

Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, XXIV<sup>1)</sup>

## Darstellung und Reaktionen N-haltiger 1,4-Diketone

Hermann Stetter\* und Peter Lappe

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,  
Professor-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 17. September 1979

Unter Thiazoliumsalz-Katalyse addieren N-haltige Aldehyde an Vinylketone unter Bildung von 1,4-Diketonen (1–27). Die erhaltenen  $\gamma$ -Diketone (20, 25) lassen sich leicht zu Carbazolsystemen (28–31) umsetzen.

### Addition of Aldehydes to Activated Double Bonds, XXIV<sup>1)</sup>

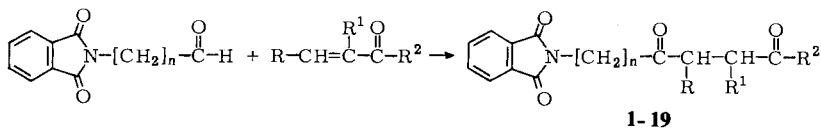
#### Preparation and Reactions of 1,4-Diketones Containing Nitrogen Groups

Thiazolium salt-catalyzed addition of aldehydes containing nitrogen groups to vinyl ketones yields 1,4-diketones (1–27).  $\gamma$ -Diketones (20, 25) thus obtained lead to the formation of carbazole derivatives (28–31).

### Herstellung und Reaktionen N-haltiger 1,4-Diketone

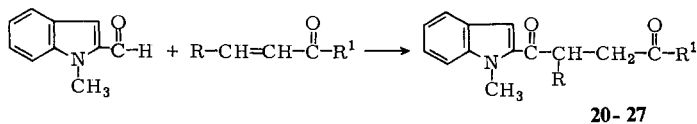
Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der thiazoliumsalz-katalysierten Addition von N-haltigen Aldehyden an Vinylketone (Formelschema 1 und 2).

Schema 1



Nr.	n	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	% Ausb.	Nr.	n	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	% Ausb.
1	1	H	H	CH <sub>3</sub>	74	10	2	H	H	CH <sub>3</sub>	68
2	1	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	76	11	2	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71
3	1	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	71	12	2	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	67
4	1	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	75	13	2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	74
5	1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	72	14	3	H	H	CH <sub>3</sub>	73
6	1	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	H	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	62	15	3	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73
7	1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> Et	CH <sub>3</sub>	51	16	3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	66
8	1	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	CO <sub>2</sub> Et	CH <sub>3</sub>	47	17	5	H	H	CH <sub>3</sub>	74
9	1	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	CO <sub>2</sub> Et	CH <sub>3</sub>	53	18	5	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	75
						19	5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	74

Schema 2

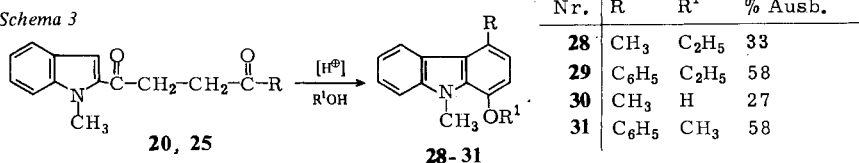


Nr.	R	R <sup>1</sup>	% Ausb.	Nr.	R	R <sup>1</sup>	% Ausb.
20	H	CH <sub>3</sub>	57	24	H	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	62
21	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	55	25	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	57
22	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	66	26	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	54
23	H	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	59	27	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> S	65

Folgende stickstoffhaltige Aldehyde wurden mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen in die 1,4-Diketonen übergeführt: 2-Phthalimidoethanal, 3-Phthalimidopropanal, 4-Phthalimidobutanal, 6-Phthalimidohexanal und 1-Methyl-2-indolcarbaldehyd. Bei der Addition aliphatischer Aldehyde wurde als Katalysator in 0,3 molarer Menge 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazolium-chlorid<sup>2)</sup>, bei der Addition heterocyclischer Aldehyde 5-(2-Hydroxyethyl)-3,4-dimethylthiazolium-iodid<sup>3)</sup> in Ethanol oder Dioxan als Lösungsmittel eingesetzt.

Die säurekatalysierte Cyclisierung von 1-(1-Methyl-2-indolyl)-1,4-alkandionen in alkoholischer Lösung führte zu 1,4,9-trisubstituierten Carbazol-Systemen (Formelschema 3).

