

Zur *Fischer*-Indol-Umlagerung sterisch gehinderter Systeme, 6. Mitt.:

Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, 22. Mitt.¹

Von

Gert Kollenz

Institut für Organische Chemie, Universität Graz, Österreich

(Eingegangen am 3. August 1977)

Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, XXII—The Fischer-Indole Rearrangement of Sterically Hindered Systems, VI

The N,N-diphenylhydrazones **1** and **7** combine with oxalyl chloride yielding the corresponding 2,3-dihydropyrrole-2,3-diones (**2**), the indeno[1,2-*b*]pyrrol-2,3-dione derivative **8 a** and the 1-diphenylamino-4,5-tetrahydrobenz[*g*]indol-2,3-dione (**8 b**). **2** can be rearranged into the pyrrolo[2,3-*b*]indole systems **3** by thermolysis in decaline. Heating of **3 a** gives ethyl 1,2-diphenyl-indole-3-carboxylate **5**, while **3 b** under the same conditions is converted into the (indolyl)-glyoxylic acid derivative **4**. The diaza-propellanes **9** are synthesized by thermolysis of **8** in decaline. Oxidative hydrolysis of **9** leads to the indole derivatives **10**, which on the other hand are made by *Fischer* indole synthesis starting with **7**.

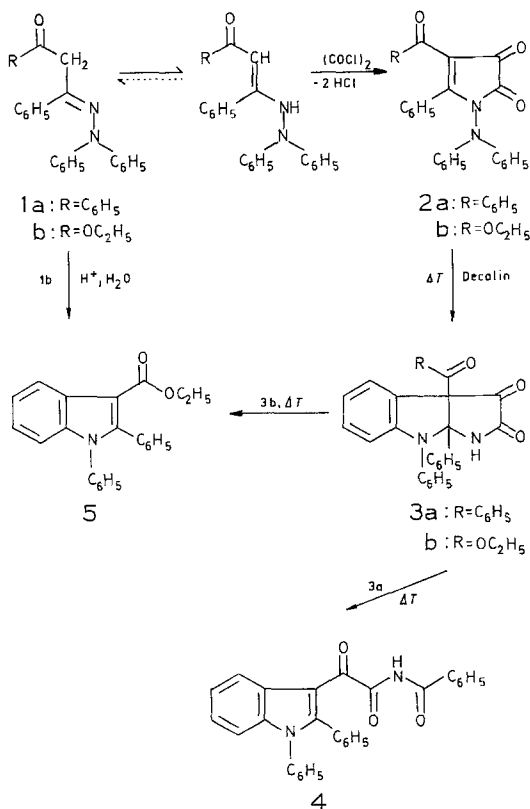
In einer Reihe von Mitteilungen² ist über das Problem der nicht katalysierten, thermisch initiierten *Fischer*-Indol-Umlagerung von 1-Diphenylamino-4-alkyl-2,3-dihydropyrrol-2,3-dionen berichtet worden. Eine Weiterführung dieser Versuchsserie schien vor allem aus zwei Gesichtspunkten heraus interessant:

A. Welchen Einfluß hat der Ersatz des Alkyl-Substituenten am Ringknüpfungs-C-Atom durch elektronenentziehende Gruppen im Hinblick auf den Reaktionsablauf bzw. die Stabilität des zu erwartenden Umlagerungsproduktes.

B. Ist durch Einsatz von 4,5-verbrückten, cyclischen Pyrrol-2,3-dionen bei gleichbleibendem Umlagerungsverhalten ein relativ einfacher Weg zu heterocyclischen N-Propellanen möglich?

A) Die durch Kondensation von Dibenzoylmethan bzw. Benzoylessigester³ mit asym. N,N-Diphenylhydrazin in Äthanol/Eisessig synthetisierbaren Diphenylhydrazone **1** liegen nach den ¹H-NMR-

spektroskopischen Daten (Signale der olefinischen Protonen bei $\delta = 4,8$ bzw. $5,9$ ppm) in aprotischer Lösung fast ausschließlich in der Enhydrazin-Form vor, wodurch die Kondensation mit Oxalylchlorid zu den entsprechenden tiefrot gefärbten 4-Acyl-2,3-dihydropyrrol-2,3-dionen **2**



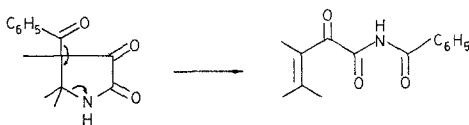
begünstigt wird. Die Strukturen von **2** sind sowohl durch die Ergebnisse der Elementaranalysen als auch durch die charakteristischen IR-Absorptionsbanden der Dicarbonyl-Gruppierungen bei $1765, 1720 \text{ cm}^{-1}$ für **2 a** bzw. $1770, 1715 \text{ cm}^{-1}$ für **2 b** gesichert.

