

Enhydrazine, 21¹⁾

Lactame aus 1,2,3,9-Tetrahydro-4H-carbazol-4-onen

Vasilios Bardakos²⁾ und Wolfgang Sucrow*

Fachbereich Naturwissenschaften II der Gesamthochschule Paderborn,
Warburger Str. 100, D-4790 Paderborn

Eingegangen am 6. Mai 1977

Die Octahydro-4H-carbazol-4-on-oxime **2a**, **b** und **7** geben mit Polyphosphorsäure *Beckmann*-Umlagerung unter Alkylwanderung zu den Lactamen **4a**, **b** und **9**. *Semmler-Wolff*-Umlagerung wird nicht beobachtet. Aus den Oximtosylaten **3a**, **b** und **8** oder durch *Schmidt*-Reaktion mit den Octahydro-4H-carbazol-4-onen **1a**, **b** und **6** erhält man unter Aromatenwanderung die Lactame **5a**, **b** und **10**. Die Derivate des Tetrahydro-4H-carbazol-4-ons **11** verhalten sich analog.

Enehydrazines, 21¹⁾

Lactams from 1,2,3,9-Tetrahydro-4H-carbazol-4-ones

The octahydro-4H-carbazol-4-one oximes **2a**, **b**, and **7** undergo *Beckmann* rearrangements with polyphosphoric acid under alkyl migrations to the lactams **4a**, **b**, and **9**. *Semmler-Wolff* rearrangements are not observed. The oxime tosylates **3a**, **b**, and **8** or *Schmidt* reactions of the octahydro-4H-carbazol-4-ones **1a**, **b** and **6** give migrations of the aromatic group to the lactams **5a**, **b**, and **10**. The derivatives of the tetrahydro-4H-carbazol-4-one **11** give the corresponding products.

Wie bei unseren Untersuchungen über die Lactambildung aus Tetrahydro-4H-indazol-4-onen³⁾ haben wir nun auch den Cyclohexanonring einiger früher von uns dargestellter 9-Alkyl-1,2,3,9-tetrahydro-4H-carbazol-4-one^{4,5)} durch die *Schmidt*-Reaktion und durch die *Beckmann*-Umlagerung der Oxime und ihrer Tosylate zu Lactamen aufgeweitet und dabei teilweise ein anderes Reaktionsverhalten als bei den Tetrahydro-4H-indazol-4-onen beobachtet.

Die Octahydro-4H-carbazol-4-one **1a**, **b** und **6** lassen sich besser als über Enhydrazine nach der für **1a** von *Stetter* und *Lauterbach*⁶⁾ angegebenen Methode aus den leicht erhältlichen⁷⁾ 4-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrodibenzofuranen darstellen. Die Oxime und ihre Tosylate entstehen in üblicher Weise³⁾.

¹⁾ 20. Mittel.: W. Sucrow, M. Slopianka und H.-J. Vetter, Chem. Ber. 111, 791 (1978).

²⁾ Gast vom Laboratorium für Organische Chemie, Nationale Technische Hochschule Athen, Griechenland.

³⁾ V. Bardakos und W. Sucrow, Chem. Ber. 109, 1898 (1976).

⁴⁾ W. Sucrow und E. Wiese, Chem. Ber. 103, 1767 (1970).

⁵⁾ W. Sucrow, M. Slopianka und C. Mentzel, Chem. Ber. 106, 745 (1973).

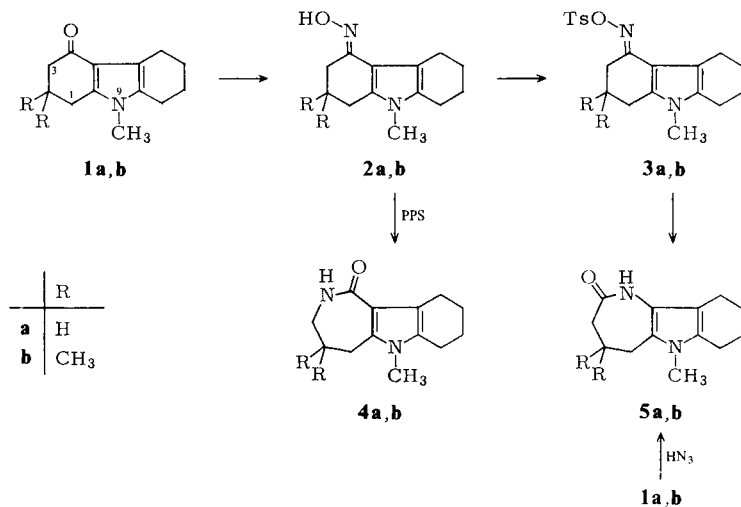
⁶⁾ H. Stetter und R. Lauterbach, Liebigs Ann. Chem. 655, 20 (1962).

