

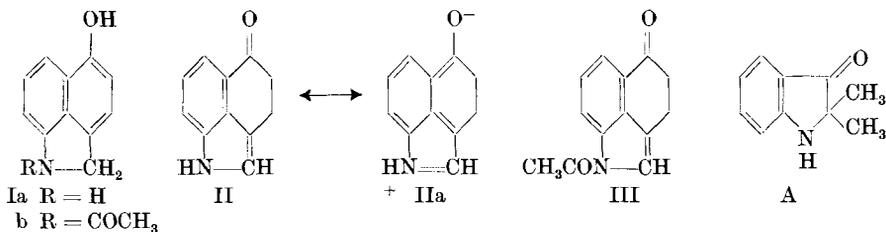
106. Zur Kenntnis des 5-Keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indols

von C. A. Grob und P. Payot¹⁾

(23. IV. 53.)

In früheren Mitteilungen²⁾³⁾ ist die Isomerisierung des 5-Oxy-benz(cd)indolins (Ia) zu 5-Keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (II) in Gegenwart eines Palladium-Katalysators beschrieben worden. Die Reaktion hat sich unter diesen Bedingungen als irreversibel erwiesen, so dass sie mit einer beträchtlichen Abnahme der freien Energie⁴⁾ des Systems verknüpft sein muss. Eine rohe Abschätzung⁵⁾ dieser Energiedifferenz auf Grund der Bindungs- und Resonanzenergien der Valenzstrich-Symbole Ia und II allein liefert aber einen derart kleinen Energiebetrag, dass offenbar ein weiterer Faktor in Rechnung gezogen werden muss.

Es wurde daher vermutet, dass das Keton II, seiner Struktur nach ein vinyloges Säureamid, durch Delokalisierung seiner Elektronen in Richtung der Grenzform IIa eine zusätzliche Stabilisierung erfährt, was wesentlich zur Irreversibilität obiger Isomerisierung beitragen könnte. Die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse stehen im Einklang mit der Auffassung, wonach die polare Grenzform IIa einen kleinen, aber deutlichen Beitrag zum Grundzustand des Ketons II liefert. Die ortho-chinoide Form IIa dürfte aber im angeregten Zustand eine grössere Rolle spielen, worauf schon die gelbe Farbe des Ketons hinweist. Ein ebenfalls gelb gefärbtes, vinyloges Amid, nämlich das 2,2-Dimethyl-3-keto-indolin (A) hat *Etienne*⁶⁾ beschrieben.



¹⁾ Auszug aus der Dissertation *P. Payot*, Basel 1953. Teilweise vorgetragen am Chemikertreffen Innsbruck, 30. März 1953.

²⁾ *C. A. Grob & J. Voltz*, *Helv.* **33**, 1796 (1950).

³⁾ *C. A. Grob & B. Hofer*, *Helv.* **35**, 2095 (1952).

⁴⁾ Resp. der Enthalpie, da die Entropie der beiden Isomeren kaum verschieden sein dürfte.

⁵⁾ Beispielsweise beträgt die zusätzliche Resonanzenergie der Ketogruppe mit dem aromatischen Kern, wie in II, nach *L. Pauling* (*Nature of the chemical bond*, Ithaca 1945, S. 139) 7 Kal, nach neueren Messungen von *F. Klages* (*B.* **82**, 358 (1949)) nur 0,1 Kal.

⁶⁾ *A. Etienne*, *C. r.* **225**, 124 (1947).

II \leftrightarrow IIa wegfällt, findet unter Prototropie Umlagerung zum stabileren, ein Naphtalingerüst enthaltenden Benz(cd)indolin-System statt.

