

Hans-J. Teuber und Lutz Vogel

## Pyrazolo[3.4-c]carbazole aus Cyclohexandion-(1.4)-bis-phenylhydrazon<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 30. April 1970)



Cyclohexandion-(1.4)-bis-phenylhydrazon (**1**) reagiert in 70proz. Methanol oder Äthanol/*n*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> außer zu **2** und **3** zu 3-Amino-carbazol (**4**) und wenig sek. Amin **30** sowie zu den Tetrahydro-pyrazolo[3.4-c]carbazolen **10** bzw. **11**. Diese entstehen durch Kondensation des hypothetischen 3-Phenylhydrazono-carbazols **7** mit dem aus dem Lösungsmittel durch Dehydrierung (Phenylhydrazin-Kation) gebildeten Form- und Acetaldehyd. Zusatz dieser Aldehyde zum Reaktionsgemisch erhöht die Ausbeute an **10** und **11**. Benzaldehyd liefert analog **12**. — **10**–**12** lassen sich dehydrieren (**16**, **17**) und unter Ringspaltung oxydieren sowie abbauen (Ketolactame **19**–**22**, Carbonsäuren **23** und **27**, Ketoester **24**, Lacton **25**). Permanganat in Aceton führt **11** unter NN-Verknüpfung in das Dimere **28** mit geöffnetem Pyrazolring über. — Die Spektren der vorgenannten Verbindungen erlauben zusammen mit dem Nuclear-Overhauser-Effekt, zu Gunsten einer angulären statt linearen Verknüpfung von Pyrazol- und Carbazol-System zu entscheiden.

### Pyrazolo[3.4-c]carbazoles from 1.4-Cyclohexanedione Bis(phenylhydrazone)<sup>1)</sup>

The products of the reaction of 1.4-cyclohexanedione bis(phenylhydrazone) in 70perc. methanol or ethanol/*n*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> are, in addition to **2** and **3**, mainly 3-aminocarbazole (**4**) (with a little of the corresponding sec. amine **30**) and the tetrahydro-pyrazolo[3.4-c]carbazoles **10** or **11**, respectively. These latter compounds arise by condensation of the hypothetical 3-phenylhydrazonocarbazole **7** with formaldehyde or acetaldehyde formed by concomitant dehydrogenation of the solvent (phenylhydrazinium ion as oxidant). Addition of these aldehydes to the reaction mixture raises the yields of **10** and **11** considerably. Benzaldehyde correspondingly gives rise to the formation of **12**. **10**–**12** can be dehydrogenated (**16**, **17**) and can undergo oxidation as well as degradation with ring opening (ketolactams **19**–**22**, carboxylic acids **23** and **27**, ketoester **24**, lactone **25**). — Permanganate in acetone transforms **11** to the dimer **28** with one pyrazole ring opened. — The spectra of the aforementioned compounds together with the Nuclear Overhauser Effect permit a decision in favor of an angular rather than a linear junction of the pyrazole and carbazole systems.



Unsere Versuche zur Fischer-Synthese mit Cyclohexandion-(1.4)-bis-phenylhydrazon (**1**)<sup>2)</sup> hatten außer dem Indolo-carbazol **23**,<sup>4)</sup> 3-Hydroxy-carbazol (**3**) und dem

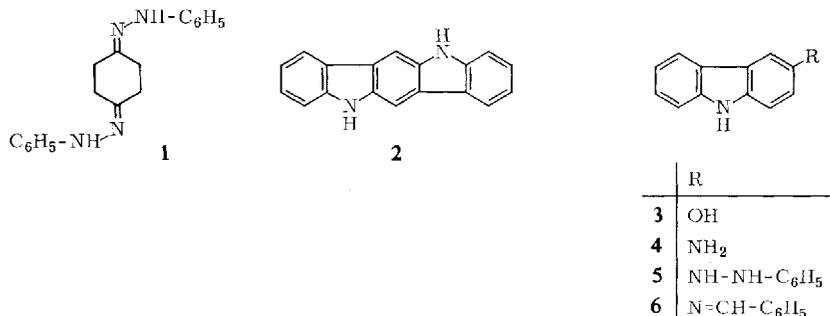
<sup>1)</sup> Teil der Dissertation von L. Vogel, Univ. Frankfurt am Main 1969.

<sup>2)</sup> H.-J. Teuber, D. Cornelius und U. Wölcke, Liebigs Ann. Chem. **696**, 116 (1966).

<sup>3)</sup> B. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1963**, 3097.

<sup>4)</sup> J. Harley-Mason und E. H. Pavri, J. chem. Soc. [London] **1963**, 2504.

vermeintlichen 3-Phenylhydrazino-carbazol (**5**) als vierten Stoff eine unbekannte Verbindung  $C_{20}H_{17}N_3$  ergeben. Nachstehend berichten wir über deren Konstitution und korrigieren außerdem die Annahme der Bildung von 3-Phenylhydrazino-carbazol<sup>3)</sup>.

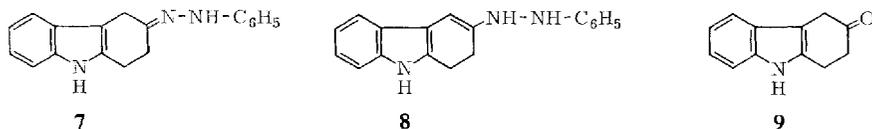


### 3-Amino-carbazol und 3-Hydroxy-carbazol

Das von *Robinson*<sup>3)</sup> beim Cyclisieren von **1** mit Eisessig/ Schwefelsäure erhaltene angebliche 3-Phenylhydrazino-carbazol (**5**) haben auch wir unter abgeänderten Bedingungen, nämlich beim Cyclisieren mit 1*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 70proz. Äthanol erhalten. Die Analyse entspricht jedoch sowohl der Formel C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (entsprechend **5**) wie derjenigen C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Tatsächlich bestätigt das Massenspektrum das geringere Molekulargewicht, das außerdem durch die Isolierung des neutralen Sulfats (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewiesen wird. Die Annahme, daß 3-Amino-carbazol (**4**) statt **5** vorliegt, paßt im übrigen zu der Isolierung von 3-Hydroxy-carbazol (**3**).

Das Vorliegen von 3-Amino-carbazol (Ausb. 21–25%) wird bewiesen, abgesehen von Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und der Isonitril-Reaktion, durch die Bildung des entsprechenden *N*-Benzyliden-Derivats **6** mit Benzaldehyd (ohne Lösungsmittel). Die Bildung von **6** in Gegenwart von Säure<sup>2)</sup> kann also nicht mit einer Spaltung der hypothetischen Verbindung **5** in Zusammenhang gebracht werden. Das Vorliegen von 3-Amino-carbazol wird außerdem durch den Spektren-Vergleich mit der aus 3-Nitro-carbazol gewonnenen Verbindung **4** bestätigt (IR-, UV-, NMR-, Massenspektrum). Das IR-Spektrum von **4**, das uns ursprünglich auf den Irrtum aufmerksam machte, spricht mit dem Fehlen einer Bande im Bereich von 14–14.5  $\mu$  gegen eine aromatische Monosubstitution und damit gegen Formel **5**. Die Bande bei etwa 13.4  $\mu$  entspricht der *o*-Disubstitution von **4**.

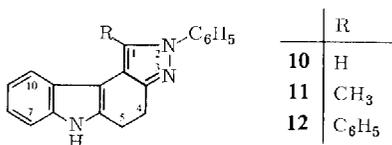
**4** dürfte über die Zwischenstufe des 3-Phenylhydrazono-tetrahydrocarbazols **7** und seines konjugierten Enamins **8** gebildet werden, Zwischenstufen, die aus einmaliger Fischer-Reaktion von **1** resultieren. Wir nehmen an, daß **8** disproportioniert, möglicherweise intramolekular, wodurch Ring C dehydriert und die Seitenkette unter Abspaltung von Anilin hydriert wird. Tatsächlich wird bei der Umsetzung von **1** Anilin gefaßt.



Es ist auch daran zu denken, daß **7** zu 3-Oxo-tetrahydrocarbazol **9**<sup>4)</sup> hydrolysiert werden und dann mit Ammoniak reagieren könnte, das aus dem abgespaltenen, in saurer Lösung dehydrierend wirkenden Phenylhydrazin<sup>5,6)</sup> stammt. Die Bildung von 3-Hydroxy-carbazol ( $\sim 5\%$ ) ist ein Beweis für eine solche Hydrolyse.