Unterwirft man **2 b** der Thermolyse in Xylol oder Decalin, so läßt sich eine glatte Umlagerung zum erwarteten gelben 3 a-Benzoyl-pyrrolo[2,3-*b*]indol **3 b** erzielen, welches durch IR-, ^1H -NMR- sowie MS-Daten eindeutig identifiziert ist.

Im Fall von **2 a** hingegen hängt der jeweilige Reaktionsverlauf von den Thermolysebedingungen ab: 15min. Erhitzen von **2 a** in Decalin auf 160°C führt zur Bildung des erwarteten Pyrrolo[2,3-*b*]indols **3 a**, bei

1stündiger Thermolyse jedoch läuft die Reaktion zum (Indolyl-)glyoxylsäurederivat **4** weiter. Die der Verbindung **4** zugeschriebene Konstitution eines (1,2-Diphenyl-3-indolyl)-glyoxylsäure-N-benzoylamids ist durch die Ergebnisse der Elementaranalyse sowie IR-spektroskopische Daten ($\text{C}=\text{O}$ -Absorptionsbanden bei 1690, 1670 und 1645 cm^{-1}) und massenspektrometrische Fragmentierung [$m/e = 444$ (M^+ , 5%), 323 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$, 10%), 296 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCO}$, 15%), 105 (Benzoyl, 100%)] gestützt. Beim Erhitzen von **2 a** scheint sich also zunächst in kinetisch kontrollierter Reaktion **3 b** zu bilden, welches sich bei längerem Erwärmen zum thermodynamisch stabilen **4** isomerisiert. Dies läßt sich auch experimentell zeigen, da reines **3 b** sich unter identischen Thermolysebedingungen zu **4** stabilisiert.

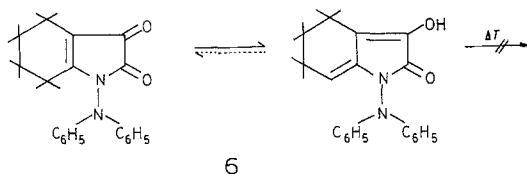
Dieser intramolekulare Eliminierungsschritt **3 a** $\rightarrow$ **4** ist auch an 3aH-pyrrolo[2,3-*b*]indolen beobachtet und der dritten Phase der Fischer-Indolisierung entsprechend interpretiert worden^{2d}. Im Fall der Umwandlung **3 a** $\rightarrow$ **4** bedeutet dies gleichzeitig eine Benzoylierung der NH-Gruppe.



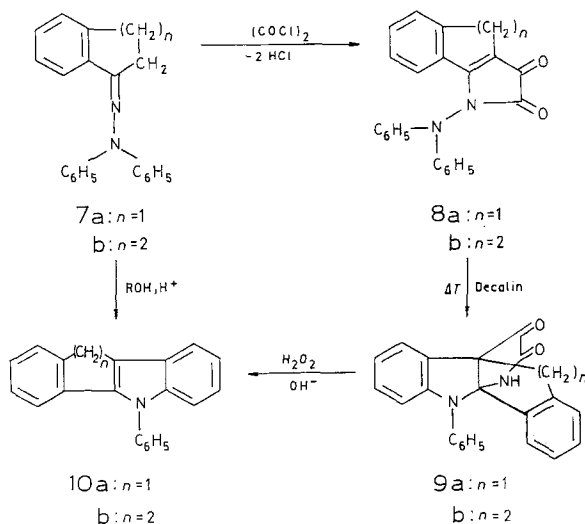
Versuche, auch an **3 b** eine analoge Indolisierung unter intramolekularer Wanderung der Carbäthoxy-Gruppe durch Thermolyse zu erzwingen, schlugen fehl. Es läßt sich als stabiles Thermolyseprodukt der 1,2-Diphenyl-indol-3-carbonsäureäthylester (**5**) isolieren, wie ein Vergleich mit einem Literaturpräparat⁴, hergestellt aus dem Hydrazon **1 b**, beweist. Die Reaktion nimmt also hier einen bereits früher^{2a} an 3a-Alkyl-pyrrolo[2,3-*b*]indolen beobachteten Verlauf.