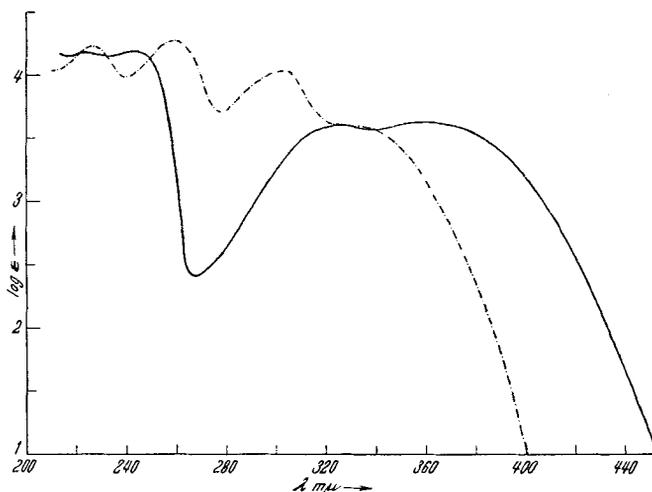


Fig. 1.

UV.-Spektren, aufgenommen in 95-proz. Alkohol.

1. ——— 5-Keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (II), λ_{\max} 224, 245, 327 und 360 m μ , log ϵ 4,19, 4,20, 3,63 und 3,64.
2. - - - - N-Acetyl-5-keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (III), λ_{\max} 227, 260, 305 und 330 (Schulter) m μ , log ϵ 4,23, 4,27, 4,04 und 3,61.

Die Entartung einer Ketogruppe durch Resonanz muss sich auch in einer verminderten Reaktionsfähigkeit gegenüber nucleophilen Reagenzien äussern. Es ist beispielsweise bekannt, dass schon bei Acetophenon¹⁾ und in verstärktem Masse bei α -Tetralon²⁾ die Anlagerung von Blausäure beeinträchtigt ist, was auf die Konjugation der Ketogruppe mit dem aromatischen Ring zurückgeführt wird³⁾. In Anbetracht der Resonanz im Keton gemäss II \leftrightarrow IIa ist es nicht verwunderlich, dass eine Anlagerung von Blausäure, auch bei deren Verwendung als Lösungsmittel, nicht stattfindet. Dasselbe gilt für Natrium- oder Kaliumacetylenid. Wohl bildete sich das zinnoberrote, vermutlich mesomere Anion VI. Eine Addition konnte aber auch in Anwesenheit eines grossen Überschusses von Acetylenid nicht erzielt werden⁴⁾.

Anders verhalten sich Reagenzien, deren reversible Addition, trotz ungünstiger Lage des Gleichgewichts, von einer raschen Wasser-

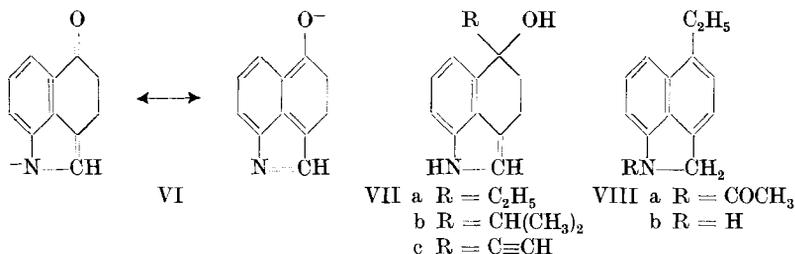
¹⁾ A. Lapworth & R. H. F. Manske, Soc. **1930**, 1976; H. Staudinger & L. Ruzicka, A. **380**, 278 (1911).

²⁾ A. Lapworth & R. H. F. Manske, Soc. **1928**, 2533.

³⁾ F. P. Price & L. P. Hammett, Am. Soc. **63**, 2387 (1941).

⁴⁾ Dies gilt auch für das in gewissen Fällen reaktionsfähigere Lithiumacetylenid; vgl. z. B. W. Oroshnik & A. D. Mebane, Am. Soc. **71**, 2062 (1949).

abspaltung gefolgt wird. So bildet II sowohl ein Semicarbazon¹⁾ wie ein Oxim. Als vinyloges Amid reagierte II aber mit *Grignard*-Verbindungen, indem mit Äthyl- resp. Isopropyl-magnesiumbromid die entsprechenden tertiären Alkohole VIIa und b entstanden. Bedeutend schwieriger gestalteten sich Versuche zur Anlagerung einer *Grignard*-Verbindung des Acetylens.