### Pyrazolo-carbazole (Bildungsweise)

Die von uns schon früher<sup>2)</sup> aufgefundene Verbindung  $C_{20}H_{17}N_3$  erwies sich als Pyrazolo-carbazol **11**. Man erhält die Verbindung bei der Reaktion von **1** in 70proz. Äthanol mit  $1n$   $H_2SO_4$  in etwa 1–2proz. Ausbeute, wenn man den bei der Reaktion anfallenden rotbraunen Niederschlag trocknet, mit Chloroform extrahiert und den Auszug über Aluminiumoxid chromatographiert. Arbeitet man statt in Äthanol in 70proz. Methanol, so faßt man zu 0.5 bis 0.7% das Pyrazolo-carbazol  $C_{19}H_{15}N_3$  (**10**).



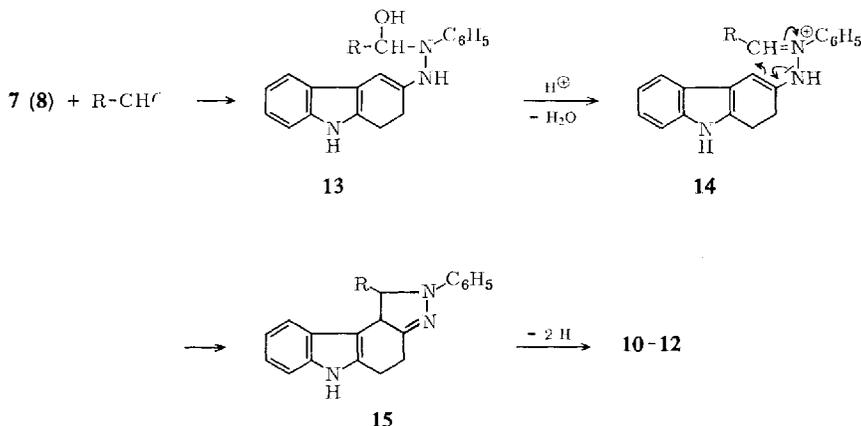
**10** und **11** enthalten ein bzw. zwei Kohlenstoffatome mehr als das Ausgangsphenylhydrazon **1**. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß die Lösungsmittel Methanol und Äthanol als Bausteine fungieren. Man weiß — und der vorliegende Befund bestätigt dies —, daß Alkohole vom Phenylhydrazin-Kation zu Aldehyden dehydriert werden<sup>5,6)</sup>. Tatsächlich führt der Zusatz von Acet- oder Formaldehyd, zweckmäßig in Form ihrer weniger flüchtigen Phenylhydrazone, zu einer Steigerung der Ausbeuten an **11** bzw. **10** um das zehnbis zwanzigfache. Setzt man **1** in 70proz. Methanol/ $nH_2SO_4$  bei Gegenwart von 0.4 Mol Benzaldehyd (oder auch in Gegenwart von Benzaldehyd-phenylhydrazon) um, so resultiert das entsprechende Pyrazolo-carbazol  $C_{25}H_{19}N_3$  (**12**) (Ausb. 10%). Das geschilderte Verfahren ist anscheinend generell zur Synthese der noch unbekanntenen Pyrazolo[3.4-c]carbazole geeignet.

Hinsichtlich des Reaktionsverlaufs dürfte das nach einmaligem Fischer-Ringschluß aus **1** gebildete 3-Phenylhydrazono-tetrahydrocarbazol **7** als solches oder in der Enaminform **8** mit dem Aldehyd eine Mannich-Reaktion eingehen, wobei der Aldehydammoniak **13** oder das mesomere Kation (Anhydroniumbase) **14** als Zwischenstufen fungieren. C-4 des Dihydrocarbazol-Systems dient dabei als elektronenspendendes Zentrum. Man kommt so zum Pyrazolin **15**, das zu den Pyrazolen **10–12** dehydriert wird (Phenylhydrazinium-Ion oder Luftsauerstoff)<sup>7)</sup>.

<sup>5)</sup> J. Kenner und E. C. Knight, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 341 (1936).

<sup>6)</sup> E. A. Braude und W. F. Forbes, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1762.

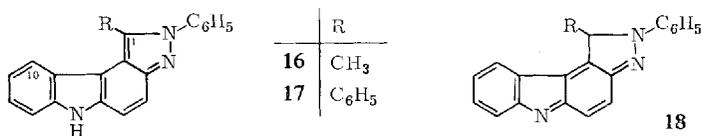
<sup>7)</sup> Vgl. Th. L. Jacobs, Heterocyclic Compounds (R. C. Elderfield), Bd. 5, S. 108, John Wiley & Sons, New York 1957; K. v. Auwers und P. Heimke, Liebigs Ann. Chem. **458**, 186, dort S. 199 (1927); K. v. Auwers und H. Mauss, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 611 (1926); A. N. Kost und I. I. Grandberg, Advances in Heterocyclic Chemistry (A. R. Katritzky und A. J. Boulton), Bd. 6, S. 384, Academic Press, New York 1966.



Eine analoge „Mannich-Reaktion“ hatten wir bei der Umsetzung von Cyclohexandion-(1.3)-monophenylhydrazonen mit Benzaldehyd zu Tetrahydroindazolen beobachtet<sup>8)</sup>. Sie hat auch sonst schon verschiedentlich zur Pyrazolin-Bildung gedient<sup>9)</sup>.

### Reaktionen der Tetrahydro-pyrazolo-carbazole 10–12

Das Ringsystem von 10–12 läßt sich dehydrieren und oxydativ spalten. Besonders leicht verliert 11 zwei Wasserstoffatome und geht in das farblose, vollaromatische Pyrazolo-carbazol 16 über. Autoxydation beim Aufkochen in Eisessig sowie Umsetzung mit Permanganat, Chromsäure oder Nitrosodisulfonat bewirken ebenfalls diesen Übergang. Auch die Alkalischmelze von 11 führt nur zu 16, was als ein Hinweis auf die Substitution des Pyrazolrings an N-2 gewertet werden kann, da der Pyrazolring ohne eine solche Substitution unter Ausbildung einer Nitrilgruppe geöffnet werden könnte<sup>10)</sup>.



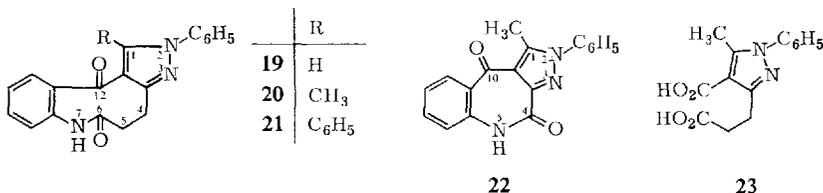
Von 10 und 12 ausgehend konnten wir mit den obigen Mitteln kein entsprechendes Dehydrierungsprodukt fassen, jedoch erhielten wir aus 12 bei der Einwirkung von alkalischem Wasserstoffperoxid geringe Mengen 17. In allen Fällen, auch bei 10, tritt mit den oben genannten Dehydrierungsmitteln vorübergehend eine intensive Blaufärbung ein, die entweder einer radikalischen oder chinoiden Zwischenstufe (Typ 18) zukommen dürfte.

<sup>8)</sup> H.-J. Teuber, E. Worbs und D. Cornelius, Chem. Ber. **101**, 3918, dort S. 3926 (1968).

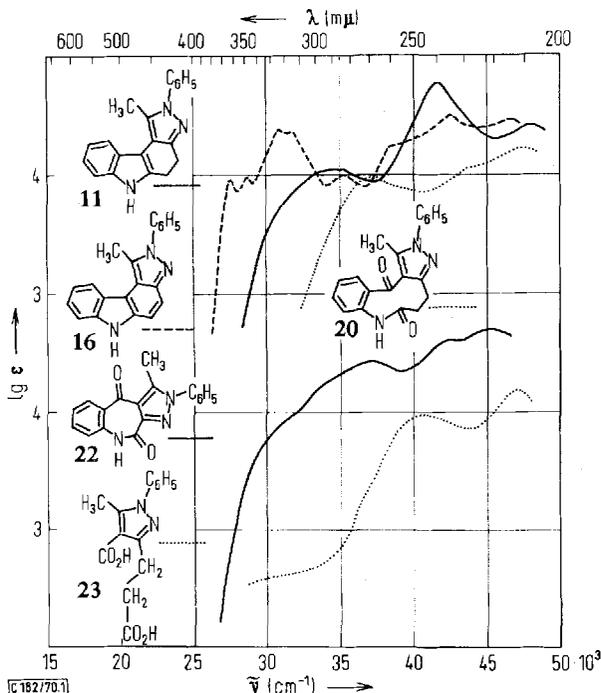
<sup>9)</sup> H. Hellmann und G. Opitz,  $\alpha$ -Aminoalkylierungen, S. 258/259, Verlag Chemie, Weinheim 1960; A. R. Frasca, Tetrahedron Letters [London] **1962**, 1115; E. B. Dennler und A. R. Frasca, Tetrahedron [London] **22**, 3131 (1966); Ch. L. Mao, F. E. Henoch und Ch. R. Hauser, Chem. Commun. **1968**, 1595; J. Houben und E. Pfankuch, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1594 (1926).

