

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

99. Jahrg. Nr. 10

S. 3063—3390

Hans Plieninger und Dieter Wild(mitbearbeitet von *Ulrich Lerch* und *Eva Schneider*)

Reaktionen des 2-Äthoxy-indols und Oxindols

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

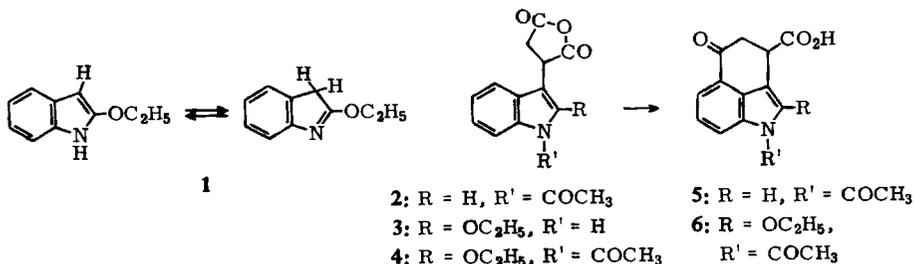
(Eingegangen am 23. März 1966)

■

2-Äthoxy-indol (**1**) wird mit Maleinsäureanhydrid, Acrylsäureester, Azodicarbonsäureester, Orthoameisensäureester und β -Äthoxy-acroleinacetal umgesetzt. Mit BF_3 -Ätherat entsteht durch Kondensation zweier Moleküle **1** das Indolyndiol **15**; bei der Autoxydation wird Indirubin (**16**) gebildet *).

■

Das kürzlich erstmals dargestellte 2-Äthoxy-indol (**1**)¹⁾, von dem beide tautomere Formen isolierbar sind²⁾, verhält sich ähnlich dem Indol, nur ist es dank der 2-Äthoxylgruppe in der 3-Stellung noch wesentlich reaktionsfähiger. Die Reaktivität der Verbindung sollte anhand einiger Reaktionen untersucht werden, wobei insbesondere zu prüfen war, ob sich ein Ringschluß zu 2-Äthoxy-5-oxo-1.3.4.5-tetrahydrobenz[*cd*]indol-Derivaten wie **6** durchführen läßt, ähnlich der von *Smuzkovicz*³⁾ beschriebenen Cyclisierung des Anhydrids **2** zum Keton **5**.



*) Siehe auch *H. Plieninger, U. Lerch* und *D. Wild*, *Angew. Chem.* **77**, 505 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 520 (1965).

1) *H. Plieninger* und *H. Bauer*, *Angew. Chem.* **73**, 433 (1961).

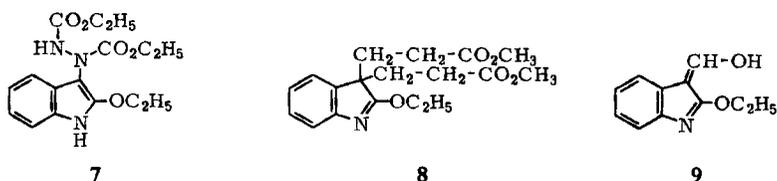
2) *J. Harley-Mason* und *T. J. Leeney*, *Proc. chem. Soc. [London]* **1964**, 368.

3) *J. Smuzkovicz*, *J. org. Chemistry* **29**, 843 (1964).

Das Anhydrid **3** gewinnt man durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit **1** in Dioxan. Neben einer gelben Verbindung ($C_{14}H_{13}NO_4$) unbekannter Struktur bildet sich die Additionsverbindung **3** zu 50%. Die NH-Bande bei 3350/cm und die fehlende Ehrlich-Reaktion mit Dimethylaminobenzaldehyd beweisen die Addition in 3-Stellung des Indols. Durch alkalische Hydrolyse gewinnt man die entsprechende freie Dicarbonsäure. Um ein stabiles Ausgangsmaterial für Cyclisierungsversuche zu erhalten, wurde mittels Pyridin/Acetanhydrid am Stickstoff zu **4** acetyliert.