⁷⁾ J. N. Chatterjea und R. R. Ray, Chem. Ber. 92, 998 (1959).

Die *E*-Konfiguration der Oxime **2a, b** ist aus den NMR-Spektren^{8,9)} zunächst nicht eindeutig ablesbar, denn dem Signal von CH₂-3 in **1b** bei $\delta = 2.2$ steht in **2b** ein Hochfeld-CH₂-Singulett bei nur $\delta = 2.4$ gegenüber. Bei Aufnahme der NMR-Spektren in Gegenwart von Verschiebungsreagenzien zeigt sich jedoch, daß dieses Signal in **2b** dem CH₂-1 zugehört, während das Tieffeld-CH₂-Singulett bei $\delta = 2.6$ durch Eu(FOD)₃ deutlich verschoben wird und demnach dem CH₂-3 zuzuordnen ist. Damit läßt die Verschiebung der CH₂-3-Gruppe von $\delta = 2.2$ in **1b** zu $\delta = 2.6$ in **2b** die *E*-Konfiguration des Oxims besonders klar erkennen.

Die Zuordnung des CH₂-Singulett in **1b** ist ebenfalls durch Verschiebungsreagenzien abgesichert. Das Singulett bei $\delta = 2.2$ wird durch Eu(DPM)₃ viel stärker verschoben als jenes bei $\delta = 2.5$, bei hinreichendem Zusatz von Verschiebungsreagenz erscheinen beide bei etwa gleichem Feld, schließlich rückt das Signal des CH₂-3 zu tieferem Feld als das des CH₂-1.

Im Gegensatz zu unseren Beobachtungen an den Oximen der Tetrahydro-4*H*-indazol-4-one³⁾, die mit Polyphosphorsäure ausschließlich *Semmler-Wolff*-Umlagerung erleiden, bleibt diese bei den Oximen **2a, b** ganz aus, und es bilden sich die 6-Methyl-3,4,5,6,7,8,9,10-octahydroazepino[4,3-*b*]indol-1(2*H*)-one **4a, b**, die an der tiefen Lage des CH₂-3-Signals bei $\delta = 3.2$ in **4a** und $\delta = 2.9$ in **4b** kenntlich sind. In **4b** erscheint dieses Signal als Dublett durch Kopplung mit dem NH. Diese *Beckmann*-Umlagerung verläuft also anomal unter Wanderung des *cis*-ständigen Alkylrestes, aber dieser Typ von Umlagerungen wird an ähnlichen Verbindungen¹⁰⁾ und besonders an anderen Tetrahydrocarbazolon-oximen^{11, 12)} ebenfalls beobachtet.



⁸⁾ G. Slomp und W. J. Wechter, Chem. Ind. (London) **1962**, 41.

⁹⁾ A. J. Num und F. J. Rowell, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 2697.

¹⁰⁾ R. M. Pinder, J. Chem. Soc. C **1969**, 1690; N. F. Kucherova, L. A. Aksanova, L. M. Sharkova und V. A. Zagorevskii, Khim. Geterotsykl. Soedin. **1973**, 149, engl.: 137 [Chem. Abstr. **78**, 136 128 r (1973)].

¹¹⁾ H.-J. Teuber, D. Cornelius und U. Wölcke, Liebigs Ann. Chem. **696**, 116 (1966).

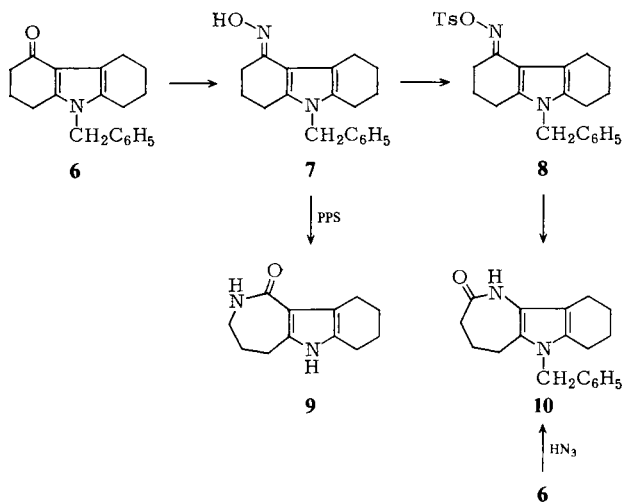
¹²⁾ J. B. Hester jr., J. Org. Chem. **32**, 3804 (1967); Upjohn Co. (Erf. J. B. Hester jr.), Franz. Pat. 1 566 173 (9. Mai 1969) [Chem. Abstr. **72**, 90 425 (1970)].