<sup>10)</sup> R. Huisgen, Angew. Chem. **72**, 359 (1960). Vgl. auch R. M. Carman, D. J. Brecknell und H. C. Deeth, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 4387.

Mit alkalischem Wasserstoffperoxid wird die Indol-Doppelbindung der Tetrahydropyrazolo-carbazole **10** und **11** gespalten. Es entstehen die farblosen Ketolactame **19** und **20**, vom gleichen Typ wie die Produkte der Oxydation von Indolen und Tetrahydrocarbazolen<sup>11)</sup> mit Persäuren, Ozon oder katalytisch angeregtem Sauerstoff. Ausgehend von **11** erhielten wir neben dem Lactam **20** das Benzazepin **22**, die Dicarbonsäure **23** sowie dehydriertes Edukt (**16**).



Erwartungsgemäß ähneln sich die UV-Spektren von **20** und **22** ( $\lambda_{\max} \sim 270 \text{ m}\mu$ ), wobei **22** jedoch eine stärkere Endabsorption aufweist. Das Spektrum von **23** ist gegenüber demjenigen des *N*-Phenyl-pyrazols durch eine Blauverschiebung ( $252 \rightarrow$

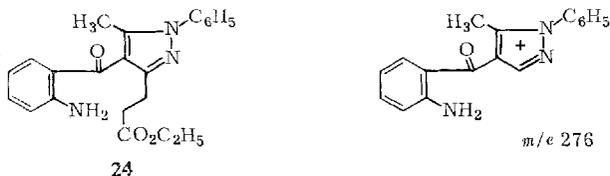


Abbild. 1. Oben: Absorptionsspektren der Pyrazolocarbazole **11** (---) und **16** (-·-) sowie von Ketolactam **20** (····) (in Methanol). Unten: Absorptionsspektren von Benzazepin **22** (—) und Dicarbonsäure **23** (· · · ·) (in Methanol)

<sup>11)</sup> R. J. S. Beer, L. McGrath und A. Robertson, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2118, 3283; B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. **72**, 614, 633, 1428 (1950); B. Witkop und J. B. Patrick, ebenda **73**, 2188, 2196 (1951); **74**, 3855 (1952); B. Witkop und S. Goodwin, ebenda **75**, 3371 (1953).

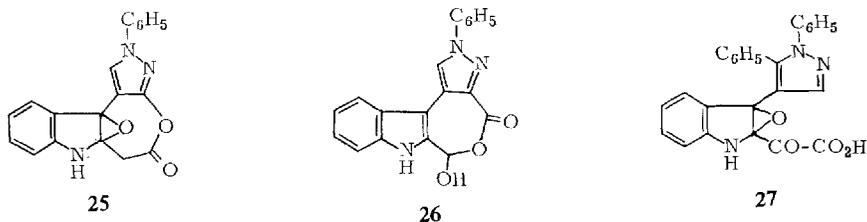
235  $m\mu$ ) und Extinktionsminderung gekennzeichnet (Abbild. 1), ein Unterschied, der durch Zusatz von Natriumhydroxid nur teilweise aufgehoben wird ( $\lambda_{\max}$  244  $m\mu$ ) und dem Einfluß der kernnahen Carboxy-Gruppe zuzuschreiben ist.

Der Lactamring von **20** wird mit heißer äthanol. Salzsäure unter Bildung des amorphen Ketoesters **24** geöffnet, dessen prim. Aminogruppe sich durch Diazotieren und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol nachweisen läßt.



Das Massenspektrum von **24** bestätigt die Bruttoformel  $C_{22}H_{23}N_3O_3$  (Hochauflösung). Die Gegenwart der Ester-Funktion ist an Ionen der Masse 349 ( $M - C_2H_4$ , McLafferty-Umlagerung), 332 ( $M - \cdot OC_2H_5$ ) und 304 ( $M - \cdot CO_2C_2H_5$ ) nachweisbar. Die folgende Äthylen-Abspaltung führt zum Ion  $m/e$  276.

Unter variierten Bedingungen kann mit alkalischem Wasserstoffperoxid aus **10** eine in Natriumhydroxid, nicht aber in Natriumcarbonat-Lösung lösliche Verbindung  $C_{19}H_{13}N_3O_3$  ( $m/e$  331) gefaßt werden, die, dem Schema  $-2H + 3O$  entsprechend, das Epoxy-lacton **25** sein könnte. Da im Massenspektrum, vom Molekül-Peak beginnend, kein Wasser eliminiert wird, halten wir eine Lactol-Struktur (**26**) für weniger wahrscheinlich. Das UV-Spektrum ähnelt bis zum gewissen Grade demjenigen von **22** (vgl. Abbild. 1).

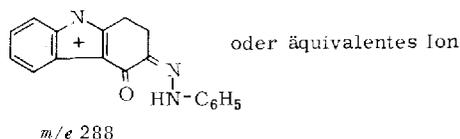
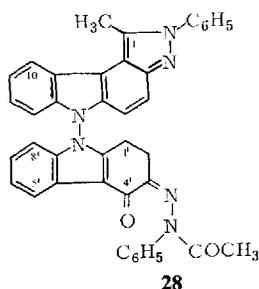


Von **12** ausgehend entstand mit alkalischem Wasserstoffperoxid statt des Ketolactams **21** wenig **17** und außerdem (nach dem Schema  $-2H + 4O$ ) in geringer Menge eine Säure  $C_{25}H_{17}N_3O_4$ , wahrscheinlich **27**.

Bemerkenswerterweise war das Ketolactam **21** aus **12** statt mit Wasserstoffperoxid auch mit Dichromat/Schwefelsäure erhältlich.

Auch der Pyrazolring ließ sich oxydativ spalten. Mit Permanganat in Aceton reagiert **11** analog dem Carbazol<sup>12)</sup> unter NN-Verknüpfung (NMR-Spektrum) zum Dimeren **28**, dessen eine Molekülhälfte vollaromatisch und dessen andere im Pyrazolring geöffnet vorliegt.

<sup>12)</sup> W. H. Perkin Jr. und S. H. Tucker, J. chem. Soc. [London] **119**, 216 (1921); J. McLintock und S. H. Tucker, ebenda **1927**, 1214; W. A. Waters und J. E. White, ebenda **C 1968**, 740.

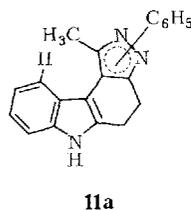
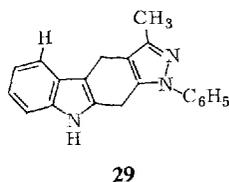


Das UV-Spektrum zeigt den gleichen Bandenreichtum wie **16** (vgl. Abbild. 1), das NMR-Spektrum analog ein Methyl-Signal bei  $\delta$  3.25 und ein 10-H zuzuordnendes Einprotonen-Dublett bei  $\delta$  8.7 (**16**:  $\delta$  3.1 bzw. 8.5). Das von der anderen Molekülhälfte herrührende Methyl-Signal bei  $\delta$  2.0 ist für die Gruppierung  $\text{CH}_3\text{CONR}_2$  charakteristisch. Sein Wert weicht erwartungsgemäß vom Wert  $\delta$  2.6 des Ketolactams **20** (sowie  $\delta$  2.65 bei **11**) erheblich ab. Die Methylen-Gruppen des hydroaromatischen Rings geben Signale bei  $\delta$  2.7–3.5 und 5'-H bei  $\delta$  7.65 (**11**: 7.8).

Das Massenspektrum bestätigt ebenfalls die angenommene Konstitution, da das Molekül-Ion ( $m/e$  626) in das **16** entsprechende Ion der Masse 297 (100%) sowie in das Ion  $m/e$  330 (25%) zerfällt, das unter Keten-Abspaltung  $m/e$  288 (50%) liefert. Die beiden Übergänge  $m/e$  626  $\rightarrow$  330  $\rightarrow$  288 sind durch metastabile Ionen belegt.