Alle Cyclisierungsversuche blieben erfolglos^{*)}. Bei Verwendung von $AlCl_3$ oder $AlBr_3$ in siedendem Dichloräthan, Tetrachloräthan oder Schwefelkohlenstoff zersetzt sich das Anhydrid **4** zu Schmierem, die kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon geben. Mit Zinntetrachlorid in Dichloräthan oder mit Polyphosphorsäure bei 100° bleibt das Ausgangsmaterial unverändert. Flüssiger Fluorwasserstoff löst **4** bei 0°; nach der Aufarbeitung über Eiswasser wird aber nur die **4** entsprechende Dicarbonsäure isoliert.

Maleinsäure- oder Fumarsäureester ebenso wie Acrylsäureester reagieren ohne Katalysator in siedendem Dioxan nicht mit **1**. Dagegen läßt sich unter diesen Bedingungen Azodicarbonsäureester zum Addukt **7** umsetzen.



Die Verbindung gibt keine Ehrlich-Reaktion, das NMR-Spektrum zeigt 2 NH-Protonen bei -0.2 und 1.2τ , so daß eine Addition am Indolstickstoff auszuschließen ist.

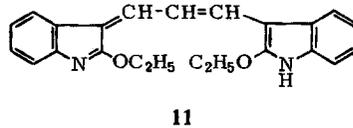
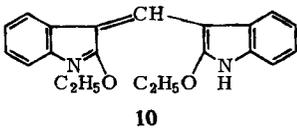
Unter dem Einfluß von Kalium-tert.-butylat addiert sich Acrylsäure-methylester an **1** zu einem 2:1-Addukt, für das nur die Struktur **8** in Betracht kommt. Das NMR-Spektrum zeigt neben den aromatischen Protonen und denen der Äthoxylgruppe und der Estergruppen 8 Protonen mit einem Multipllett um 8τ . Es fehlt ein Triplet um 7.2τ , wie man es für die Verbindung erwarten sollte, bei der ein Acrylsäureester sich an den Stickstoff angelagert hat ($\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$). Noch eindeutiger ist die Aussage des UV-Spektrums mit $\lambda_{\max} 254 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon 3.79$), das von einem Indol-spektrum mit $\lambda_{\max} 390 \text{ m}\mu$ völlig abweicht. Eine Addition des Acrylsäureesters im Mol-verhältnis 1:1 ließ sich nicht erreichen. Die Addition verläuft demnach ähnlich wie bei Oxindol⁴⁾.

Die Esterkondensation mit Ameisensäureester und Natriumäthylat führt zur Hydroxymethylenverbindung **9**, deren Enolstruktur sich aus der starken Eisenchloridreaktion und der fehlenden C=O-Absorption im IR-Spektrum ergibt.

1 kann mit Orthoameisensäure-triäthylester/Bromwasserstoff zu dem gelben Farbstoff **10** und mit β -Äthoxy-acroleinacetal zu einem cyaninähnlichen violettroten Farbstoff **11** kondensiert werden.

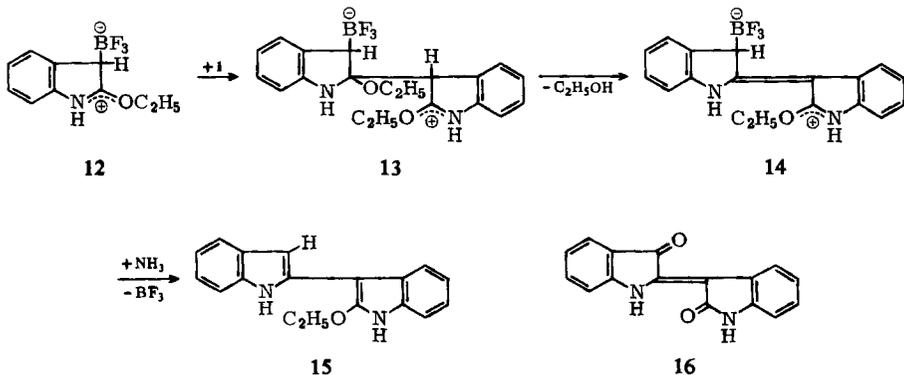
^{*)} Beschreibung der Versuche bei D. Wild, Dissertat., Univ. Heidelberg 1965.