Literaturangaben zufolge entsteht beim Umsatz von Alkylmagnesiumbromiden mit Acetylen das Acetylen-bis-magnesiumbromid²⁾. Wenn auch unter gewissen Bedingungen die Mono-magnesiumverbindung entstehen soll³⁾, vermittelt die Literatur hierüber kein eindeutiges Bild⁴⁾. Diese Unsicherheit besteht auch im vorliegenden Fall.

Bei Verwendung eines Überschusses an Acetylen-*Grignard*-Verbindung in Dimethoxymethan (Methylal)⁵⁾ gelang, wenn auch in geringer Ausbeute, die Acetylenanlagerung zu VIIc. Dieses ging bei der Hydrierung über Palladium in VIIa über und besass, wie zu erwarten war, beinahe dasselbe UV.-Spektrum (Fig. 2).

Bemerkenswert ist das Produkt der Wasserabspaltung aus VIIa. Während kurzes Erhitzen mit Acetanhydrid in Benzol keine Veränderung hervorrief, bewirkte Zusatz von wenig p-Toluolsulfosäure Wasserabspaltung unter gleichzeitiger Umlagerung zu N-Acetyl-5-äthyl-benz(cd)indolin (VIIIa). Dessen UV.-Spektrum (Fig. 2) ist für diese Verbindungsklasse charakteristisch⁶⁾. Intermediär dürfte ein 1,3-Dihydro-benz(cd)indol analog IV entstehen. Auch hier genügt offenbar die Einführung einer konjugierten Doppelbindung, um den Übergang in das stabilere Benz(cd)indolin-System zu ermöglichen. Saure Hydrolyse der N-Acetylgruppe von VIIIa lieferte das sekundäre Amin VIIIb, welches auch als Salz sehr unbeständig ist. Dies steht im Einklang mit unseren früheren Beobachtungen an Benz(cd)indolinen⁶⁾.

Die Entartung der Ketonfunktion in II lässt bereits eine *Reformatsky*-Reaktion mit Bromessigester und Zink nicht mehr zu. Immerhin ist die aktivierende Wirkung der Carbonylgruppe noch derart

¹⁾ F. C. Uhle, Am. Soc. **71**, 761 (1949).

²⁾ E. Krause & A. v. Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Berlin 1937, S. 42. ³⁾ Tcheoufaki, C. **1937**, II, 2982.

⁴⁾ J. A. Nieuwland & R. R. Vogt, The Chemistry of Acetylene, New York 1945, S. 47.

⁵⁾ Methylal besitzt ein gutes Lösungsvermögen für Acetylen.

⁶⁾ Vgl. C. A. Grob & J. Voltz, l. c.

ausgeprägt, dass mit Benzaldehyd die orange gefärbte Benzyliden-
verbindung IX erhalten werden kann.

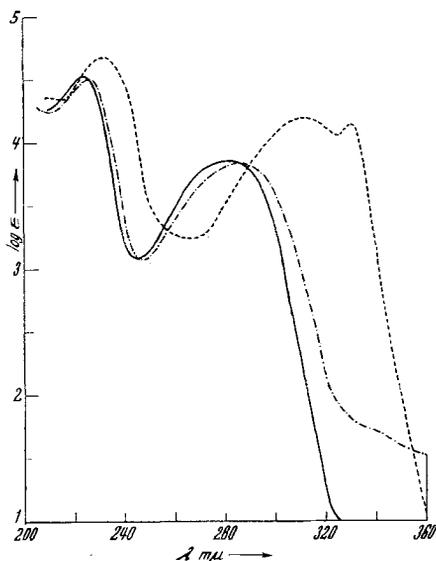
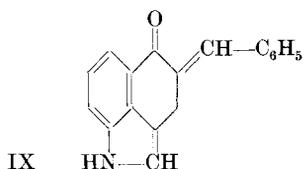


Fig. 2.

UV.-Spektren, aufgenommen in 95-proz. Alkohol.