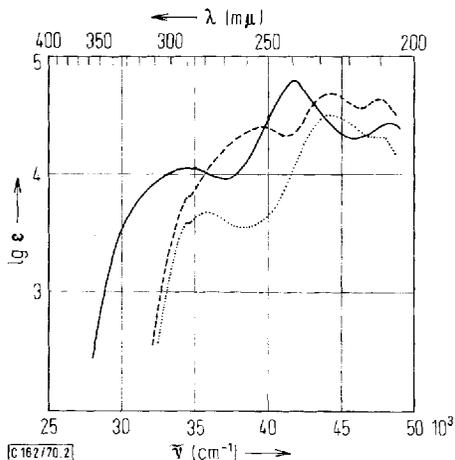
### Die Spektren der Pyrazolo-carbazole und Unterscheidung zwischen angulärer und linearer Anellierung mit Hilfe des Nuclear-Overhauser-Effekts

Auf das Vorliegen von Konstitution **10** und **11** war zunächst nur aus der Anwesenheit von ein bzw. zwei zusätzlichen Kohlenstoffatomen gegenüber der Ausgangsverbindung **1** und der Herkunft dieser Kohlenstoffatome aus einkondensiertem Form- bzw. Acetaldehyd geschlossen worden, ferner aus dem Verlust eines Stickstoffatoms, der aus der Abspaltung von Ammoniak nach einmaligem Fischer-Ringschluß resultiert. Zwar war der oxydative Abbau schon mehr oder weniger für die Gegenwart zweier benachbarter Methylen-Gruppen in **10** und **11** beweisend, jedoch erschien es uns wünschenswert, die angenommene anguläre Verknüpfung von Pyrazol- und Carbazol-System noch anderweitig zu bestätigen und eine etwaige lineare Anellierung (z. B. **29** statt **11**) mit Sicherheit auszuschließen.



Wir dachten zunächst an eine Unterscheidung mit Hilfe der UV-Spektren; denn in **29** sind Pyrazol- und Indolkern im Gegensatz zu **11** nicht konjugiert. Das Spektrum

von **29** sollte daher dem Superpositionsspektrum etwa von Tetrahydrocarbazol und *N*-Phenyl-pyrazol gleichen, während bei **11** eine gegenüber dem Superpositionsspektrum längerwellige Absorption zu erwarten war. Tatsächlich wird die längerwellige Absorption gefunden (Abbild. 2). Da im übrigen das Superpositionsspektrum von Tetrahydrocarbazol und *N*-Phenyl-imidazol (Abbild. 2) ebenfalls stark abweicht, ist auch eine **29** analoge Imidazol-Struktur ausgeschlossen.



Abbild. 2. Absorptionsspektren von Pyrazolo-carbazol **11** (—), von 1,2,3,4-Tetrahydro-carbazol und *N*-Phenyl-pyrazol (1:1) (---) sowie von 1,2,3,4-Tetrahydro-carbazol und *N*-Phenyl-imidazol (1:1) (····) (in Methanol)

Das NMR-Spektrum von **11** (in Deuterodimethylsulfoxid/Chloroform) weist außer einem Methyl-Singulett bei  $\delta$  2.65 ein Vierprotonen-Singulett bei  $\delta$  3.05 auf, dessen angedeutete Triplett-Aufspaltung die Nachbarschaft zweier Methylen-Gruppen wahrscheinlich macht. Unter den Aromaten-Signalen bei  $\delta$  7.0–7.8 [9] fällt ein nach tiefem Feld verlagertes Einprotonen-Multipllett bei  $\delta$  7.8 auf, dessen ausgezeichnete Lage an die des Signals von 5-H im 3-Amino-carbazol oder von 4- und 5-H im Carbazol<sup>13)</sup> erinnert.

Erwartungsgemäß fehlt beim Dehydrierungsprodukt **16** ein Methylen-Signal, während der Aromatenbereich des Spektrums die Anwesenheit zweier weiterer Wasserstoffatome anzeigt. Der vollaromatische Charakter des Tetracyclus von **16** kommt in einer Verschiebung des Signals von 10-H von  $\delta$  7.8 nach 8.5 zum Ausdruck, wo es als Dublett ( $J = 8$  Hz, mit Feinaufspaltung) in Erscheinung tritt. Das mit D<sub>2</sub>O löschbare NH-Signal wird bei  $\delta$  11.45 (**11**: 11.05) angetroffen, womit das NMR-Spektrum die Carbazol-Struktur bestätigt.

Noch sicherer gelingt es, mit Hilfe des kernmagnetischen Overhauser-Effekts<sup>14)</sup> zwischen angulärer und linearer Verknüpfung von Carbazol- und Pyrazolring zu

<sup>13)</sup> P. J. Black und M. L. Heffernan, Austral. J. Chem. **18**, 353, 707 (1965); vgl. C. A. **63**, 1684, 10883 (1965).

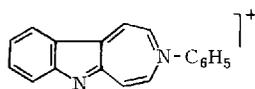
<sup>14)</sup> F. A. L. Anet und A. J. R. Bourn, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5250 (1965); J. G. Colson, P. T. Lansbury und F. D. Saeva, ebenda **89**, 4987 (1967); R. H. Martin und J. C. Nouls, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 2727, 2731.

unterscheiden. Nur bei angularer Verknüpfung sollten sich die Methyl-Gruppe von **11** bzw. **16** und das „gegenüber“ an C-10 befindliche, bei tiefstem Feld absorbierende Aromatenproton gegenseitig beeinflussen.

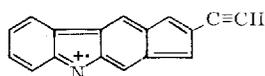
Tatsächlich läßt sich hier eine Kernspin-Wechselwirkung nachweisen: Einstrahlen an der Stelle der Methyl-Absorption ( $\delta$  2.65 bzw. 3.10) führt zu einer Intensitätszunahme des bei  $\delta$  7.8 bzw. 8.5 anzutreffenden Einprotonen-Multipletts um 20 bzw. 30%. Damit sind Formeln mit linearer Ringverknüpfung (z. B. **29**), aber auch sämtliche Imidazol-Strukturen ausgeschlossen, da sich hier die C-Methyl-Gruppe zu weit vom Partner an C-10 entfernt befinden würde.

Hinsichtlich der Konstitution von **10**–**12** stand allenfalls noch die Frage zur Diskussion, ob die Phenyl-Gruppe statt in der von uns bevorzugten 2-Stellung möglicherweise am benachbarten Stickstoffatom in 3-Stellung lokalisiert sein könnte (vgl. **11a**). Da bei der Darstellung der Verbindungen jedoch bereits der Zusatz von freiem Aldehyd (z. B. Benzaldehyd) und nicht nur des entsprechenden Aldehyd-phenylhydrazons zum Reaktionsgemisch zu einer wesentlichen Ausbeutesteigerung führt, war es sehr wahrscheinlich, daß die Stickstoffgruppierung des Pyrazolrings aus der Seitenkette des 3-Phenylhydrazono-tetrahydrocarbazols **7** und nicht aus dem zugesetzten Phenylhydrazon stammt. Die Bindungsanordnung der Seitenkette von **7** sollte dabei erhalten bleiben.

In Übereinstimmung mit dieser Annahme sind die Massenspektren von **10**–**12**, **16** und **17** sowie der Ketolactame **19**–**21**. Das Massenspektrum von **11** (Hochauflösung) bestätigt die Bruttoformel, die Abspaltung eines H-Atoms ( $m/e$  298) sowie mit  $m/e$  257 die nachfolgende Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Auch die nicht methylierte Stammverbindung **10** zeigt wie **11** einen starken (M–1)-Peak.



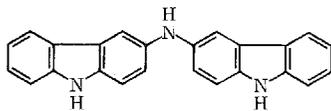
$m/e$  257



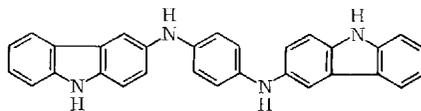
$m/e$  227

oder äquivalentes Ion

Bei den Dehydrierungsprodukten **16** und **17** findet ein in beiden Fällen analoger Zerfall statt. Typisch ist das Spektrum von **17** (Abbild. 3): Vom Molekül-Peak ( $m/e$  359) beginnend wird Benzol, dann zweimal Cyanwasserstoff abgespalten ( $m/e$  281  $\rightarrow$  254  $\rightarrow$  227); daneben erfolgt Eliminierung eines Phenylrestes sowie nachfolgend von Blausäure ( $m/e$  282  $\rightarrow$  255). Das Ion der Masse 255 könnte das (M–1)-Ion des Indolo-carbazols **2** sein. Es begegnet uns außer bei **2** (33% des Molekül-Peaks  $m/e$  256) auch bei der als Nebenprodukt von **10** in geringer Menge anfallenden Verbindung **30** sowie bei **31**<sup>15)</sup>.