Das Ausbleiben der *Semmler-Wolff*-Umlagerung in der Carbazolon-Reihe hat wahrscheinlich sterische Ursachen¹³⁾. Die durch den Cyclohexenring starr in unmittelbarer Nähe des Oxims festgehaltene CH₂-5-Gruppe verhindert offenbar die Bildung der für den Ablauf dieser Umlagerung erforderlichen¹³⁾ Zwischenstufen.

Die Produkte einer normalen *Beckmann*-Umlagerung unter Wanderung des Aromaten, nämlich die isomeren 6-Methyl-3,4,5,6,7,8,9,10-octahydroazepino[3,2-*b*]indol-2(1*H*)-one **5a, b**, erhält man aber bei der Solvolyse der Oximtosylate **3a, b** oder bei der *Schmidt*-Reaktion der Ketone **1a, b** selbst.

Die Solvolyse solcher Oximtosylate verläuft fast immer stereospezifisch unter Wanderung des Aromaten, das haben wir auch bei den Tetrahydro-4*H*-indazol-4-onen³⁾ so beobachtet. Die *Schmidt*-Reaktion nimmt aber bei den Octahydro-4*H*-carbazol-4-onen den entgegengesetzten Verlauf als dort und entspricht damit der am α -Tetralon¹⁴⁾. Auch hier sind für die Umlagerungsrichtung u. a. sterische Effekte maßgeblich, allerdings führt die Behinderung durch carbonyl-nahe Gruppen zu widersprüchlichen Resultaten¹⁵⁾.

Das 9-Benzyl-Derivat **6** wird mit Benzylamin gemäß Lit.⁶⁾ ebenfalls aus 4-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrodibenzofuran erhalten. Sein Oxim **7** gibt zwar mit Polyphosphorsäure *Beckmann*-Umlagerung, doch tritt unter den Reaktionsbedingungen eine Abspaltung des Benzylrestes ein, und man erhält das 3,4,5,6,7,8,9,10-Octahydroazepino[4,3-*b*]indol-1(2*H*)-on (**9**) mit der Molmasse $m/e = 204$ und dem charakteristischen Multipl. der CH₂-3-Gruppe bei δ ca. 3, jedoch ohne die Benzyl-Signale. Solvolyse des Oximtosylats **8** oder *Schmidt*-Abbau des Ketons **6** führt dagegen zu dem erwarteten Lactam **10**.

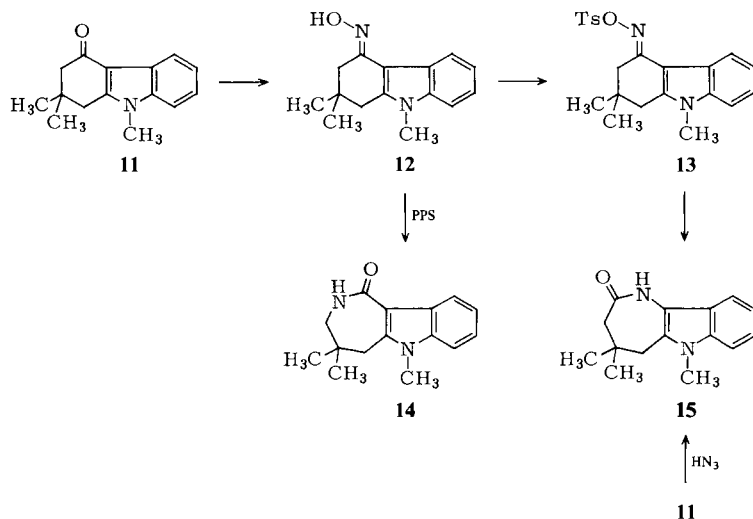


¹³⁾ R. T. Conley und S. Gosh, *Abnormal Beckmann Rearrangements in Mechanisms of Molecular Migrations*, Herausg. B. S. Thyagarajan, Bd. 4, S. 251, Wiley-Interscience, New York und London 1971.

¹⁴⁾ P. A. S. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 320 (1948); R. Huisgen, I. Ugi, H. Brade und E. Rauenbusch, *Liebigs Ann. Chem.* **696**, 116 (1966).