⁴⁾ P. L. Julian und H. Printy, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5301 (1953).



Bei der Umsetzung von **1** in Dioxan mit katalytischen Mengen Borfluorid-ätherat kristallisiert nach einiger Zeit ein borfluoridhaltiges Reaktionsprodukt aus, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 242–243° schmilzt. Die mehrfach durchgeführte Analyse ergab unterschiedliche Werte, auf die keine Summenformel zu berechnen war; offenbar stört das BF_3 .

Mit Ammoniak erhält man hieraus eine farblose autoxydable Verbindung vom Schmp. 152–153°. Die Analysenwerte und das Molekulargewicht *) sowie die Analyse des Pikrats sprechen für die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$. Die Verbindung geht an der Luft in ein Farbstoffgemisch über, das zum größten Teil aus Indirubin (**16**) besteht. Sie gibt eine tiefblaue Ehrlich-Reaktion, die das Vorhandensein einer freien β -Stellung im Indol anzeigt. Die genannten Eigenschaften und das NMR-Spektrum mit dem Singulett eines einzelnen Protons bei $\tau = 3.16$ sprechen für die Formulierung **15**. Behandelt man **15** mit Borfluorid-ätherat, so erhält man ein BF_3 -Addukt, das mit dem oben erwähnten identisch ist. Obwohl die Analysendaten keinen eindeutigen Schluß zulassen, kommt wahrscheinlich nur die Struktur **14** in Betracht.



Die Umwandlung von 2-Äthoxy-indol in **15** wird vermutlich durch einen elektrophilen Angriff des Borfluorids auf die 3-Stellung des Äthoxyindols eingeleitet. Der entstandene Komplex **12** greift nun als Elektrophil die 3-Stellung eines zweiten Moleküls Äthoxyindol unter Bildung von **13** an. Durch Alkoholabspaltung kommt man zum isolierbaren Borfluorid-Komplex der wahrscheinlichen Struktur **14**, der mit Ammoniak in **15** verwandelt wird.

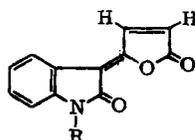
2-Äthoxy-indol färbt sich in kristallisiertem oder gelöstem Zustand beim Stehenlassen unter Luftzutritt violett **). Durch präparative Dünnschichtchromatographie wurde der Farbstoff in eine rotviolette und eine blauviolette Komponente aufgetrennt. Der rotviolette Anteil wurde durch IR-spektroskopischen und dünnschichtchromato-

*) Gemessen mit dem Osmometer IVa der Firma Mechrolab, Mountain View, California, USA.

***) H. Bauer, Dissertat., Univ. Heidelberg 1962.

graphischen Vergleich als Indirubin (**16**) identifiziert, während der in kleinen Mengen gebildete blaue Farbstoff vom Schmp. 190° noch nicht aufgeklärt wurde. Der Mechanismus dieser Autoxydation zu Indirubin entspricht vermutlich dem der Dimerisierung von **1** mit BF_3 , nur daß als angreifendes Agens der Luftsauerstoff in Betracht kommt.

Oxindol reagiert mit Maleinsäureanhydrid in der Schmelze bei 150° nicht unter Addition wie **1**, sondern unter Wasserabspaltung. Dem tiefroten Reaktionsprodukt kann nach der Analyse, dem IR-Spektrum (NH-Bande bei 3160/cm) und der massen-



17: R = H

18: R = COCH_3

spektrometrischen Molekulargewichtsbestimmung nur die Struktur **17** zukommen. Der isatinähnliche Chromophor bedingt die rote Farbe.