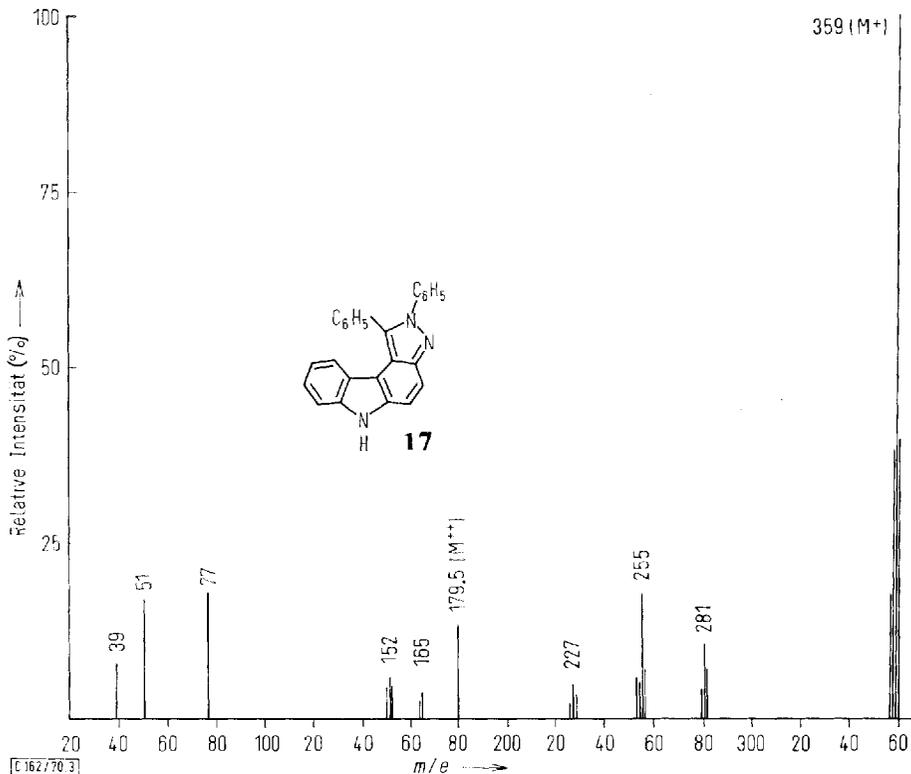


**30**



**31**

<sup>15)</sup> Vgl. H.-J. Teuber und L. Vogel, Chem. Ber. **103**, 3319 (1970), nachstehend.



Abbild. 3. Massenspektrum von Pyrazolo-carbazol 17

Die zur Diskussion stehende Unterscheidung zwischen linearer und angulärer Verknüpfung von Pyrazol- und Carbazol-System scheint uns durch die aus den Massenspektren der Ketolactame **19**–**21** zu ziehenden Schlußfolgerungen gestützt. Denn von einer Abspaltung des jeweiligen Substituenten am Pyrazolring abgesehen ( $M - R$  für  $R = H, CH_3, C_6H_5$ ), bestätigt der beobachtete Zerfall die Anwesenheit der Gruppierung  $HN-CO-CH_2-CH_2$ .

Bei **20** sind durch metastabile Ionen insbesondere die Methyl- und Kohlenmonoxid-Abspaltung aus dem Molekül-Ion ( $m/e$  331  $\rightarrow$  303) sowie der Übergang  $m/e$  302  $\rightarrow$  274 belegt. Beim Diphenyl-Derivat **21** bestätigen die Ionen  $m/e$  254.1 und 310.2 die Abspaltung des Phenylkerns aus dem Molekül-Ion sowie einen dem vorgenannten analogen Übergang ( $m/e$  364  $\rightarrow$  336). Tatsächlich entspricht der bei **19** und **21** beobachtete Zerfall völlig dem bei **20** beobachteten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, danken wir für die gewährten Beihilfen, besonders aber Herrn Dr. U. Scheidegger, Varian AG, Zürich, für die Messung des Kern-Overhauser-Effekts.

## Beschreibung der Versuche<sup>16)</sup>

*Cyclohexandion-(1,4)-bis-phenylhydrazon* (**1**): 6.0 g (53 mMol) *Cyclohexandion-(1,4)* in 40 ccm heißem Äthanol versetzt man in einem Guß mit 11.7 g (108 mMol) dest., 3–4 Tropfen *Eisessig* enthaltendem *Phenylhydrazin*. Das beim Anreiben sofort erstarrende Gemisch kocht man nach Zugabe von 90 ccm Äthanol, bis nahezu alles gelöst ist (5 Min.), und läßt langsam erkalten, wobei gelbe Blättchen kristallisieren. Zur Vervollständigung der Abscheidung läßt man noch 250 ccm Wasser einfließen, saugt ab und trocknet schnell auf Filterpapier: 14.5 g (93 %), Schmp. 149°. Mol.-Gew. (massenspektrometrisch) 292.

### A) Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf Cyclohexandion-(1,4)-bis-phenylhydrazon (**1**)

*2-Phenyl-2,4,5,6-tetrahydro-pyrazolo[3,4-c]carbazol* (**10**) und sein *1-Methyl-Derivat* (**11**) sowie *3-Amino- und 3-Hydroxy-carbazol* (**4** bzw. **3**): 14.5 g (~50 mMol) **1** in 250 ccm heißem *Methanol* oder *Äthanol* versetzt man in einem Guß mit 100 ccm *Schwefelsäure* (85 g Wasser + 15 g konz. Säure) und erhitzt die sofort tief rotbraune Lösung 1½ Stdn. zum Sieden (Rückfluß), wobei sich Ammoniumsulfat abscheidet. Man gießt dann in 2.5 l Wasser und saugt den ausgeflockten Niederschlag nach 12 Stdn. ab; nach Waschen mit Wasser und Trocknen im Vak.-Exsikkator (Phosphorpentoxid) 7.0–8.5 g (~40 %) rotbraunes Pulver.

Das Filtrat des amorphen Produkts wird mit konz. *Natronlauge* auf pH 12–14 gebracht, wobei *3-Amino-carbazol* (**4**) als grauer voluminöser Niederschlag ausfällt und sich in 2 Stdn. am Boden des Filterstutzens absetzt, so daß die darüberstehende Flüssigkeit abgehoben werden kann. Dann wird abgesaugt und bei 60° getrocknet: 2.5 g (21 %) **4** (Reinigung s. unten).

Der nach Ausäthern der etwa 3 l betragenden alkalischen Mutterlauge von **4** und Eindampfen gewonnene dunkle Rückstand (~2.5 g) liefert bei der Wasserdampfdestillation und nachfolgenden Äther-Extraktion *Anilin* (→ *Acetanilid*).

Jene 7.0–8.5 g rotbraunes Pulver extrahiert man mit 300 ccm dest. (alkoholfreiem) Chloroform etwa 12 Stdn. (Soxhlet-Apparatur), bewahrt den in der Extraktionshülse zurückgebliebenen rotbraunen Rückstand auf<sup>15)</sup> und filtriert den dunkelbraunen Auszug zur Entfernung der farbigen Verunreinigung über Aluminiumoxid nach *Brockmann* (Säulenfüllung 1.5 × 15 cm). Man gibt dann 100 ccm reines Chloroform nach, dampft das gelbbraune Eluat i. Vak. ein und reibt den braunen harzigen Rückstand mit 1–2 ccm Äthanol an. Die abgetrennten hellgelben Kristalle saugt man bei 0° ab und entfernt anhaftende braune Verunreinigungen durch Waschen mit Äthanol sowie Äther und kristallisiert aus Äthanol (schwachblaue Fluoreszenz) zu ~350 mg (1–2 %) farblosen Nadeln, **11**, vom Schmp. 251–253° um.

$C_{20}H_{17}N_3$  (299.4) Ber. C 80.24 H 5.72 N 14.04 Gef. C 80.30 H 5.85 N 14.04

<sup>16)</sup> Die Schmelzpunkte, im Metallblock bestimmt, sind unkorrigiert. Die UV-Spektren (in Methanol) wurden mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer DK 1 der Firma Beckman Instruments gemessen, die IR-Spektren (KBr-Preßling) mit dem Gerät von Perkin Elmer, Modell 21, die NMR-Spektren mit dem A-60 sowie HA-100 der Firma Varian (innerer Tetramethylsilan-Standard und, falls nicht anders vermerkt, in Deuteriochloroform). Die Massenspektren erhielten wir mit dem Gerät von Varian-MAT<sub>3</sub>CH 4/B (1967) bei einer Ionisationsenergie von 70 eV, einer Beschleunigungsspannung von 3 kV und einer Ionenquellen-Temperatur von 250° (SEV-Auffänger; Ionenquelle: E 4 B). Die Hochauflösung einzelner Peaks erfolgte mit dem Varian-MAT-Spektrometer SM 1 B, die Auswertung mit Hilfe der „Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry“ von J. H. Beynon und A. E. Williams, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam 1963.

Zur Analyse wurden die Substanzen i. Vak. getrocknet; bei Angabe nur einer Dezimalen im C- und N-Wert handelt es sich um Ultramikroanalysen nach *Walisch*.

UV:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) 285–290 (4.04), 240 (4.78) und 208 m $\mu$  (4.41) (vgl. Abbild. 1).

IR: Außer Bande bei 3125/cm (NH?) und je einer Aromaten-Doppelbande um 750 und 690/cm im 6 $\mu$ -Bereich nur zwei Banden bei 1595 und 1495 sowie Doppelbande bei 1441/cm.