1. ——— 5-Äthyl-5-oxy-1,3,4,5-tetrahydro-benz(c,d)indol (VIIa), λ_{\max} 225 und 282,5 $m\mu$,
log ϵ 4,54 und 3,86.
2. - - - 5-Äthynyl-5-oxy-1,3,4,5-tetrahydro-benz(c,d)indol (VIIc), λ_{\max} 226 und 286 $m\mu$,
log ϵ 4,50 und 3,84.
3. - · - N-Acetyl-5-äthyl-benz(c,d)indol (VIIIa), λ_{\max} 232,5, 313 und 331 $m\mu$, log ϵ 4,68,
4,20 und 4,14.

Wir danken der *Haco Gesellschaft AG.*, Gümligen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Die Smp. wurden auf einem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze $\pm 2^\circ$.

Isomerisierungsversuch mit N-Acetyl-5-oxy-benz(c,d)indolin (Ib), 1,5 g Ib¹⁾ und 2,5 g 10-proz. Palladium-Norit-Katalysator wurden in 250 cm³ Xylol und 50 cm³ Tetralin unter Durchleiten von Wasserstoff nach der früher beschriebenen Arbeitsweise²⁾ 12 Std. in einem Ölbad von 170⁰ erhitzt. Der Katalysator wurde abgenutzt und die klare, farblose Lösung bei 1⁰ stengelassen, wobei das Ausgangsmaterial praktisch quantitativ auskristallisierte.

¹⁾ C. A. Grob & J. Voltz, l. c.

²⁾ C. A. Grob & B. Hojer, l. c.

Acetylierung von 5-Keto-1, 3, 4, 5-tetrahydro-benz(cd)indol (II). a) *Zu III* *vermittels Natriumacetat*. Eine Lösung von 250 mg II und 250 mg frisch geschmolzenem Natriumacetat in 25 cm³ Acetanhydrid wurde 2,5 Std. unter Feuchtigkeitsausschluss unter Rückfluss gekocht. Nach Abdampfen des Acetanhydrids unter vermindertem Druck wurde der braune Rückstand mit Eiswasser versetzt und dreimal mit Essigester extrahiert. Nach Neutralwaschen und Trocknen (MgSO₄) des Essigesters wurde zur Trockne verdampft. Der kristalline Rückstand wurde aus Essigester-Petroläther kristallisiert und lieferte 265 mg (85%) N-Acetyl-1, 3, 4, 5-tetrahydro-benz(cd)indol (III), Smp. 144—146°. Sublimation bei 100° und 0,01 mm und nachfolgende Kristallisation aus abs. Äther ergab farblose Nadeln, Smp. 148—149°¹⁾.

C ₁₃ H ₁₁ O ₂ N	Ber. C 73,22	H 5,20	N 6,57%
(213,23)	Gef. „ 72,94	„ 5,20	„ 6,31%

Das p-Nitrophenylhydrazon von III kristallisierte aus viel Eisessig in gelb-orange gefärbten, rhombischen Plättchen; Smp. 285—287° unter Zers.

C ₁₉ H ₁₆ O ₃ N ₄	Ber. C 65,51	H 4,63	N 16,09%
(348,34)	Gef. „ 65,54	„ 4,55	„ 16,22%

b) *Zur Molekülverbindung von II und III* *vermittels Lithiumacetat*. Eine Lösung von 250 mg II und 250 mg frisch bereitetem²⁾ und entwässertem³⁾ Lithiumacetat in 10 cm³ Acetanhydrid wurde 10,5 Std.⁴⁾ unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss gekocht. Die gelbe Lösung wurde unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand zwischen Wasser und Essigester verteilt. Nach dem Neutralwaschen der Esterlösung und Trocknen (MgSO₄) wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in Benzol gelöst und durch Filtration durch eine kurze Al₂O₃-Säule von einem roten Öl befreit. Die nach Eindampfen des Benzols verbliebene Molekülverbindung, 235 mg (84%), kristallisierte aus Essigester-Petroläther in blass gelben Plättchen, Smp. 130—132° (Zers.), und liess sich zwischen 70 und 80° bei 0,001 mm unverändert sublimieren. Die gleiche Substanz kristallisierte praktisch quantitativ aus einer Lösung äquimolekularer Mengen von II und III in Chloroform-Petroläther aus.