N-Acetyl-oxindol gibt mit Maleinsäureanhydrid die gelbe Acetylverbindung **18**, die man auch aus **17** mit Acetanhydrid erhält. Durch Kochen mit Wasser kann die Acetylgruppe unter Bildung von **17** abgespalten werden, während bei der alkalischen Hydrolyse Rückspaltung zu Oxindol beobachtet wird.

Bei **18** sieht man im NMR-Spektrum ein AB-System mit Dubletts bei 1.38 und 3.43 τ , $J_{AB} = 6$ Hz.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Landesgewerbeamt Baden-Württemberg* für eine finanzielle Unterstützung. Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rhein, sei für eine Spende und für die großzügige Überlassung von Chemikalien herzlich gedankt.

Beschreibung der Versuche

[2-Äthoxy-indolyl-(3)]-bernsteinsäureanhydrid (**3**): Eine Lösung von 5.0 g (31 mMol) 2-Äthoxy-indol (**1**) und 3.2 g (32.6 mMol) Maleinsäureanhydrid in 50 ccm Dioxan (über Natrium destilliert) wird unter Stickstoff 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird von dem ausgeschiedenen, gelben Nebenprodukt abgesaugt; aus Dimethylformamid 0.1 g, Schmp. 213–214°.

$(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4)_x$ (259.2)_x Ber. C 64.86 H 5.05 N 5.40 1 OC_2H_5 17.38
Gef. C 64.29 H 5.12 N 5.91 OC_2H_5 16.97

Das Filtrat wird bei 40° i. Vak. eingedampft; der zähe Rückstand kristallisiert beim Reiben mit trockenem Äther: 3.95 g (49%) bräunliches Kristallpulver. Durch Umkristallisieren aus Essigester oder Lösen in Aceton und Fällen mit Äther wird das Produkt fast farblos. Schmp. 160°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ (259.2) Ber. C 64.86 H 5.05 N 5.40 1 OC_2H_5 17.38
Gef. C 64.99 H 5.29 N 5.41 OC_2H_5 17.30

IR (KBr): 3330 (NH); 1870 und 1778 (Anhydrid); 1630/cm (C=C).

[2-Äthoxy-indolyl-(3)]-bernsteinsäure: Man löst 1.0 g (3.86 mMol) **3** in 10 ccm 2*n* NaOH und säuert die klare Lösung mit 2*n* H_2SO_4 an. Durch wiederholtes Ausäthern, Trocknen und Ab-

destillieren des Äthers erhält man ein farbloses Öl, das beim Kühlen und Reiben mit einigen Tropfen Äther kristallisiert: 720 mg (67.2%) farblose Kristalle; aus Äthanol/Wasser Schmp. 165—167°.

$C_{14}H_{15}NO_5$ (277.3) Ber. C 60.64 H 5.46 N 5.05 Gef. C 60.46 H 5.40 N 5.10

[2-Äthoxy-1-acetyl-indolyl-(3)]-bernsteinsäureanhydrid (4): Man versetzt eine Lösung von 4.0 g (15.4 mMol) **3** in 15 ccm Pyridin mit 12 g *Acetanhydrid* und erhitzt 3 Min. zum Sieden. Die braunschwarze Lösung wird i. Vak. eingedampft; der dunkle Rückstand kristallisiert beim Digerieren mit Äther: 2.9 g (62.4%) graues Produkt. Die Verbindung wird nur unter erheblichen Verlusten durch Umkristallisieren aus Essigester rein erhalten. Zur Analyse wurde nochmals aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 150—152°.