Der Ansatz mit *Methanol* statt Äthanol wird analog aufgearbeitet und das nach Chromatographieren gewonnene Harz mit Äthanol zur Kristallisation gebracht: ~100 mg gelbes Rohprodukt, die man mit 20 ccm Äthanol aufkocht, wobei ein Teil ungelöst bleibt. Die gelbe Lösung liefert nach Einengen i. Vak. und Anreiben etwa 60 mg (0.5–0.7%) hellgelbe Nadeln, **10**, vom Schmp. 268–270°.

$C_{19}H_{15}N_3$  (285.3) Ber. C 79.97 H 5.30 N 14.73 Gef. C 79.9 H 5.23 N 14.8

UV:  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) 285 (3.73), 238 (4.65) und 210 m $\mu$  (4.30).

IR: Analog **11**, jedoch zusätzliche intensive Absorptionen bei 924 und (schwächer) 834/cm.

Jener ungelöste Anteil liefert aus Aceton (rötliche Fluoreszenz) 3–5 mg hellgelbe Schuppen, *Di-[carbazolyl-(3)]-amin* (**30**), vom Schmp. 340°.

$C_{24}H_{17}N_3$  (347.4) Ber. C 82.97 H 4.93 N 12.10  
Gef. C 82.4, 82.5 H 4.95, 5.24 N 11.4, 11.84

Aus viel Äthanol/Äther (2:1) (Kochen unter Rückfluß) winzige, silbriggraue Schuppen vom Zers.-P. 335° nach Sintern ab 325°.

IR: Scharfe NH-Bande bei 3378; Dreifachbande (schwach) um 1600; starke Doppelbande um 1480, ferner intensive Absorptionen bei 1250, 812, 747 und 727/cm.

Nach Eluieren von **10** bzw. **11** sowie von **30** vom Aluminiumoxid wäscht man mit 150 ccm Aceton nach, bringt das so gewonnene braune Eluat i. Vak. zur Trockne und sublimiert den Rückstand (~400 mg) bei 200–230°/15 Torr: *3-Hydroxy-carbazol* (**3**), farblose Schuppen vom Schmp. und Misch-Schmp. 258–260° (aus Xylol oder Petroläther) (Analyse).

Jene 2.5 g rohes *3-Amino-carbazol* (**4**) gehen durch Sublimieren bei 230°/15 Torr in 2.0 g blaßgelbe Nadeln über; rosafarbene Blättchen aus Äthanol/Wasser. Schmp. und Misch-Schmp. mit aus 3-Nitro-carbazol gewonnenem Amin **4** 255–256°. Positive Isonitril-Reaktion.

$C_{12}H_{10}N_2$  (182.2) Ber. C 79.09 H 5.53 N 15.38 Gef. C 78.92 H 5.17 N 15.28

Verlustreicher lassen sich jene 2.5 g auch aus Äthanol/Wasser allein (Aktivkohle) umkristallisieren (Schmp. 255–256°). Der Einwand, etwaiges 3-Phenylhydrazino-carbazol (**5**) habe sich erst beim Sublimieren in **4** umgewandelt, wird damit entkräftet.

Das *4-Sulfat* wird erhalten, wenn man das ursprüngliche rotbraune Reaktionsgemisch nach 1½stdg. Sieden auf 150 ccm einengt, in 500 ccm Wasser gießt, den rotbraunen Niederschlag absaugt und das schwefelsaure Filtrat dann weiter i. Vak. auf 10–15 ccm konzentriert (Anreiben). Eventuell mitkristallisierendes Ammoniumsulfat wird mit wenig Wasser herausgelöst und das zurückbleibende neutrale 4-Sulfat abgesaugt: Nach Waschen mit wenig Äthanol, dann Äther 1.7 g fast farblose Nadelchen vom Zers.-P. 273° nach Sintern und Dunkelfärbung ab 267° (aus Äthanol oder als derbe, blaßblaue Kristalle aus Wasser).

$(C_{12}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$  (462.4) Ber. C 62.33 H 4.80 N 12.12 Gef. C 62.25 H 4.83 N 11.78\*)

\* Mehrere Kontrollanalysen.

Das *3-Benzylidenamino-carbazol* (**6**) erhält man beim Erhitzen von 300 mg **4** mit 2.5 ccm *Benzaldehyd*, bis Lösung eingetreten ist, und anschließendem Abkühlen: 400 mg hellgelbe Prismen vom Schmp. 215°.

$C_{19}H_{14}N_2$  (270.3) Ber. C 84.42 H 5.22 Gef. C 84.69 H 5.54

*Verbesserte Darstellung von 10 durch Verwendung von Formaldehyd-phenylhydrazon:* 14.5 g (50 mMol) **1** und 2.4 g (20 mMol) *Formaldehyd-phenylhydrazon* löst man in 250 ccm heißem *Methanol*, versetzt in einem Guß mit der Mischung von 85 g Wasser und 15 g konz. *Schwefelsäure* und hält 1½ Stdn. im Sieden. Nach Eingießen in 2.5 l Wasser saugt man nach ½ Tag den ausgefallenen rotbraunen Niederschlag ab (9.3 g nach Waschen mit Wasser und Trocknen) und gewinnt durch Alkalisieren der Mutterlauge 2.3 g **4**. Chloroform-Extraktion der 9.3 g, Filtrieren der Lösung über Aluminiumoxid und weiteres Aufarbeiten mit Äthanol, wie oben beschrieben, liefern 1.5 g **10**, hellgelbe Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. und Misch-Schmp. 268–270°. Mit der oben beschriebenen Verbindung **10** in UV-, IR- und NMR-Spektrum übereinstimmend. Das sek. Amin **30** wurde im vorliegenden Fall nicht gefaßt.

*Verbesserte Darstellung von 11 durch Verwendung von Acetaldehyd-phenylhydrazon:* Man arbeitet, wie vorstehend beschrieben, jedoch mit 3.0 g (22.5 mMol) *Acetaldehyd-phenylhydrazon* und 250 ccm *Äthanol*. Außer 9.0 g rotbraunem Stoff und 2.5 g **4** faßt man nach Chromatographieren des Chloroform-Extrakts 2.3 g **11** vom Schmp. 251–253° (aus Äthanol) sowie nach starkem Einengen der Mutterlauge und Anreiben noch wenige mg **30** vom Schmp. 340°.

#### *1,2-Diphenyl-2,4,5,6-tetrahydro-pyrazolo[3,4-c]carbazol (12)*

a) *Unter Verwendung von Benzaldehyd-phenylhydrazon:* 14.5 g **1**, 3.5 g (18 mMol) *Benzaldehyd-phenylhydrazon*, 250 ccm *Methanol* und 15 g konz. *Schwefelsäure* in 85 g Wasser werden wie beschrieben umgesetzt und analog aufgearbeitet. Man gewinnt so 2.5 g **4** und 9.7 g rotbraunes Pulver, aus dem durch Extrahieren 2.3 g (13%) **12** gewonnen werden: Blaßgelbe Stäbchen und Lanzetten vom Schmp. 289° (aus Äthanol). Die Mutterlauge von **12** liefert etwa 500 mg (ca. 10%) *Benzaldehyd-phenylhydrazon* vom Schmp. 154° zurück.

C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub> (316.4) Ber. C 83.07 H 5.30 N 11.63 Gef. C 82.9 H 5.38 N 11.7

UV: λ<sub>max</sub> (lg ε) 365 (2.9, Schulter), 308 (3.95), 280–285 (3.97), 235 (4.63) und 210 mμ (4.52).

IR: 1587, 1488 und 1445, ferner 939, 767, 741 und 692/cm.

b) *Unter Verwendung von Benzaldehyd:* Der wie vorstehend mit 3.0 g (19 mMol) *Benzaldehyd* angesetzte Versuch liefert 2.3 g **4** und 10.0 g rotbraunen Stoff, aus dem durch Extrahieren 1.7 g (10%) **12** gewonnen werden. Schmp., Misch-Schmp., UV und IR wie unter a).

### **B) Dehydrierungs- und Oxydationsversuche an 10–12**

#### *1-Methyl-2-phenyl-2,6-dihydro-pyrazolo[3,4-c]carbazol (16)*

a) *Durch Dehydrierung mit Kalium-nitrosodisulfonat:* In die nachträglich mit 30 ccm Wasser verdünnte Lösung von 200 mg **11** in 100 ccm *Aceton* rührt man die Lösung von 1.0 g *Kalium-nitrosodisulfonat* und 1.0 g *Natriumdihydrogenphosphat* in 40 ccm Wasser (Farbumschlag nach Tiefblau, dann Grün). Nach 10 Min. fügt man nochmals die gleiche Menge des gepufferten Oxydationsmittels in 40 ccm Wasser hinzu und saugt am nächsten Morgen die ausgefallenen grünen Nadeln, 160 mg **16**, ab; nach Waschen mit Wasser aus Äthanol (mit Kohle) farblose glänzende Prismen vom Schmp. 278°.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (297.3) Ber. C 80.78 H 5.09 N 14.13

a) Gef. C 80.7, 80.9 H 4.99, 5.06 N 13.8, 13.7

c) Gef. C 80.56 H 5.08 N 13.50

UV: λ<sub>max</sub> (lg ε) 365 (3.95), 350 (3.98), 326 (4.38), 316 (4.36), 285 (4.00), 261 (4.23), 236 (4.50), 215 mμ (4.52) (vgl. Abbild. 1).