C ₂₅ H ₂₀ O ₃ N ₂	Ber. C 74,98	H 5,24	N 7,29%
(384,42)	Gef. „ 75,38	„ 5,07	„ 7,40%

Die Substanz zersetzte sich in der Campherschmelze bei der Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast*.

c) *Zu N-Acetyl-5-acetoxy-benz(cd)indolin (V)* *vermittels Kaliumacetat*. Eine Lösung von 1 g II und 1 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat in 25 cm³ Acetanhydrid wurde 5 Std. unter Feuchtigkeitsausschluss und Rückfluss gekocht und dann unter vermindertem Druck z. Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und mit Essigester extrahiert. Nach Neutralwaschen und Trocknen (MgSO₄) der Esterlösung wurde diese unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde aus Essigester-Äther 1:1 kristallisiert und lieferte 1,0 g (68%) V, Smp. 169—171°, welches mit der früher erhaltenen Substanz vom Smp. 168—169° identisch war⁵⁾.

C ₁₅ H ₁₃ O ₃ N	Ber. C 70,56	H 5,14	N 5,49%
	Gef. „ 70,31	„ 5,11	„ 5,66%

V liess sich nicht durch obige Behandlung des N-Acetylketons III, welches dabei unverändert zurückerhalten wurde, herstellen.

5-Äthyl-5-oxy-1, 3, 4, 5-tetrahydro-benz(cd)indol (VIIa). Zu einer auf 0° gekühlten, ätherischen Lösung von Äthylmagnesiumbromid, hergestellt aus 750 mg Magnesiumspänen und 3,5 g Äthylbromid (zehnfache Menge bezogen auf II) in 50 cm³ Äther wurde unter Rühren eine Lösung von 500 mg II in 15 cm³ abs. Tetrahydro-furan

¹⁾ Smp. nach *F. C. Uhle*, l. c., 148—149°.

²⁾ *J. R. Partington & J. W. Skeen*, *Trans. Faraday Soc.* **32**, 976 (1936).

³⁾ *A. W. Davidson & W. H. McAllister*, *Am. Soc.* **52**, 507 (1930).

⁴⁾ Nach nur fünfständigem Erhitzen entstand ein weniger einheitliches Produkt.

⁵⁾ *C. A. Grob & J. Voltz*, l. c.; der dort angegebene Smp. 168—189° beruht auf einem Druckfehler.

im Laufe von 1 Std. zugetropft. Jeder Tropfen rief eine zinnoberrote Färbung der Lösung hervor, die rasch verschwand. Nach beendetem Zutropfen wurde zuerst 30 Min. bei 0°, dann über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Die farblose Reaktionslösung wurde vorsichtig mit eiskalter Ammonchlorid-Lösung zersetzt, die Ätherschicht abgetrennt und die wässrige Lösung erschöpfend ausgeäthert. Die vereinigten Ätherlösungen wurden neutralgewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und eingedampft. Der hellgelbe Rückstand wurde aus Äther-Petroläther 1:1 kristallisiert und lieferte 500 mg (85%) VIIa, Smp. 138 bis 143° (Zers.). Weitere Kristallisation aus Benzol-Petroläther lieferte farblose, kurze Prismen, Smp. 142–144° (Zers.).

$C_{13}H_{15}ON$	Ber. C 77,57	H 7,51	N 6,96%
(201,26)	Gef. „ 77,63	„ 7,45	„ 6,95%