B) Erste Versuche zur Synthese heterocyclischer Propellan-Derivate unter Ausnützung der Pyrrolo[2,3-*b*]indol-Bildung aus entsprechend „kondensierten“ Pyrrol-2,3-dionen sind am Beispiel des 1-Diphenyl-amino-2,3,4,5,6,7-hexahydroindol-2,3-dions (**6**) begonnen worden, waren jedoch erfolglos. Das durch Kondensation von Cyclohexanon-N,N-diphenylhydrazon mit Oxalylehlorid synthetisierbare **6** liegt nämlich praktisch quantitativ in der Enol-Form vor. Dies beweisen neben dem Fehlen der für Pyrrol-2,3-dion-Systeme charakteristischen tiefroten Farbe auch die IR-Daten ($3200, 1690\text{ cm}^{-1}$ für OH, $\text{C}=\text{O}$) sowie das ^1H -NMR-Spektrum ($\delta = 1,5\text{--}2,6$ ppm, Trimethylen-Gruppe, 5,5 ppm olefin. Proton, 9,7 ppm, OH). Diese spektroskopischen Daten stehen in Übereinstimmung sowohl mit Strukturdaten, die Eistert et al.⁵ an ähnlich gebauten Pyrrol-2,3-dionen fanden, als auch mit den Ergebnissen

einer EHT-Modellrechnung an solchen Systemen⁶. Auf Grund dieser fast vollständigen Enolisierung fehlt die für die Cyclisierungsphase der *Fischer-Indol-Synthese* essentielle Doppelbindung zwischen den Ringatomen 3 a und 7 a in **6**, und somit ist eine Umlagerung in das entsprechende Pyrrolo[2,3-*b*]indol-System nicht möglich.



Die aus 1-Indanon bzw. 1-Tetralon mit *N,N*-Diphenylhydrazin synthetisierbaren Diphenylhydrazone **7**⁷, die ihren ¹H-NMR-Spektren nach unter Normalbedingungen in der Hydrazone-Form vorliegen, können mit Oxalylchlorid zu den erwarteten, tiefrot gefärbten Pyrrol-2,3-dion-Systemen **8** reagieren. Letztere sind vor allem durch ihre C=O-



Absorptionsbanden im IR-Spektrum bei 1775, 1690 cm^{-1} (**8 a**) bzw. 1775, 1700 cm^{-1} (**8 b**) charakterisiert. In **8** ist nun die für den nachfolgenden *Fischer-Indol-Ringschluß* wesentliche Doppelbindung im Ringsystem fixiert, da keine Enolisierungsmöglichkeit gegeben ist. Somit sollte eine Cyclisierung von **8** zum entsprechenden Pyrrolo[2,3-*b*]indol-Abkömmling **9** möglich sein, was auch relativ leicht durch Erhitzen in Decalin auf 150–160 °C in Ausbeuten von 45–50% gelingt. Die

Propellan-Strukturen von **9** sind zunächst durch die Ergebnisse der Elementaranalysen und IR-spektroskopischen Untersuchung (**9 a**: 1770, 1720 cm^{-1} C=O, 3200 cm^{-1} NH; **9 b**: 1760, 1710 cm^{-1} C=O, 3250 cm^{-1} NH) im Vergleich mit anderen früher synthetisierten Pyrrolo[2,3-*b*]indolen² festgestellt worden. Neben den Signalen der CH₂- bzw. NH-Gruppen von **9** im ¹H-NMR-Spektrum gibt das von **9 a** aufgenommene ¹³C-NMR-Spektrum Auskunft über das Vorhandensein von sp³-C-Atomen neben Carbonylen und Aromaten (δ = 62,5 ppm CH₂, 89,4 ppm sp³-C-, das von den beiden N-Atomen flankierte sp³-C liegt im Aromatenbereich; 157,4 und 194,1 ppm Carbonyl-C-Atome). Auch der massenspektrometrische Zerfall von **9 b** (m/e = 366, M^+ 30%, 295, M^+ —NHCOCO 20%, 222, M^+ —C₆H₄CH₂CH₂CCO 100%) steht mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang.