¹⁵⁾ Vgl. z. B. P. T. Lansbury und N. R. Mancuso, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1205 (1966), und U. T. Bhalerao und G. Thyagarajan, *Can. J. Chem.* **46**, 3367 (1968).

Schließlich haben wir das Keton **1b** in bekannter Weise³⁾ mit Chloranil zu **11**^{4, 16)} dehydriert, dessen Oxim **12** analog zu dem von Teuber und Mitarbb. untersuchten, am Stickstoff unsubstituierten Grundkörper¹¹⁾ mit Polyphosphorsäure unter Alkylwanderung das Lactam **14** bildet, ebenfalls kenntlich an dem typischen Dublett der CH₂-3-Gruppe bei $\delta = 3.0$. Solvolyse des Oximtosylats **13** oder Schmidt-Abbau des Ketons **11** geben dagegen das isomere Lactam **15**.



Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit sowie der *Schering AG*, Berlin, für großzügige Sachbeihilfen. — Der mikroanalytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin unter Leitung von Frau Dr. U. Faass verdanken wir einen Teil der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 177, KBr. — UV: Varian Techtron 635 M, Methanol „Uvasol“. — NMR: Varian EM 390, CDCl₃, TMS als innerer Standard, δ -Werte. — Schmelzpunkte: Kofler-Heizbank. — DC: CH₂Cl₂/10% Methanol.

4-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrodibenzofuran: Aus 1,3-Cyclohexandion und 2-Chlor-1-cyclohexanon gemäß Lit.⁷⁾, Schmp. 63°C.

IR: 1670, 1640 (Sch.), 1585 cm⁻¹. — UV: $\lambda_{\max} = 280, 213$ nm ($\epsilon = 4400, 20600$). — NMR: CH₂-6,7 m $\delta = 1.6 - 1.9$; CH₂-3 m 2.0 - 2.3; CH₂-2,5,8 m 2.3 - 2.7; CH₂-1 m 2.7 - 2.9.

2,2-Dimethyl-4-oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrodibenzofuran: Aus Dimedon wie oben⁷⁾, Schmp. 104°C.

IR: 1662, 1635 (Sch.), 1575 cm⁻¹. — UV: $\lambda_{\max} = 282, 212$ nm ($\epsilon = 3600, 16500$). — NMR: CH₃ s $\delta = 1.13$; CH₂-6,7 m 1.6 - 1.9; CH₂-3 s 2.32; CH₂-5,8 m 2.4 - 2.7; CH₂-1 s 2.67.

9-Methyl-1,2,3,5,6,7,8,9-octahydro-4H-carbazol-4-on (1a): Gemäß Lit.⁶⁾, Schmp. 120°C, Spektren wie in Lit.⁴⁾.

9-Methyl-1,2,3,5,6,7,8,9-octahydro-4H-carbazol-4-on-oxim (2a): Die Lösung von 1.63 g (8 mmol) **1a** und 2.52 g (36 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid in 12 ml Ethanol und 12 ml absol. Pyridin

¹⁶⁾ J. Yamada, T. Konakahara und H. Iida, Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 2504 (1973).

wurde 3 h gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, versetzte mit CH_2Cl_2 , wusch mit Wasser, trocknete, dampfte ein, kristallisierte den Rückstand aus Ethanol und erhielt 1.28 g (73%) gelbliches **2a**, Schmp. 230–232°C.

IR: kein CO. – UV: $\lambda_{\text{max}} = 251, 218 \text{ nm}$ ($\epsilon = 11400, 13200$). – NMR: CH_2 -2,6,7 m $\delta = 1.6-2.1$; CH_2 -1,3,5,8 m 2.3–2.8; CH_3 s 3.30; OH 8.57.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (218.3) Ber. C 71.53 H 8.31 N 12.83 Gef. C 71.30 H 8.46 N 12.36

Tosylat 3a von 2a: Man rührte die Lösung von 0.87 g (4 mmol) **2a** und 4.0 g *p*-Toluolsulfonylchlorid in 50 ml absol. Pyridin 24 h bei Raumtemp., setzte ein Körnchen Eis zu, dampfte nach 30 min i. Vak. ein, nahm mit CH_2Cl_2 auf, wusch mit verd. Schwefelsäure neutral, trocknete, dampfte ein, kristallisierte den Rückstand aus Ethanol und erhielt 0.84 g (56%) graue Kristalle von **3a**, Schmp. 160–162°C.