5-Isopropyl-5-oxy-1, 3, 4, 5-tetrahydro-benz(ed)indol (VIIb). Zu einer *Grignard*-Lösung aus 750 mg Magnesiumspänen, 3,9 g Isopropylbromid (10-facher Überschuss) und 50 cm³ abs. Äther wurde eine Lösung von 500 mg II in 15 cm³ abs. Tetrahydrofuran wie oben zugetropft, wobei die zinnoberrote Farbe länger bestehen blieb und sich ein Niederschlag bildete. Nach beendetem Zutropfen wurde 2 Std. bei Raumtemperatur weiter gerührt und anschliessend 20 Min. auf dem Dampfbad unter Rückfluss erwärmt. Die nun farblose Suspension wurde mit Eiswasser und Ammonchlorid versetzt, wobei sich das Gemisch zunächst rot und dann gelb färbte. Die ätherischen Auszüge wurden gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und hinterliessen beim Eindampfen ein gelbes Öl. Dieses wurde in Petroläther-Benzol 1:1 gelöst, an 15 g neutralem Al_2O_3 adsorbiert und mit demselben Lösungsmittel eluiert, wobei etwas Keton II zurückgewonnen werden konnte. Die Benzoleluate lieferten 180 mg VIIb. Smp. 142–144°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther erhöhte sich der Smp. der in kurzen Prismen kristallisierenden Substanz auf 150–151° (Sintern ob 140°).

$C_{14}H_{17}ON$	Gef. C 78,10	H 7,96	N 6,51%
(215,28)	Ber. „ 77,99	„ 8,04	„ 6,48%

5-Äthynyl-5-oxy-1, 3, 4, 5-tetrahydro-benz(ed)indol (VIIc). In einem 1,5 l Dreihalskolben, der mit mechanischem Rührer, Tropftrichter und Kühler versehen war, wurde eine *Grignard*-Lösung aus 8 g Magnesiumspänen und 30 g Äthylbromid in 150 cm³ abs. Methylal¹⁾ hergestellt. Nach Versetzen mit weiteren 700 cm³ Methylal wurde so lange gereinigt und getrocknetes Acetylen eingeleitet, bis die Ausscheidung eines weissen Niederschlages vollständig war. Die Suspension wurde abermals mit Methylal auf insgesamt 1,2 l verdünnt und unter Rühren mit einer Lösung von 1 g II in 50 cm³ abs. Tetrahydrofuran im Laufe von 4 Std. tropfenweise versetzt. Die zuerst zinnoberrote Lösung wurde allmählich bräunlich, wobei sich ein zähes braunes Öl an der Wand festsetzte. Nach weiterem, einstündigem Rühren wurde das Methylal bei Raumtemperatur im Vakuum abgedampft, wobei sich eine Eisschicht um den Kolben bildete. Der braune Rückstand wurde mit viel Äther überschichtet und mit Eiswasser und Ammonchlorid zersetzt. Die entstehende Emulsion wurde durch eine Nutsche mit Kieselgur (Super-Cel) filtriert, die Schichten getrennt und die wässrige Phase erschöpfend ausgeäthert. Die gewaschene und getrocknete (Na_2SO_4) Ätherlösung hinterliess nach dem Eindampfen unter vermindertem Druck 1 g gelbbraunes Öl, das sich zum Teil in Benzol-Petroläther 1:1 löste. Diese Lösung wurde an alkalifreiem Al_2O_3 chromatographiert.

Bei einigen solchen Ansätzen konnte mit Benzol-Petroläther 1:1 etwas Ausgangsmaterial eluiert werden. Mit Benzol-Äther 1:1 wurde jeweils kristallines Äthynylcarbinol VIIc, und zwar bestenfalls 180 mg (16%), eluiert. Dieses schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol in farblosen, rechtwinkligen Prismen bei 139–140° (Zers.).

$C_{13}H_{11}ON$	Ber. C 79,16	H 5,62	N 7,10%
(197,23)	Gef. „ 79,24	„ 5,58	„ 7,22%
Mikrohydrierung	Ber. 2 Mol H_2	Gef. 2,05 Mol H_2	2)

60 mg obiger Substanz VIIc wurde in 20 cm³ Feinsprit mit 20 mg vorhydriertem 10-proz. Palladium-Norit hydriert. Nach Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff kam die

¹⁾ A. Bourgon, Bl. Soc. chim. Belg. **33**, 101 (1924).

²⁾ Mikroanalytisches Laboratorium A. Peisker, Brugg.

Hydrierung zum Stillstand. Die Lösung wurde filtriert und eingedampft. Der Rückstand ergab nach zweimaliger Kristallisation aus Äther-Petroläther 40 mg VIIa.