Letztlich hat auch ein einfacher chemischer Abbau von **9** zusätzliche Hinweise für die Richtigkeit der Propellan-Struktur von **9** erbracht: Hydrolyse von **9** mit alkalischem H₂O₂ führt zur Abspaltung des COCONH-Ringes, wie bereits früher^{2a} an 3a-alkyl-substituierten Pyrrolo[2,3-*b*]indolen gezeigt werden konnte. Im Fall von **9 a**, **b** resultieren durch diesen oxidierenden Abbau die kondensierten Indol-Derivate **10**. Letztere sind auf unabhängigem Weg durch einfache, H⁺-katalysierte *Fischer*-Indol-Synthese der Hydrazone **7** synthetisierbar und damit auch identifizierbar. Das 11-Phenyl-5,6-dihydro-benzo[*a*]carbazol (**10 b**) ist auch mit einem Literaturpräparat⁷ identisch.

Abschließend soll nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Isomerisierung **8** $\rightarrow$ **9** eine Möglichkeit aufgezeigt hat, in nicht sehr aufwendiger Weise Zugang zu einer Gruppe von N-heterocyclischen Propellanen⁸ zu finden. Propellane ähnlicher Bauart sind auch von *Fritz et al.*⁹, auf anderem Wege, synthetisiert worden. Weitere Versuche, das am Beispiel der Umlagerung **8** $\rightarrow$ **9** aufgezeigte Reaktionsprinzip auch auf andere cyclische Systeme mit entsprechend fixierten Enhydrazin-Strukturelementen auszudehnen, sind im Gange.

Für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit sei Herrn Prof. Dr. E. Ziegler herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Herstellungsvorschrift der *N,N*-Diphenylhydrazone **1** bzw. **7**

Äquimolare Mengen (0,01 Mol) des jeweiligen Ketons und *N,N*-Diphenylhydrazin werden in 10 ml absol. *EtOH* gelöst und mit 1 ml Eisessig versetzt. Nach 20 Stdn. Stehen bei 20 °C kristallisiert man das ausgefallene Hydrazon **1 a** aus wenig *EtOH* um; Schmp. 123 °C, Ausb. 58%.

C₂₇H₂₂N₂O. Ber. N 7,18. Gef. N 7,25.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5,9 (s, CH=), 6,7—8,0 (m, Aromat), 12,3 ppm (s, NH).

*Benzoylessigsäureäthylester-N,N-diphenylhydrazon (1 b)*³

Schmp. 112 °C. Ausb. 85%.

C₂₃H₂₂N₂O₂. Ber. N 7,82. Gef. N 7,98.¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,3 (t, CH₃), 4,1 (qu, CH₂), 4,9 (s, CH=), 6,7 bis 7,3 (m, Aromat), 10,0 ppm (s, NH).*α-Hydrindon-N,N-diphenylhydrazon (7 a)*

Schmp. 132 °C, Ausb. 95%.

C₂₁H₁₈N₂. Ber. C 84,56, H 6,04, N 9,39.

Gef. C 84,51, H 6,19, N 9,62.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,3 und 2,8 (m, CH₂, CH₂), 6,8—7,9 ppm (m, Aromat).*α-Tetralon-N,N-diphenylhydrazon (7 b)*

Schmp. 89 °C, Ausb. 94%.

C₂₂H₂₀N₂. Ber. C 84,61, H 6,41, N 8,97.

Gef. C 84,65, H 6,61, N 8,95.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,7 (m, CH₂), 2,3 (t, CH₂), 2,7 (t, CH₂), 6,7 bis 7,3 ppm (m, Aromat).*4-Benzoyl-1-diphenylamino-5-phenyl-2,3-dihydropyrrol-2,3-dion (2 a)*

Zu einer Lösung von 2 g **1 a** in 30 ml absol. Et₂O gibt man unter Rühren 500 µl Oxalylchlorid direkt zu, wobei sich die Lösung sofort rot färbt; man saugt den roten Niederschlag nach 2stdg. Rühren bei 20 °C ab, wäscht mit wenig Et₂O und kristallisiert aus CCl₄ um. Ausb. 2 g (88%); Schmp. 183 °C.