IR: kein OH und CO. – UV: $\lambda_{\text{max}} = 259, 221 \text{ nm}$ ($\epsilon = 7800, 19200$). – NMR: CH_2 -2,6,7 m $\delta = 1.5-2.1$; 4'- CH_3 s 2.40; CH_2 -1,3,5,8 m 2.3–2.8; NCH_3 s 3.29; C_6H_4 „d“ 7.28, „d“ 7.90 ($J = 8.5 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (372.5) Ber. C 64.49 H 6.49 N 7.52 Gef. C 64.04 H 6.33 N 7.22

6-Methyl-3,4,5,6,7,8,9,10-octahydroazepino[4,3-b]indol-1(2H)-on (4a): Man erwärmte die Lösung von 0.22 g (1 mmol) **2a** in 12 g Polyphosphorsäure 30 min auf 130°C, arbeitete nach dem Abkühlen mit CHCl_3 und Wasser auf, kristallisierte den Chloroformrückstand aus Ethanol und erhielt 0.13 g (60%) **4a**, Schmp. 202°C, $R_F = 0.35$.

IR: 3280, 3190, 1640, 1590 cm^{-1} . – UV: $\lambda_{\text{max}} = 276$ (Sch.), 246 (Sch.), 211 nm ($\epsilon = 4800, 10300, 31000$). – NMR: CH_2 -8,9 m $\delta = 1.79$; CH_2 -4 m 1.9–2.3; CH_2 -7 m 2.4–2.6; CH_2 -5,10 m 2.7–2.9; CH_2 -3 m 3.2–3.4; NCH_3 s 3.33; NH 5.9 (breit).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (218.3) Ber. C 71.53 H 8.31 N 12.83 Gef. C 71.50 H 8.37 N 12.56

6-Methyl-3,4,5,6,7,8,9,10-octahydroazepino[3,2-b]indol-2(1H)-on (5a)

a) Man kochte die Lösung von 0.75 g (2 mmol) **3a** und 17 g Natriumacetat in 100 ml Wasser und 70 ml Ethanol 30 h, dampfte i. Vak. ein, nahm mit Wasser und CH_2Cl_2 auf, trocknete die organische Phase, dampfte ein, kristallisierte aus Ethanol und erhielt 0.26 g (60%) gelbliches **5a**, Schmp. 218°C, $R_F = 0.65$.

IR: 1650 cm^{-1} . – UV: $\lambda_{\text{max}} = 295$ (Sch.), 256 (Sch.), 218 nm ($\epsilon = 4300, 7200, 12600$). – NMR: CH_2 -8,9 $\delta = 1.80$; CH_2 -4 m 1.9–2.2; CH_2 -3,5,7,10 m 2.2–2.9; NCH_3 s 3.30; NH 6.9 (breit).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (218.3) Ber. C 71.53 H 8.31 N 12.83 Gef. C 71.96 H 8.26 N 12.29

b) Zur Lösung von 0.41 g (2 mmol) **1a** und 1 ml konz. Schwefelsäure in 50 ml CHCl_3 gab man 9 ml 4proz. Stickstoffwasserstoffsäure in CHCl_3 ¹⁷⁾ und rührte 30 min bei Raumtemp. Man wusch dann mit verd. Natronlauge und Wasser, trocknete, dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Ethanol und erhielt 0.24 g (55%) **5a**, Schmp. 218°C, R_F und Spektren wie unter a).

2,2,9-Trimethyl-1,2,3,5,6,7,8,9-octahydro-4H-carbazol-4-on (1b): Analog zu Lit.⁶⁾ erwärmte man die Lösung von 21.8 g (10 mmol) 2,2-Dimethyl-4-oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrodibenzofuran, 28 g Kaliumhydroxid und 34 g Methylamin-hydrochlorid in 60 ml Methanol im Autoklaven 5 h auf 100°C und 40 h auf 150°C. Nach dem Abkühlen dampfte man i. Vak. ein, kristallisierte aus Essigester/Petrolether (1:1) und erhielt 16.0 g (69%) **1b**, Schmp. 92°C.

Spektren wie in Lit.⁴⁾. – NMR: 2- CH_3 s $\delta = 1.09$; CH_2 -6,7 m 1.72; CH_2 -3 s 2.22; CH_2 -8 m 2.43; CH_2 -1 s 2.50; CH_2 -5 m 2.71; NCH_3 s 3.33; nach Zusatz von 0.056 Äquiv. $\text{Eu}(\text{DPM})_3$: 2- CH_3 1.26; CH_2 -6,7 1.80; CH_2 -8 2.55; CH_2 -1 2.74; CH_2 -3 2.82; CH_2 -5 3.18; NCH_3 3.47; nach Zusatz von 0.11 Äquiv. $\text{Eu}(\text{DPM})_3$: 2- CH_3 1.43; CH_2 -6,7 1.88; CH_2 -8 2.68; CH_2 -1 2.98; CH_2 -3 3.50; NCH_3 3.62; CH_2 -5 3.70.

