; Angaben in nm.

<sup>b)</sup> Alle IR.-Spektren in KBr; Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>c)</sup> Berechnung der sogenannten E.T.-Bande

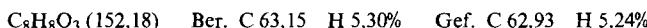
<sup>d)</sup> Alle OH-Banden durch intramolekulare H-Brücken verbreitert.

<sup>e)</sup> UV.-Spektrum von 2b siehe auch [40].

<sup>f)</sup> 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  $100\text{--}110^\circ/10^{-2}$  Torr lieferte 164 mg (57%) **2b** vom Smp.  $202,6\text{--}203,6^\circ$  (Essigester/Benzol; Lit.  $202^\circ$  [24]). Der Misch-Smp. mit authentischem Material, bereitet nach Vorschrift [24], zeigte keine Depression. – UV. und IR. (identisch mit authentischem Material): *Tabelle 3*.



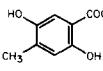
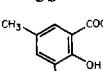
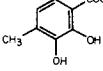
2.2.2. *2,3-Dihydroxy-acetophenon* (**3b**;  $R_f = 0,39$ ) [25]. Nach KR.-Sublimation bei  $50\text{--}55^\circ/10^{-3}$  Torr wurden 30 mg (10%) **3b** erhalten; Smp.  $96,5\text{--}97,5^\circ$  (Essigester/Pentan; Lit.  $97\text{--}98^\circ$  [25]). – UV. und IR.: *Tabelle 3*. –  $^1\text{H-NMR.}$ : *Tabelle 4*. – MS.: 152 (54,  $M^+$ ), 137 (100), 134 (10), 109 (7), 81 (21), 63 (10), 43 (36).  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3 \text{ (152,18)} \quad \text{Ber. C } 63,15 \text{ H } 5,30\% \quad \text{Gef. C } 63,21 \text{ H } 5,45\%$

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 ( $-78^\circ$ ) 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.  $^1\text{H-NMR.}$ -Daten einiger der photochemisch erhaltenen Dihydroxybenzaldehyde und -acetophenone<sup>a)</sup>

Verbindung (Nr.)	COCH <sub>3</sub> bzw. CHO	OH-Gruppen	H bzw. CH <sub>3</sub> an			
			C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
 <b>2d</b>	2,84 (s)	11,79 und 7,94 (je 1 br. s)	6,65 (s)	2,18 (s)	–	7,18 (s)
 <b>3a</b>	9,94 (s)	10,2–9,0 (sehr br. s, zwei OH)	–	7,31 (d × d, $J(4,5)=8$ , $J(4,6)=2$ )	6,88 (t, $J(5,4)$ $\approx J(5,6)=8$ )	7,20 (d × d, $J(6,5)=8$ , $J(6,4)=2$ )
 <b>3b</b>	2,64 (s)	7,93 und 2,93 (je 1s)	–	7,11 (d × d, $J(4,5)=8$ , $J(4,6)=1,5$ )	6,81 (t, $J(5,4)$ $\approx J(5,6)=8$ )	7,42 (d × d, $J(6,5)=8$ , $J(6,4)=1,5$ )
 <b>3c<sup>b)</sup></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.)
 <b>3d</b>	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, $J$ $(6,5)=8$ )

<sup>a)</sup> Spektren bei 100 MHz in Aceton-*d*<sub>6</sub>; Angaben in ppm, Kopplungskonstanten in Hz.

<sup>b)</sup> In CDCl<sub>3</sub>.

**2.3. Bestrahlung von 3-Methyl-1,2-benzisoxazol (1b) in methanolischer Schwefelsäure.** - 2.3.1. In  $0,5\text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  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** ( $\text{Rf} = 0,52$ ) ein Hauptprodukt mit  $\text{Rf} = 0,10$  (violette ER.) sowie 5 weitere nur in Spuren vorhandene und nicht untersuchte Nebenprodukte mit  $\text{Rf}$ -Werten zwischen 0,0 und 0,6 beobachtet. 2,5-Dihydroxy-acetophenon (**2b**;  $\text{Rf} = 0,17$ ; stark violette ER.) und 2-Hydroxy-5-methoxy-acetophenon ( $\text{Rf} = 0,53$ ; 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 ( $\text{Rf}$  und ER. im DC., identische IR. und Misch-Smp. ohne Depression).

**2.3.2. In 9M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Methanol.** Der Bestrahlungsansatz von **1b** in der Schwefelsäurelösung ( $c = 1,4 \cdot 10^{-2}$  mol/l) ergab im DC. ein qualitativ gleiches Bild ( $\text{Rf}$  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  $\text{Rf}$ -Werten von 0,0 bis 0,56 an. (Weder Bestrahlung in Pyrexgefäß noch acetylierende Aufarbeitung ergaben bessere Ergebnisse.) Es wurde nicht umgesetztes **1c** mit  $\text{Rf} = 0,53$  und ein Hauptprodukt mit  $\text{Rf} = 0,37$  (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. -  $^1\text{H-NMR.}$ : Tabelle 4. - MS.: 166 (68,  $M^+$ ), 151 (100), 123 (10), 95 (6), 43 (16).  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$  (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  $\text{Rf} = 0,18$  (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;  $\text{Rf} = 0,18$ )** [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. -  $^1\text{H-NMR.}$ : Tabelle 4. - MS.: 166 (46,  $M^+$ ), 151 (100), 95 (10), 77 (9), 69 (14), 53 (18), 43 (25).



**2.5.2. 2,3-Dihydroxy-4-methyl-acetophenon (3d).**  $\text{Rf} = 0,45$  [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.  $70^\circ$  [38]). - UV. und IR.: Tabelle 3. - MS.: 166 (45,  $M^+$ ), 151 (100), 91 (8), 77 (11), 65 (9), 51 (8), 43 (12).



## 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. Kranichfeld*, 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. Cimatoribus*, 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. Vandenberg*, J. Amer. chem. Soc. 77, 4535 (1955).