C₂₉H₂₀N₂O₃. Ber. C 78,37, H 4,50, N 6,30.

Gef. C 77,97, H 4,77, N 6,55.

IR (KBr): 1765, 1720, 1630 cm⁻¹ (C=O).*2,3-Dioxo-1-diphenylamino-5-phenyl-2,3-dihydropyrrol-4-carbonsäureäthylester (2 b)*

Man tropft zu 1 g **1 b**, gelöst in 10 ml Et₂O, unter Rühren bei 20 °C 70 µl Oxalylchlorid zu. Die rote Lösung wird 10 Min. am Rückfluß erhitzt und steht dann 20 Stdn. Nach Eindampfen wird der rote kristalline Rückstand aus CCl₄ umkristallisiert. Schmp. 148—150 °C, Ausb. 1 g (87%).

C₂₅H₂₀N₂O₄. Ber. C 72,81, H 4,85, N 6,79.

Gef. C 72,71, H 4,96, N 7,07.

IR (KBr): 1770, 1715, 1700 cm⁻¹ (C=O).*3a-Benzoyl-2,3-dioxo-8,8a-diphenyl-1,2,3,3a,8,8a-hexahydropyrrolo-[2,3-b]indol (3 a)*

0,2 g **2 a** werden 15 Min. in 2 ml Decalin auf 160 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 3 ml Petroläther und saugt ab. Durchgerieben mit Et₂O, läßt sich das Rohprodukt aus EtOH reinigen; gelbe Prismen, Schmp. 207—209 °C, Ausb. 100 mg (50%).

C₂₉H₂₀N₂O₃. Ber. C 78,37, H 4,50, N 6,30.

Gef. C 78,07, H 4,72, N 6,46.

IR (KBr): 3100—3200 (NH), 1760, 1725, 1680 cm⁻¹ (C=O).

2,3-Dioxo-8,8a-diphenyl-1,2,3,3a,8,8a-hexahydro-pyrrolo[2,3-b]indol-3a-carbonsäureäthylester (3 b)

Nach 90 Min. Erhitzen von 500 mg **2 b** in 20 ml absol. Xylol unter Rückfluß fallen beim Erkalten 0,27 g (55%) gelbes **3 b** an; Schmp. 214 bis 216 °C (aus *EtOH*).

$C_{25}H_{20}N_2O_4$. Ber. C 72,81, H 4,85, N 6,79.

Gef. C 73,00, H 5,00, N 7,03.

IR (KBr): 3200—3050 (NH), 1765, 1745, 1720 cm^{-1} (C=O).

1H -NMR (*DMSO-d*₆): δ = 0,7 (t, CH₃), 3,4 (qu, CH₂), 6,4—7,3 (m, Aromat), 11,5 ppm (s, NH).

MS: m/e = 412 (M^+ , 100%), 341 [M^+ —NHCOCO, (0%)], 296 (—OC₂H₅, 65%), 270 (65%), 235 (70%).

(1,2-Diphenyl-3-indolyl)-glyoxylsäure-N-benzoylamid (4)

a) Man erhitzt 500 mg **2 a** in 5 ml Decalin etwa 1 Stde. auf 160—170 °C, kühlt ab und verdünnt mit *Et*₂O, Schmp. (aus *EtOH*) 253—255 °C, Ausb. 200 mg (40%).

b) Man erhitzt 100 mg **3 a** in 2 ml Decalin auf 160 °C, kühlt ab, verdünnt mit Äther und saugt ab. Schmp. (aus *EtOH*) 255 °C, Ausb. 50 mg (50%).

$C_{29}H_{20}N_2O_3$. Ber. C 78,37, H 4,50, N 6,30.

Gef. C 78,09, H 4,69, N 6,40.

IR (KBr): 3250 (NH), 1690, 1665, 1640 cm^{-1} (C=O).

MS: m/e = 444 (M^+ , 5%), 323 (M^+ —C₆H₇CONH₂, 10%), 296 (M^+ —C₆H₅—CONHCO, 15%), 105 (Benzoyl, 100%).