¹⁷⁾ H. Wolff, Org. React. 3, 307 (1946).

2,2,9-Trimethyl-1,2,3,5,6,7,8,9-octahydro-4H-carbazol-4-on-oxim (**2b**): Man setzte 1.85 g (8 mmol) **1b** wie bei **2a** um und erhielt aus Ethanol 1.20 g (61%) **2b**, Schmp. 220–222°C.

IR: kein CO. – UV: λ_{\max} = 252, 217 nm (ϵ = 11400, 13900). – NMR: 2-CH₃ s δ = 1.10; CH₂-6,7 m 1.77; CH₂-1 s 2.42; CH₂-8 m 2.48; CH₂-3 s 2.60; CH₂-5 m 2.65; NCH₃ s 3.30; OH 8.95; nach Zusatz von 0.16 Äquiv. Eu(FOD)₃: 2-CH₃ 1.11; CH₂-6,7 1.79; CH₂-1 2.43; CH₂-8 2.50; CH₂-5 2.72; CH₂-3 2.79; NCH₃ 3.33; nach Zusatz von 0.32 Äquiv. Eu(FOD)₃: 2-CH₃ 1.14; CH₂-6,7 1.80; CH₂-1 2.44; CH₂-8 2.51; CH₂-5 2.77; CH₂-3 2.93; NCH₃ 3.35.

C₁₅H₂₂N₂O (246.4) Ber. C 73.13 H 9.00 N 11.37 Gef. C 73.02 H 9.05 N 11.48

Tosylat **3b** von **2b**: Man setzte 0.99 g (4 mmol) **2b** wie bei **3a** um und erhielt aus Ethanol 0.96 g (60%) **3b**, Schmp. 170°C.

IR: kein OH und CO. – UV: λ_{\max} = 259, 221 nm (ϵ = 8300, 19700). – NMR: 2-CH₃ s δ = 1.03; CH₂-6,7 m 1.73; CH₂-1,3 s 2.37, s 2.53; 4'-CH₃ s 2.41; CH₂-5,8 m 2.3–2.6; NCH₃ s 3.27; C₆H₄ „d“ 7.24, „d“ 7.89.

C₂₂H₂₈N₂O₃S (400.5) Ber. C 65.97 H 7.05 N 6.99 Gef. C 65.93 H 7.08 N 7.16

4,4,6-Trimethyl-3,4,5,6,7,8,9,10-octahydroazepino[4,3-b]indol-1(2H)-on (**4b**): Man setzte 0.25 g (1 mmol) **3b** wie bei **4a** um und erhielt aus Ethanol 0.11 g (45%) **4b**, Schmp. 240°C, R_F = 0.35.

IR: 3280, 3180, 3040, 1650, 1585 cm⁻¹. – UV: λ_{\max} = 277 (Sch.), 245 (Sch.), 211 nm (ϵ = 4100, 8000, 19000). – NMR: 4-CH₃ s δ = 1.06; CH₂-8,9 m 1.77; CH₂-7 m 2.4–2.6; CH₂-5 s 2.54; CH₂-10 m 2.6–2.9; CH₂-3 d 2.90 (J = 6 Hz); NCH₃ s 3.33; NH 5.7 (breit).

C₁₅H₂₂N₂O (246.4) Ber. C 73.13 H 9.00 N 11.37 Gef. C 72.76 H 8.89 N 11.20

4,4,6-Trimethyl-3,4,5,6,7,8,9,10-octahydroazepino[3,2-b]indol-2(1H)-on (**5b**)

a) Man setzte 0.80 g (2 mmol) **3b** wie bei **5a a**) um und erhielt aus Ethanol 0.23 g (47%) gelbliches **5b**, Schmp. 196–198°C, R_F = 0.65.

IR: 3210, 3140, 1665, 1615 cm⁻¹. – UV: λ_{\max} = 298 (Sch.), 258 (Sch.), 222 nm (ϵ = 3900, 7400, 14300). – NMR ([D₆]DMSO): 4-CH₃ s δ = 1.07; CH₂-8,9 m 1.67; CH₂-3 s 2.08; CH₂-7,10 m 2.1–2.6; CH₂-5 ca. 2.5; NCH₃ s 3.24.