IR: Ähnlich **11**, jedoch zusätzliche Bande bei 794/cm.

b) *Durch Chromsäure-Oxydation*: Zu 200 mg **11** in 150 ccm Aceton tropft man langsam (20 Tropfen/Min.) die Lösung von 150 mg  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und 1 ccm konz. *Schwefelsäure* in 50 ccm Wasser. Die sofort zu beobachtende intensive Blaufärbung bleibt auch dann bestehen, wenn man, wie in einem zweiten Versuch, sofort einen starken Sauerstoffstrom durch die Lösung leitet: Es kommt nicht zur Farbaufhellung unter Bildung eines farblosen Peroxids (chinoider statt radikalischer Charakter der blauen Zwischenstufe?). Nach Zutropfen von insgesamt 25 ccm der Dichromatlösung ist das Reaktionsgemisch braun geworden. Man läßt es 15 Min. stehen, dampft i. Vak. völlig ein, übergießt mit 100 ccm Wasser, saugt den ausgefallenen Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Äthanol (Aktivkohle) zu 120 mg **16** vom Schmp. 278° um.

c) Auch durch *Autoxydation* von **11** (200 mg) beim Aufkochen in Eisessig (10 ccm) erhält man nach Erkalten und Einengen 170 mg farblose Nadeln, **16**, vom Schmp. 278° (aus Äthanol).

d) *Durch Alkalischemelze von 11*: 150 mg **11**, mit 1.0 g *Kaliumhydroxid* und 0.5 g *Natriumhydroxid* in einem Porzellantiegel (Metallbad) bei 280–310°  $\frac{1}{2}$  Stde. verschmolzen, liefern nach Auskochen der Schmelze mit 100 ccm Wasser und Ausäthern 95 mg **16** vom Schmp. 278° (aus Äthanol).

„*Dimeres*“ **28**: Die Lösungen von 200 mg **11** in 50 ccm heißem, über Permanganat dest. Aceton und von 300 mg *Kaliumpermanganat* in 5 ccm Wasser und 45 ccm Aceton werden vereinigt und 10 Min. zum Sieden erhitzt (Rückfluß). Dann fügt man zu der inzwischen durch ausgefallenes Mangandioxidhydrat braun gewordenen Mischung noch 300 mg festes Kaliumpermanganat, kocht 10 Min. und läßt 24 Stdn. stehen. Mit der gerade hinreichenden Menge *schwefliger Säure* wird der Manganschlämml gelöst und die Lösung nach Verdünnen mit 100 ccm Wasser mehrfach ausgeäthert. Die vereinigten Auszüge werden mit 50 ccm *n* NaOH gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die Lösung des festen, farblosen Rückstands in 10–20 ccm alkoholfreiem Chloroform chromatographiert man an Aluminiumoxid (nach *Brockmann*, Säulenfüllung  $1.5 \times 20$  ccm). Die erste mit dest. Chloroform vollständig eluierte Fraktion (Uvicord) liefert 70 mg farblose, mikroskopisch kleine Prismen vom Schmp. 300°.

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_2$  (626.9) Ber. C 76.66 H 4.83 N 13.41 Gef. C 76.7 H 4.92 N 13.0

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) 355 (4.03), 339 (4.05), 322 (4.35), 312 (4.32), 265–267 (4.38), 230–235 (4.68) und 224  $\mu$  (4.74).

IR: 1692 und 1678/cm (CO).

Im gleichen Versuch mit gewöhnlichem, nicht über Permanganat vorbehandeltem Aceton entsteht aus **11** nur **16**.

*Dehydrierungsversuche an 10 und 12 (Autoxydation in Eisessig)*: 200 mg **10** liefern nach 12stdg. Sieden in 20 ccm Eisessig, Eindampfen und Umkristallisieren des gelben Rückstands aus Äthanol ein ockerfarbened, teilweise aus Nadeln bestehendes Pulver vom Schmp. 221 bis 224°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3$  (383.3) Ber. C 80.54 H 4.63 N 14.83

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3$  (385.3) Ber. C 79.97 H 5.30 N 14.73

Gef. C 79.7 H 5.00 N 14.6

Nach der H-Analyse könnte ein Mischkristall (bzw. eine Molekülverbindung) 1 : 1 von **10** mit dem **16** entsprechenden Dehydrierungsprodukt vorgelegen haben. Für die Anwesenheit von noch unverändertem **10** spricht das NMR-Spektrum ( $\text{CH}_2$ -Signale). — Bei der Umsetzung von **10** mit Permanganat, Nitrosodisulfonat oder Dichromat/Schwefelsäure wurde zwar wie bei **11** eine tiefblaue Zwischenstufe beobachtet, jedoch war kein einheitliches Dehydrierungsprodukt zu fassen.

Wird **12** in 100 Tln. Eisessig gekocht (2 Stdn.), so tritt ebenfalls teilweise Dehydrierung zu **17** ein. Denn man isoliert beige-farbene Nadelchen vom Schmp. 239° (aus Äthanol), deren Massenspektrum aber noch einen deutlichen Molekül-Peak bei 361 aufweist.

$C_{25}H_{17}N_3$  (359.4) Ber. C 83.54 H 4.77 N 11.69

$C_{25}H_{19}N_3$  (361.4) Ber. C 83.07 H 5.30 N 11.63

Gef. C 82.8 H 5.05 N 11.3

*6.12-Dioxo-2-phenyl-2.4.5.6.7.12-hexahydro-pyrazolo[3.4-e] [1]benzazonin (19)*: Zur heißen Lösung von 400 mg **10** in 100 ccm Äthanol fügt man 40 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid* sowie 35 ccm 2*n* NaOH und hält die schäumende Mischung 1/2 Stde. bei 60–65°. Dann läßt man 3 Stdn. stehen, zieht bei 30–40° i. Vak. den Alkohol bis zur Trübung der Lösung ab, extrahiert nach Verdünnen mit 100 ccm Wasser mit Chloroform und gewinnt so 150 mg farbloses Rohprodukt, aus Äthanol derbe Prismen vom Zers.-P. 270–273°.

$C_{19}H_{15}N_3O_2$  (317.3) Ber. C 71.91 H 4.76 N 13.24 Gef. C 71.9 H 4.82 N 13.1

Im Massenspektrum ist der (M–1)-Peak bei 316 wesentlich intensiver (100%) als der Molekül-Peak (51%).

UV:  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) 268 (3.98), 225 (4.08) und 210 m $\mu$  (4.21).

IR: Ähnlich **20** (s. unten), jedoch scharfe NH-Bande bei 3226/cm.

*Verbindung  $C_{19}H_{13}N_3O_3$  (25?) aus 10*: Unter gegenüber der Reaktion **10** → **19** abgewandelten Bedingungen konnte aus **10** ein weiteres definiertes Produkt gefaßt werden. Zur Lösung von 400 mg **10** in 120 ccm heißem Äthanol fügt man 40 ccm *Wasserstoffperoxid* und 34 ccm 2*n* NaOH, kocht 12 Stdn. unter Rückfluß und arbeitet, wie zuvor beschrieben, auf. Aus der alkalischen Lösung konnte mit Chloroform kein definiertes Produkt gefaßt werden, jedoch ließen sich nach Ansäuern 80 mg **25** (?) extrahieren, hellgelbe Kristalle vom Schmp. 253–255° (aus Äthanol); nur natriumhydroxid-löslich, nicht löslich in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung.

$C_{19}H_{13}N_3O_3$  (331.3) Ber. C 68.87 H 3.96 N 12.68 Gef. C 68.2 H 3.92 N 12.5

Mol.-Gew. (massenspektrometrisch): 331.0963, ber. 331.0956.

UV:  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) 335 (3.87), 250 (4.32) und 225 m $\mu$  (4.55).

IR: 1727 (CO), 1637 und 1600/cm.