1,2-Diphenyl-indol-3-carbonsäureäthylester

Die Thermolyse von 150 mg **3 b** bei 210—215 °C ist nach etwa 10 Min. beendet. Nach dem Erkalten reibt man mit *MeOH* an. 50 mg (40%) farblose Kristalle, Schmp. (aus *EtOH*): 149—150 °C; sie sind mit einem aus dem Diphenylhydrazon **1 b** synthetisierten Literaturpräparat⁴ identisch.

$C_{23}H_{19}NO_2$. Ber. N 4,10. Gef. N 4,14.

1-Diphenylamino-2,3,4,5,6,7-hexahydro-indol-2,3-dion (6)

2,8 g Cyclohexanon-N,N-diphenylhydrazon werden in 30 ml absol. Äther mit 1,4 g Oxalylechlorid 2 Stdn. bei 30 °C gerührt. Schmp. (aus *EtOH*) 223 °C; Ausb. 3,45 g (99%).

$C_{20}H_{18}N_2O_2$. Ber. C 75,45, H 5,69, N 8,80.

Gef. C 74,98, H 5,71, N 8,79.

IR (KBr): 3250 (OH), 1690 cm^{-1} (C=O).

1H -NMR (*DMSO-d*₆): δ = 1,5—2,6 (m, Trimethylen), 5,5 (t, CH=), 6,6—7,3 (m, Aromat), 9,7 ppm (s, OH).

1-Diphenylamino-3,4-dihydro-2H-indeno[1,2-b]pyrrol-2,3-dion (8 a)

Zu einer Lösung von 1,2 g **7 a** in 40 ml Äther tropft man unter Rühren bei 20 °C 480 μ l Oxalylechlorid langsam zu und läßt 20 Stdn. stehen; 0,9 g (63%) rote Nadeln; Schmp. (aus Eisessig) 181—182 °C.

$C_{23}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 78,40, H 4,54, N 7,95.

Gef. C 78,36, H 4,68, N 7,98.

IR (KBr): 1775, 1690 cm^{-1} (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,6$ (s, CH_2), 6,9—7,7 ppm (m, Aromat).

1-Diphenylamino-2,3,4,5-tetrahydro-benz[g]indol-2,3-dion (8 b)

300 mg **7 b** in 15 ml Äther werden mit 90 μl Oxalylchlorid etwa 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach 20stdg. Stehen bei 20 °C hat sich ein Niederschlag abgesetzt; Schmp. (aus *EtOH*) 165 °C, Ausb. 0,3 g (85%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 78,68, H 4,91, N 7,65.

Gef. C 78,61, H 5,07, N 7,56.

IR (KBr): 1775, 1700 cm^{-1} (C=O).

12,13-Dioxo-5-phenyl-5H,10H-9b,4b-(iminoäthano)-indeno[1,2—b]indol (9 a)

Man erhitzt 0,2 g **8 a** in 5 ml Decalin 3 Min. auf 160 °C bis zur Entfärbung, kühlt ab, löst den Niederschlag in CHCl_3 und fällt mit wenig Petroläther (*PÄ*) einen dunklen amorphen Niederschlag, von dem man abfiltriert. Aus dem Filtrat fällt durch weiteren *PÄ*-Zusatz eine gelbe Substanz aus; Äthanol goldgelbe Nadeln, Schm. 253—255 °C, Ausb. 0,1 g (50%).

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 78,40, H 4,54, N 7,95.

Gef. C 78,23, H 4,77, N 8,05.

IR (KBr): 3200—3050 (NH), 1770, 1720 cm^{-1} (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 3,5$ (d, CH_2), 6,2—7,4 (, mAromat), 11,4 ppm (s, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO): $\delta = 62,5$ (CH_2), 89,4 (sp^3 -Verknüpf. C-Atom), 157,5 (C=O), 194,1 (C=O).

13,14-Dioxo-11-phenyl-5,6-dihydro-6a,11a-iminoäthanobenzo[a]carbazol (9 b)

Nach 10 min. Erhitzen von 200 mg **8 b** auf 150 °C in 5 ml Decalin beginnt aus der noch heißen Lösung eine gelbe Substanz auszufallen, die, heiß abgesaugt, mit Cyclohexan/*PÄ* gewaschen wird. Ausb. 80 mg (40%). Schmp. 256—258 °C (aus *EtOH*).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 78,69, H 4,91, N 7,65.