$C_{16}H_{15}NO_5$ (301.3) Ber. C 63.78 H 5.02 N 4.65 $1 OC_2H_5$ 14.95

Gef. C 63.84 H 5.09 N 4.72 OC_2H_5 15.17

IR (KBr): 1873 und 1790 (Anhydrid); 1697 (Amidcarbonyl) und 1628/cm (C=C).

2-Äthoxy-3-[N,N'-bis-äthoxycarbonyl-hydrazino]-indol (7): Man erhitzt eine Mischung aus 1.0 g (6.2 mMol) **1** und 1.1 g (6.3 mMol) *Azodicarbonsäure-diäthylester* in 15 ccm Dioxan 5 Stdn. unter Rückfluß. Dann wird i. Vak. eingedampft und die zurückbleibende Schmiere durch Reiben mit Äther zur Kristallisation gebracht. Kühlen und Absaugen ergibt 1.4 g (62%) schwach rötliche Kristalle. Durch fraktionierte Extraktion mit Äther aus einer Hülse, wobei zuerst farbige Verunreinigungen, dann reines Reaktionsprodukt extrahiert wird, erhält man 7 farblos. Schmp. 167—168°. Bei längerem Stehenlassen färbt sich die Verbindung rötlichbraun.

$C_{16}H_{21}N_3O_5$ (335.3) Ber. C 57.30 H 6.31 N 12.53 $3 OC_2H_5$ 40.31

Gef. C 57.25 H 6.45 N 12.77 OC_2H_5 40.31

2-Äthoxy-3.3-bis-[β-methoxycarbonyl-äthyl]-indolenin (8): 4.4 g (27.3 mMol) **1** in 20 ccm Dioxan werden unter Stickstoff mit 6.0 g (70 mMol) *Acrylsäure-methylester* und einer Lösung von 50 mg *Kalium* in 1 ccm *tert.-Butylalkohol* versetzt, wobei Erwärmung eintritt. Nach Stehenlassen über Nacht wird mit 80 ccm Äther versetzt und zweimal mit je 30 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird über $MgSO_4$ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl kristallisiert: 5.52 g (60.5%), farblose Kristalle vom Schmp. 81—82° aus wenig Methanol.

$C_{18}H_{23}NO_5$ (333.4) Ber. C 64.85 H 6.95 N 4.20 Gef. C 64.99 H 7.08 N 4.24

2-Äthoxy-3-hydroxymethylen-indolenin (9): Zu einer *Natriumäthylat*-Lösung aus 460 mg (20 mg-Atom) Natrium in 5 ccm Äthanol gibt man eine Mischung von 3.22 g (20 mMol) **1** und 4.5 g (60 mMol) *Ameisensäure-äthylester*. Unter Grünfärbung fällt ein gallertiger Niederschlag aus. Man kocht noch 1 Stde. unter Rückfluß, gibt nach dem Abkühlen Wasser zu und neutralisiert mit verd. Essigsäure. Unter schwacher Violettfärbung der Lösung fällt der Aldehyd aus. Aus Methanol/Wasser farblose Nadeln. Ausb. 3.3 g (87.4%); Schmp. 228—229°.

$C_{11}H_{11}NO_2$ (189.2) Ber. C 69.80 H 5.87 N 7.42 Gef. C 69.98 H 5.87 N 7.21

Bis-[2-äthoxy-indol-(3)]-methincyanin-bromid (**10-HBr**): Zu einer Lösung von 1.61 g (10 mMol) **1** und 3.0 g (22 mMol) *Orthoameisensäure-triäthylester* in absol. Tetrahydrofuran gibt man unter Kühlung tropfenweise 2 ccm *HBr*/Eisessig (40-proz.). Die Reaktionsmischung färbt sich sofort rot und **10-Hydrobromid** fällt aus. Aus Äthanol Schmp. 170—172°. Ausb. 1.5 g (36.3%).