C₁₅H₂₂N₂O (246.4) Ber. C 73.13 H 9.00 N 11.37 Gef. C 72.71 H 9.03 N 11.12

b) Man setzte 0.46 g (2 mmol) **1b** wie bei **5a b**) um und erhielt aus Ethanol 0.17 g (34%) **5a**, Schmp. 198–200°C, Spektren wie unter a).

9-Benzyl-1,2,3,5,6,7,8,9-octahydro-4H-carbazol-4-on (**6**): Analog zu Lit.⁶⁾ erwärmte man die Lösung von 19.0 g (10 mmol) 4-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrodibenzofuran, 28 g Kaliumhydroxid und 16.1 g (15 mmol) Benzylamin in 60 ml Methanol im Autoklaven 5 h auf 100°C und 40 h auf 150°C. Nach dem Abkühlen dampfte man i. Vak. ein, kristallisierte aus Methanol und erhielt 18.0 g (64%) **6**, Schmp. 107°C, Spektren wie in Lit.⁶⁾.

9-Benzyl-1,2,3,5,6,7,8,9-octahydro-4H-carbazol-4-on-oxim (**7**): Man setzte 2.23 g (8 mmol) **6** wie bei **2a** um und erhielt aus Ethanol 1.70 g (72%) **7**, Schmp. 216–218°C.

IR: kein CO. – UV: λ_{\max} = 250, 210 nm (ϵ = 14000, 18500). – NMR: CH₂-2,6,7 m δ = 1.7–2.1; CH₂-1,3,5,8 m 2.3–2.7, m 2.7–2.9; NCH₂ s 5.00; C₆H₅ m 6.9–7.1 (2H), m 7.25–7.55 (3H); OH 8.7.

C₁₉H₂₂N₂O (294.4) Ber. C 77.52 H 7.53 N 9.52 Gef. C 77.23 H 7.73 N 9.71

Tosylat **8** von **7**: Man setzte 1.18 g (4 mmol) **7** wie bei **3a** um und erhielt aus Ethanol 1.12 g (62%) **8**, Schmp. 150°C.

IR: kein OH und CO. – UV: λ_{\max} = 257, 217 (Sch.), 211 nm (ϵ = 12800, 22600, 23900). – NMR: CH₂-2,6,7 m δ = 1.6–2.0; CH₂-1,3,5,8 m 2.3–2.8; 4'-CH₃ s 2.41; NCH₂ s 4.90; C₆H₅ m 6.8–7.0 (2H), m 7.2–7.4 (3H); C₆H₄ „d“ 7.30, „d“ 7.93 (J = 9 Hz).

C₂₆H₂₈N₂O₃S (448.6) Ber. C 69.62 H 6.29 N 6.24 Gef. C 70.02 H 6.40 N 6.00

3,4,5,6,7,8,9,10-Octahydroazepino[4,3-b]indol-1(2H)-on (9): Man setzte 0.29 g (1 mmol) **7** wie bei **4a** um und erhielt aus Ethanol 0.10 g (49%) gelbliches **9**, Schmp. 238–240°C.

IR: 3275, 1620, 1600 cm^{-1} . – UV: $\lambda_{\text{max}} = 270, 242$ (Sch.), 211 nm ($\epsilon = 3300, 6500, 14400$). – NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): CH_2 -8,9 m $\delta = 1.62$; CH_2 -4 m 1.7–2.0; CH_2 -5,7(?) m 2.3–2.7; CH_2 -10(?) t 2.77; CH_2 -3 m 2.9–3.2; NH 6.9 (breit, 2H). – MS (Varian MAT CH 7, 70 eV): $m/e = 204$ (M^+ , 100%); 174 (66).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (204.3) Ber. C 70.56 H 7.90 N 13.71 Gef. C 70.70 H 7.68 N 13.20

6-Benzyl-3,4,5,6,7,8,9,10-octahydroazepino[3,2-b]indol-2(1H)-on (10)

a) Man setzte 0.90 g (2 mmol) **8** wie bei **5a a**) um und erhielt aus Ethanol 0.20 g (34%) gelbliches **10**, Schmp. 198–200°C.