Gef. C 78,58, H 5,03, N 7,54.

IR (KBr): 3200—3050 (NH), 1760, 1710 cm^{-1} (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 2,3$ (t, CH_2), 2,6 (t, CH_2), 6,2—7,4 (m, Aromat), 11,4 ppm (s, NH).

MS: $m/e = 366$ (30%, M^+), 295 (20%, $M^+ - \text{NHCOCO}$), 222 (100%, $M^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCO}$?).

5-Phenyl-5,10-dihydro-indeno[1,2—b]indol (10 a)

a) Man gibt zu 100 mg **9 a**, suspendiert in 10 ml 2*N*-NaOH und 5 ml *EtOH*, portionsweise unter Rühren 5 ml 30proz. H_2O_2 zu, läßt über Nacht stehen und kristallisiert den Niederschlag aus *EtOH* um. Ausb. 50 mg (63%). Schmp. 103—104 °C.

b) 500 mg **7 a**, gelöst in heißem *EtOH*, werden mit 3 ml konz. HCl 5 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisiert man aus *EtOH*

um; farblose Kristalle, Schmp. 104 °C, Ausb. 0,25 g (53%). Die unter a) und b) isolierten Verbindungen sind identisch.

C₂₁H₁₅N. Ber. C 89,68, H 5,33, N 4,98.

Gef. C 89,57, H 5,46, N 5,15.

IR (KBr): keine OH, NH, keine C=O.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,7 (s, CH₂), 6,8—7,7 ppm (m, Aromat).

11-Phenyl-5,6-dihydro-benzo[a]carbazol (**10 b**)⁷

a) Zu einer Suspension von 0,2 g **9 b** in 20 ml 2*N*-NaOH und 10 ml *EtOH* werden portionsweise unter Rühren bei 20 °C 5 ml 30proz. H₂O₂ zugegeben. Nach 5 Stdn. wird der farblose Niederschlag abgesaugt. Ausb. 0,16 g (100%), Schmp. (aus *EtOH*) 138—140 °C.

b) 500 mg **9 b** löst man in sied. *EtOH* und kocht mit 1 ml konz. HCl, bis ein farbloser Niederschlag auszufallen beginnt (etwa 2 Min.). Schmp. (aus *EtOH*) 140 °C, Ausb. 0,3 g (75%).

C₂₂H₁₇N. Ber. C 89,49, H 5,76, N 4,74.

Gef. C 89,34, H 5,88, N 4,96.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,0 (s, CH₂), 6,4—7,5 ppm (m, Aromat).

Literatur

- ¹ XXI. Mitt.: G. Kollenz, G. Kriewitz, W. Ott und E. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).
- ² Als 1. bis 5. Mitt. dieser Reihe gelten: a) G. Kollenz, E. Ziegler, M. Eder und E. Prewedourakis, Mh. Chem. **101**, 1597 (1970); b) G. Kollenz, Mh. Chem. **102**, 108 (1971); c) Mh. Chem. **103**, 947 (1972); d) G. Kollenz und Ch. Labes, Ann. Chem. **1975**, 1979; e) Ann. Chem. **1976**, 174.
- ³ A. Hantzsch und E. v. Hornbostel, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 3009 (1897).
- ⁴ J. W. Schulenburg und S. Archer, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3091 (1961).
- ⁵ B. Eistert, G. W. Müller und Th. J. Arackal, Ann. Chem. **1976**, 1031.
- ⁶ H. Sterk und G. Kollenz, Z. Naturforschg. **26 b**, 1116 (1971).
- ⁷ G. Wittig und B. Reichel, Chem. Ber. **96**, 2854 (1963).
- ⁸ D. Ginsburg, Acc. Chem. Res. **1969**, (2), 121.
- ⁹ H. Fritz und P. Losacker, Ann. Chem. **709**, 135 (1967); dort Hinweise auf weitere Literaturstellen.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Doz. Dr. G. Kollenz
 Institut für Organische Chemie
 Isotopenabteilung
 Universität Graz
 Heinrichstraße 28
 A-8010 Graz
 Österreich