$C_{21}H_{21}N_2O_2$ [Br] (413.3) Ber. C 61.10 H 5.12 N 6.78 $2 OC_2H_5$ 21.77

Gef.*) C 62.92, 63.13 H 5.56, 5.61 N 6.31, 6.23 OC_2H_5 20.92

*) Die zu hohen C,H-Werte können wir nicht erklären. Die daraus hergestellte freie Base ergibt wieder gute Werte.

Freie Base (10): Das *Hydrobromid* wird mit $2n$ NaOH und Äther geschüttelt, die Ätherschicht abgetrennt, der Äther abdestilliert und der gelbe Rückstand aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 235—236°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (332.4) Ber. C 75.90 H 6.07 N 8.43 2 OC_2H_5 27.08
Gef. C 75.54 H 6.11 N 8.48 OC_2H_5 27.34

Bis-[2-äthoxy-indol-(3)]-trimethincyanin-bromid (11·HBr): Man kondensiert wie vorstehend **1** mit β -Äthoxy-acrolein-diäthylacetal. Das sofort ausfallende tiefviolette *Hydrobromid* wird aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Schmp. 165—168°.

Freie Base (11): Die rote Base erhält man, wie oben beschrieben, mit *Natronlauge*. Aus Methanol Schmp. 123—125°, Ausb. 75%.

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (358.4) Ber. C 77.15 H 6.18 N 7.83 Gef. C 77.10 H 6.18 N 7.88

2-[2-Äthoxy-indolyl-(3)-indol (15): Eine Lösung von 1.5 g (9.3 mMol) **1** in 10 ccm Dioxan wird unter Stickstoff mit 0.7 g (4.9 mMol) *Borfluorid-Ätherat* 2 Tage gerührt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und mit trockenem Äther gewaschen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmilzt die immer noch grünliche Verbindung bei 242 bis 243°.

Auf **14** berechnet:

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ (344.1) Ber. C 62.82 H 4.69 N 8.14
Gef. C 56.38, 58.78 H 5.47, 5.09 N 7.36, 7.83

(Auch unter Berechnung von Kristallmethanol bekommt man keine gut stimmenden Werte.)

Der Komplex wird mit überschüss. verd. *Ammoniak*-Lösung 15 Min. unter Stickstoff gerührt, wobei 690 mg fast farblose Kristalle ausfallen, die sich an der Luft langsam rot färben. Nach Kristallisation aus Methylenchlorid unter Stickstoff erhält man ein farbloses Produkt vom Schmp. 152—153°. Ausb. 455 mg (35%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (276.3) Ber. C 78.23 H 5.83 N 10.14 1 OC_2H_5 16.30
Gef. C 78.70 H 5.84 N 10.32 OC_2H_5 15.32

IR (KBr): 3440 und 3380 (2 NH); 1630/cm ($\text{C}=\text{C}$).

UV (Methanol): 314 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$ 4.40); 292 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$ 4.23).

Pikrat: Schmp. 181—182° (Zers.) (aus Methanol).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}[\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7]$ (505.4) Ber. C 57.03 H 3.79 N 13.86 Gef. C 57.19 H 3.94 N 14.05

Indirubin (16)

a) *Als Autoxydationsprodukt von 15:* Eine Probe **15** wird in Methanol/Aceton 4 Tage unter Einleiten von *Luft* gekocht. Nach Entfernen der Lösungsmittel wird im erhaltenen Farbstoffgemisch dünnschichtchromatographisch **16**^{*)} nachgewiesen (Kieselgel H, Benzol/Aceton (2:1), R_F 0.67). Durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel HF (Schichtdicke 1.5 mm) mit Benzol/Aceton (3:1), Abtrennen der rotvioletten Zone und Extrahieren mit Aceton wird *Indirubin* gewonnen. (IR-Vergleich*.)

b) *Aus 2-Äthoxy-indol:* Kristallisiertes **1** läßt man einige Wochen an der *Luft* stehen und extrahiert das verbliebene Ausgangsmaterial mit Äthanol. Der Rückstand kristallisiert aus Pyridin/Äthanol in feinen, dunkelvioletten Nadeln von metallischem Glanz. (IR-Vergleich*.)