*6.12-Dioxo-1-methyl-2-phenyl-2.4.5.6.7.12-hexahydro-pyrazolo[3.4-e] [1]benzazonin (20)*, *4.10-Dioxo-1-methyl-2-phenyl-2.4.5.10-tetrahydro-pyrazolo[3.4-c] [1]benzazepin (22)* und *3-[5-Methyl-1-phenyl-4-carboxy-pyrazolyl-(3)]-propionsäure (23)*: Man setzt 400 mg **11** analog **10** um, fügt nach 1/2 stdg. Erhitzen auf 60–65° jedoch nochmals 20 ccm *Wasserstoffperoxid* hinzu und läßt 12 Stdn. ohne Wärmezufuhr stehen. Nach Einengen, wie oben beschrieben, und Verdünnen mit Wasser gewinnt man durch Chloroform-Extraktion 185 mg farbloses Rohprodukt, die aus der gerade notwendigen Menge heißem Äthanol umkristallisiert werden. Nach einigen Stdn. haben sich zwei Stoffe abgeschieden: 15 mg lange glänzende Nadeln vom Schmp. 278°, identisch mit dem Dehydrierungsprodukt **16**, sowie 150 mg derbe farblose Prismen, **20**, vom Schmp. 252° (Grünfärbung). Man trennt beide Stoffe mechanisch durch Aufschlänmen in Äthanol sowie Dekantieren und kristallisiert getrennt aus Äthanol um. Analyse von **20**:

$C_{20}H_{17}N_3O_2$  (331.4) Ber. C 72.49 H 5.17 N 12.68 Gef. C 72.4 H 5.24 N 12.7

UV:  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) 264 (4.11), 220–230 (4.05) und 213 m $\mu$  (4.34) (vgl. Abbild. 1).

IR: Intensive Banden bei 1669, 1634, 1597, 915 und 769/cm.

*3-[5-Methyl-1-phenyl-4-(2-amino-benzoyl)-pyrazolyl-(3)]-propionsäure-äthylester (24)*: 50 mg **20** in 10 ccm Äthanol werden mit 1.5 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt.

Die dann gelbe Lösung wird i. Vak. eingedampft, der zurückbleibende Lack in Chloroform aufgenommen und die Chloroform-Lösung nach Waschen mit Wasser wieder eingedampft. Das nicht kristallisierende Harz wurde massenspektroskopisch untersucht: Molekül-Peak 377.1722, ber. für  $C_{22}H_{23}N_3O_3$  377.1722. (Nach Diazotieren und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol  $\rightarrow$  orangefarbener Azofarbstoff).

Nach Ansäuern der mit Chloroform extrahierten alkalischen Oxydationslösung mit  $2n$   $H_2SO_4$  und erneuter Chloroform-Extraktion gewinnt man etwa 200 mg gelbes Harz, die in der gerade erforderlichen Menge siedendem Xylol aufgenommen und dann mit Benzin (Sdp.  $80-110^\circ$ ) bis zur beginnenden Trübung versetzt werden. Man erwärmt dann einige Stdn. auf dem Wasserbad (wiederholtes Anreiben) und läßt langsam erkalten, wobei sich blaßgelbe Nadelchen der *Dicarbonensäure* **23** abscheiden, die nochmals in der gleichen Weise umkristallisiert werden. Nach Sintern ab  $180^\circ$  Schmp.  $210-215^\circ$ . Löslich in  $Na_2CO_3$ -Lösung.

$C_{14}H_{14}N_2O_4$  (274.3) Ber. C 61.31 H 5.15 N 10.21 Gef. C 61.7 H 5.17 N 9.9

UV:  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) 235 (4.03) und 210 (4.13) bzw. (in methanol. NaOH-Lösung) 244 (3.98) und 213  $m\mu$  (4.14) (vgl. Abbild. 1).

IR: 2857 (Trog, OH) sowie Carbonylbanden bei 1724, 1709 und 1667 mit Schulter bei 1675/cm.

Dampft man die Mutterlauge von **23** i. Vak. ein, löst den gelben Rückstand in wenig Äthanol und läßt das Lösungsmittel bei gelegentlichem Anreiben im Verlauf von Tagen abdunsten, so erhält man 10–15 mg Kristalle des *Benzazepins* **22**, aus Äthanol farblose, glänzende Blättchen vom Schmp.  $308-310^\circ$ .

$C_{18}H_{13}N_3O_2$  (303.3) Ber. C 71.27 H 4.32 N 13.86 Gef. C 71.2 H 4.47 N 13.5

Mol.-Gew. (massenspektrometrisch) Gef. 303.1013, ber. 303.1007

UV:  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) 270 (4.32), 235 (4.62) und 220  $m\mu$  (4.70) (vgl. Abbild. 1).

IR: 1667 und 1626/cm.

Die Ausb. an **22** läßt sich steigern, wenn man 400 mg **11** in 100 ccm heißem Äthanol mit 40 ccm *Wasserstoffperoxid* und 35 ccm  $2n$  *NaOH* 12 Stdn. unter Rückfluß kocht und wie oben aufarbeitet. Man gewinnt durch Extrahieren der alkalischen Lösung 30 mg **16**, aber kein *Ketolactam* **20**, und nach Ansäuern und Ausziehen mit Chloroform wiederum einen gelben Lack, der mit 2 ccm Äthanol nach Stehenlassen und Anreiben 80 mg **22** liefert.

*1.2-Diphenyl-2.6-dihydro-pyrazolo[3.4-c]carbazol (17) und Ketosäure  $C_{25}H_{17}N_3O_4$  (27?)*: Man setzt 400 mg **12** in 100 ccm heißem Äthanol mit 40 ccm *Wasserstoffperoxid* (30proz.) und 30 ccm  $2n$  *NaOH* um, hält  $1/2$  Stde. bei  $60-65^\circ$ , gibt 20 ccm *Wasserstoffperoxid* nach und läßt 3 Stdn. stehen. Aufarbeiten unter Einengen, Wasserzugabe (100 ccm) und Chloroform-Extraktion ergeben 50 mg des ockerfarbenen Dehydrierungsprodukts **17** vom Schmp.  $294-295^\circ$  (aus Äthanol).

$C_{25}H_{17}N_3$  (359.5) Ber. C 83.54 H 4.77 N 11.69 Gef. C 83.1 H 4.90 N 11.3

UV:  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) 365 (4.00), 350 (4.06), 328 (4.42), 264 (4.41), 245–250 (4.35) und 215  $m\mu$  (4.68).

IR: Ähnlich **11**, **12** und **16**, jedoch (analog **16**) mit zusätzlicher Bande bei 800/cm.

Ansäuern mit  $2n$   $H_2SO_4$  und erneute Chloroform-Extraktion liefern ein hellgelbes Produkt (**27?**), das mit Äthanol in 70 mg farblose, durchsichtige Lanzetten vom Schmp.  $158^\circ$  übergeht (aus viel Äthanol); löslich in  $Na_2CO_3$ -Lösung.

$C_{25}H_{17}N_3O_4$  (423.4) Ber. C 70.91 H 4.05 N 9.93 Gef. C 71.6 H 4.28 N 9.96

UV:  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) 330 (3.65), 317 (3.80) und 218  $m\mu$  (4.52).

IR: Breite NH- und OH-Absorption bei 3333, CO-Bande bei 1705 und 1634/cm.

6.12-Dioxo-1.2-diphenyl-2.4.5.6.7.12-hexahydro-pyrazolo[3.4-e] [1]benzazonin (**21**): Das gesuchte Ketolactam **21** erhielten wir aus **12** statt mit Wasserstoffperoxid durch Einwirkung von Chromsäure: Zur Lösung von 200 mg **12** in 150 ccm Aceton tropft man unter Rühren die Lösung von 150 mg  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 1 ccm konz. Schwefelsäure in 50 ccm Wasser. Die sofort zu beobachtende Blaufärbung geht dabei in Rot und nach Zugabe von 30 ccm der Chromsäurelösung in Braun über. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. dampft man das Aceton i. Vak. ab, versetzt mit 100 ccm Wasser und macht mit 2*n* NaOH schwach alkalisch (pH 10–11). Dann wird mehrfach mit Chloroform ausgezogen. Die vereinigten Extrakte wäscht man mit Wasser, engt die Chloroformlösung auf 10 ccm ein und chromatographiert an Aluminiumoxid (Säulenfüllung  $5 \times 1$  cm). Man gewinnt ein gelbes Eluat, das nach Eindampfen und Anreiben des Rückstands mit Äthanol 125 mg eines ockerfarbenen Produkts (**21**) liefert, das, mehrfach aus Äthanol umgelöst, in derbe grünlich gelbe quadratische Tafeln übergeht. Es verliert bei  $160^\circ$  unter Aufschäumen Kristallalkohol und schmilzt nach Erstarren bei  $238^\circ$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (439.5) Ber. C 73.78 H 5.73 N 9.56 Gef. C 74.9 H 5.42 N 9.7

Das Mol.-Gewicht der lösungsmittelfreien Verbindung (393) wird durch das Massenspektrum bestätigt.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) 270–275 (3.98), 234 (4.44) und 210  $\mu\text{t}$ . (4.49).

IR: Ähnlich **20**.

[162/70]