N-Acetyl-5-äthyl-benz(cd)indolin (VIIIa) aus VIIa. Eine Lösung von 200 mg VIIa in 5 cm³ Acetanhydrid wurde mit ca. 2 mg p-Toluolsulfosäure versetzt und in einem Ölbad von 100° 30 Min. erwärmt, wobei sich das Gemisch dunkelviolett färbte. Nach dem Erkalten wurde unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand durch Aufnehmen und Abdampfen mit Benzol von Acetanhydrid befreit. Der Rückstand wurde an 10 g Al₂O₃ chromatographiert. Mit Benzol-Petroläther 1:1 wurden 140 mg (62%) Kristalle von VIIIa, Smp. 80—90°, eluiert, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther bei 100—101° schmolzen.

C ₁₅ H ₁₅ ON	Ber. C 79,97	H 6,71	N 6,22%
(225,28)	Gef. „ 79,89	„ 6,54	„ 6,31%

Erhitzen von VIIIa mit 2-n. HCl lieferte tiefblau gefärbtes, acetonlösliches Material.

Benzylidenverbindung IX von 5-Keto-1, 3, 4, 5-tetrahydro-benz(cd)-indol. Eine Lösung von 500 mg II und 600 mg frisch destilliertem Benzaldehyd in 10 cm³ Äthanol wurde mit 0,5 cm³ 2-n. NaOH versetzt, wobei die anfänglich hellgelbe Lösung in orange umschlug. Nach zweistündigem Stehen bei 20° wurden die ausgefallenen, orange gefärbten Nadeln (410 mg) abgesaugt und mit wenig Äthanol gewaschen. Smp. nach Kristallisation aus 95-proz. Äthanol 197—200°.

C ₁₈ H ₁₃ ON	Ber. C 83,38	H 5,05	N 5,40%	Gef. C 83,43	H 5,31	N 5,54%
------------------------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

IX ist unlöslich in kalter 2-n. HCl und NaOH.

Oxim von 5-Keto-1, 3, 4, 5-tetrahydro-benz(cd)indol. 1,70 g Keton II und 1,50 g Hydroxylamin-hydrochlorid wurden mit 5 cm³ abs. Pyridin und 50 cm³ abs. Äthanol 2 Std. auf dem Dampfbad erhitzt. Dann wurde bei 50—60° unter vermindertem Druck möglichst vollständig eingedampft, der Rückstand zwischen Essigester und Wasser verteilt und die Esterlösung unter vermindertem Druck eingedampft. Das hinterbliebene Öl wurde in 25 cm³ Äthanol gelöst, mit wenig Tierkohle kurz aufgekocht und filtriert. Das Filtrat wurde auf einen Viertel seines Volumens eingeengt und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach Anreiben kristallisierte das Oxim, 1,5 g, in prächtigen, hellgelben Nadelchen. Nach Umkristallisieren aus Methanol schmolzen diese bei 167—169°. Sie wurden anschliessend bei 0,01 mm und 140° sublimiert.

C ₁₁ H ₁₀ ON ₂	Ber. C 70,95	H 5,14	N 15,05%	Gef. C 70,81	H 5,19	N 14,99%
---	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

Das Oxim ist löslich in 2-n. NaOH, unlöslich in 2-n. HCl.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn *E. Thommen* und Frau *V. Thommen* ausgeführt.

SUMMARY.

In contrast to the facile isomerisation of 5-hydroxy-benz(cd)-indoline (Ia) to 5-keto-1, 3, 4, 5-tetrahydro-benz(cd)indole (II) reported earlier, its N-acetyl derivative Ib is not isomerised to the N-acetylated ketone III in the presence of a palladium catalyst.

The latter compound is obtained from II with acetic anhydride in the presence of sodium acetate. Upon similar treatment in the presence of potassium acetate, II reverts to the benz(cd)indoline system V.

The tendency towards addition of nucleophilic reagents, with the exception of *Grignard* reagents, to the keto group in II is markedly decreased. The addition product (VIIa) of ethyl magnesium bromide reverts to the benz(cd)indoline system VIII upon dehydration.

The implications of these findings are discussed on the basis of relative resonance stabilisation.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.