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (262.3) Ber. C 73.27 H 3.85 N 10.68 Gef. C 73.22 H 4.05 N 10.96

*) Das *Indirubin* haben wir nach v. *Baeyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 1741 (1881), dargestellt.

3-[5-Oxo-dihydrofuryliden-(2)]-oxindol (**17**): 0.7 g (0.26 mMol) Oxindol und 1.0 g (1.02 mMol) Maleinsäureanhydrid werden 1.5 Stdn. auf 150° erhitzt. Die erkaltete rote Schmelze wird zerrieben und zweimal mit Äther ausgekocht. Dabei bleiben 340 mg tiefrote Kristalle zurück. Eindampfen der äther. Mutterlauge, kurzes Kochen des Rückstandes mit Wasser und Absaugen der heißen, wäbr. Lösung ergibt weitere 122 mg (Gesamtausb. 41%). Zur Analyse wurde aus Aceton umkristallisiert: Schmp. 237–240° (tiefrote Kristalle).

IR (KBr): 3160 (NH), 1780 und 1705 (Lacton- und Lactamgruppe) und 1645 und 1615/cm (Doppelbindungen).

C₁₂H₇NO₃ (213.2) Ber. C 67.60 H 3.31 N 6.57

Gef. C 67.87 H 3.37 N 6.68 Mol.-Gew. 213 (massenspektroskop.)

1-Acetyl-3-[5-oxo-dihydrofuryliden-(2)]-oxindol (**18**)

a) 1.17 g (0.67 mMol) N-Acetyl-oxindol und 1.39 g (1.42 mMol) Maleinsäureanhydrid werden 5 Stdn. auf 150–160° erhitzt. Die abgekühlte Schmelze wird zerkleinert und zweimal mit 30 ccm Äther ausgekocht, wobei 567 mg ungelöst bleiben. Eindampfen der Ätherlösungen und Behandeln des Ätherrückstandes mit heißem Wasser ergibt weitere 190 mg. Gesamtausb. 45%. Aus Essigester gelbe Nadeln vom Schmp. 207–210°.

IR (KBr): 1790, 1745 und 1710 (Lacton-Acetyl- und Lactamgruppe), 1650 und 1600/cm (Doppelbindungen).

C₁₄H₉NO₄ (255.2) Ber. C 65.89 H 3.55 N 5.48

Gef. C 65.86 H 3.70 N 5.56 Mol.-Gew. 255 (massenspektroskop.)

b) Durch Acetylierung von **17**: 55 mg **17** werden mit 4 ccm Acetanhydrid 4 Stdn. gekocht und anschließend das überschüss. Acetanhydrid i. Vak. abgedampft. Beim Waschen des Rückstandes mit Äther verbleiben 56 mg (85%) gelbe Kristalle, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigester im Misch-Schmp. mit **18** (207–210°) keine Erniedrigung ergeben.

Entacetylierung von **18**: 68 mg **18** werden mit 7 ccm Wasser und 4 ccm 2*n* HCl 4 Stdn. gekocht. Die roten Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Keine Schmelzpunktserniedrigung mit **17** (237–240°).

Alkalischer Abbau von **17**: 155 mg **17** werden mit 8 ccm 2*n* NaOH 2.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht; nach dem Abkühlen wird die Lösung mit 9 ccm 2*n* HCl angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers verbleiben 52 mg rötliche, kristallisierte Substanz. Präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel HF mit Benzol/Aceton (4:1) ergibt nach dreimaligem, aufeinanderfolgendem Entwickeln aus der farblosen Zone 31 mg farblose, kristallisierte Substanz; aus Wasser Schmp. 115–118°, Misch-Schmp. mit Oxindol 114–118°.

[127/66]