IR: 3210, 3130, 1665, 1610 cm^{-1} . – UV: $\lambda_{\text{max}} = 299$ (Sch.), 253 (Sch.), 209 nm ($\epsilon = 3400, 8600, 23600$). – NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): CH_2 -8,9 $\delta = 1.62$; CH_2 -4 m 1.7–2.0; CH_2 -3,5,7,10 m 2.1–2.7; NCH_2 s 4.88; C_6H_5 m 6.8–7.0 (2H), m 7.15–7.3 (3H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (294.4) Ber. C 77.52 H 7.53 N 9.52 Gef. C 77.52 H 7.62 N 9.37

b) Man setzte 0.56 g (2 mmol) **6** wie bei **5a b**) um und erhielt aus Ethanol 0.17 g (29%) **10**, Schmp. 198–200°C, Spektren wie unter a).

2,2,9-Trimethyl-1,2,3,9-tetrahydro-4H-carbazol-4-on-oxim (12): Man setzte 1.82 g (8 mmol) **11**⁵⁾ wie bei **2a** um und erhielt aus Ethanol 1.36 g (70%) **12**, Schmp. 270°C.

IR: kein CO. – UV: $\lambda_{\text{max}} = 302$ (Sch.), 290, 264, 255 (Sch.), 230 nm ($\epsilon = 8400, 9500, 14700, 12500, 20000$). – NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO): 2- CH_3 s $\delta = 1.02$ (6H); CH_2 -1 s 2.48; CH_2 -3 s 2.62; NCH_3 s 3.57; 6,7-H m 6.9–7.1 (2H); 8-H m 7.25–8.1; 5-H m 7.8–7.9.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (242.3) Ber. C 74.35 H 7.49 N 11.56 Gef. C 74.82 H 7.79 N 11.24

Tosylat 13 von 12: Man setzte 0.97 g (4 mmol) **12** wie bei **3a** um und erhielt aus Ethanol 1.26 g (79%) **13**, Schmp. 190–194°C.

IR: kein OH und CO. – UV: $\lambda_{\text{max}} = 312$ (Sch.), 303, 267, 252, 223 nm ($\epsilon = 13000, 15300, 13000, 11400, 32000$). – NMR: 2- CH_3 s $\delta = 1.04$ (6H); 4'- CH_3 s 2.39; CH_2 -1,3 s 2.53, s 2.62; NCH_3 s 3.58; 6,7-H m 7.0–7.4; 5,8-H m 7.8–8.0; C_6H_4 „d“ 7.32, „d“ 7.98 ($J = 8.5$ Hz).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (396.5) Ber. C 66.64 H 6.10 N 7.06 Gef. C 66.58 H 6.26 N 7.32

4,4,6-Trimethyl-3,4,5,6-tetrahydroazepino[4,3-b]indol-1(2H)-on (14): Man setzte 0.24 g (1 mmol) **12** wie bei **4a** um und erhielt aus Ethanol 0.11 g (45%) **14**, Schmp. 212–214°C.

IR: 3270, 3190, 3040, 1645, 1610 cm^{-1} . – UV: $\lambda_{\text{max}} = 291, 284$ (Sch.), 254 (Sch.), 233 (Sch.), 218 nm ($\epsilon = 11800, 11200, 9800, 30300, 38200$). – NMR: 4- CH_3 s $\delta = 1.07$ (6H); CH_2 -5 s 2.80; CH_2 -3 d 3.01 ($J = 5.5$ Hz); NCH_3 s 3.67; NH 6.2 (breit); 7,8,9-H m 7.15–7.35; 10-H m 8.2–8.4.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (242.3) Ber. C 74.35 H 7.49 N 11.56 Gef. C 74.55 H 7.51 N 11.69

4,4,6-Trimethyl-3,4,5,6-tetrahydroazepino[3,2-b]indol-2(1H)-on (15)

a) Man setzte 0.79 g (2 mmol) **13** wie bei **5a a**) um und erhielt aus Ethanol 0.24 g (50%) **15**, Schmp. 238–240°C.

IR: 3190, 3050, 1660 cm^{-1} . – UV: $\lambda_{\text{max}} = 300$ (Sch.), 277 (Plateau), 233 nm ($\epsilon = 7500, 9300, 34200$). – NMR: 4- CH_3 s $\delta = 1.23$ (6H); CH_2 -3 s 2.47; CH_2 -5 s 2.79; NCH_3 s 3.62; arom. H m 7.0–7.3 (3H), m 7.4–7.6; NH 7.7.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (242.3) Ber. C 74.35 H 7.49 N 11.56 Gef. C 74.21 H 7.53 N 11.43

b) Man setzte 0.45 g (2 mmol) **11** wie bei **5a b**) um und erhielt aus Ethanol 0.19 g (42%) **15**, Schmp. 238–240°C, Spektren wie unter a).