Schema 3



Wie in einer späteren Veröffentlichung gezeigt wird, stellen die Phthalimido-1,4-alkandione ausgezeichnete Ausgangsmaterialien für die Synthese stickstoffhaltiger Heterocyclen-Systeme dar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die zur Verfügung gestellten Mittel.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Leitz-Gitterspektrograph III G. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T 60 mit TMS als innerem Standard. – Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi. Schmelzpunktangaben sind unkorrigiert.

Ethanol wurde nach der Phthalestermethode mit Natriumethylat getrocknet, Dimethylformamid i. Wasserstrahlvak. destilliert und dann mit Molekularsieb 4 Å getrocknet. Das verwendete Dioxan wurde mit Eisen(II)-sulfat und Kaliumhydroxidpulver 12h gerührt, dann wurde filtriert und das Filtrat destilliert.

Für die Reaktionen mit aliphatischen Aldehyden wurde 3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazolium-chlorid<sup>2)</sup> (Kat. 1), für die Reaktionen heterocyclischer Aldehyde 5-(2-Hydroxyethyl)-3,4-dimethylthiazolium-iodid<sup>3)</sup> (Kat. 2) verwendet.

Tab. 1. Darstellung der 1,4-Diketone 1–27 (Darstellung I)

Aldehyd (mmol)	Vinyl- keton (mmol)	Kat. (mmol)	TEA (mmol)	Lösungs- mittel (ml)	Darstellung Aufarbeitung	Produkt	Ausb. (%)
a 100	MVK 300	1 30		EtOH 250	I $\alpha$	<b>1</b> 1-Phthalimido- 2,5-hexandion	74
a 100	EVK 300	1 30	600	EtOH 200	I $\alpha$	<b>2</b> 1-Phthalimido- 2,5-heptandion	76
a 100	HxVK 300	1 30	600	EtOH 200	I $\alpha$	<b>3</b> 1-Phthalimido- 2,5-undecandion	71
a 100	PVK 300	1 30	600	EtOH 300	I $\beta$	<b>4</b> 1-Phenyl-5-phthalimido- 1,4-pentandion	75
a 100	BAP 300	1 30	600	EtOH 300	I $\beta$	<b>5</b> 1,3-Diphenyl-5-phthal- imido-1,4-pentandion	72
a 100	DTP 300	1 30	600	EtOH 200	I $\alpha$	<b>6</b> 5-Phthalimido-1,3-di(2- thienyl)-1,4-pentandion	62
a 100	BAEE 200	1 20	400	Dioxan 150	I $\alpha$	<b>7</b> 2,5-Dioxo-4-phenyl-6- phthalimido-3-hexancar- bonsäure-ethylester	51
a 100	FAEE 200	1 20	400	Dioxan 150	I $\alpha$	<b>8</b> 4-(2-Furyl)-2,5-dioxo-6- phthalimido-3-hexan- carbonsäure-ethylester	47
a 100	TAAE 200	1 20	400	Dioxan 150	I $\alpha$	<b>9</b> 2,5-Dioxo-6-phthalimido- 4-(2-thienyl)-3-hexan- carbonsäure-ethylester	53
b 100	MVK 300	1 30	600	EtOH 250	I $\alpha$	<b>10</b> 7-Phthalimido- 2,5-heptandion	68
b 100	EVK 300	1 30	600	EtOH 200	I $\alpha$	<b>11</b> 1-Phthalimido- 3,6-octandion	71
b 100	PVK 300	1 30	600	EtOH 200	I $\beta$	<b>12</b> 1-Phenyl-6-phthalimido- 1,4-hexandion	67
b 100	BAP 300	1 30	600	EtOH 250	I $\alpha$	<b>13</b> 1,3-Diphenyl-6-phthal- imido-1,4-hexandion	74
c 100	MVK 300	1 30	600	EtOH 250	I $\alpha$	<b>14</b> 8-Phthalimido- 2,5-octandion	73
c 100	PVK 300	1 30	600	EtOH 250	I $\beta$	<b>15</b> 1-Phenyl-7-phthalimido- 1,4-heptandion	73
c 100	BAP 300	1 30	600	EtOH 250	I $\alpha$	<b>16</b> 1,3-Diphenyl-7-phthal- imido-1,4-heptandion	66
d 100	MVK 300	1 30	600	EtOH 250	I $\alpha$	<b>17</b> 10-Phthalimido- 2,5-decandion	74
d 100	PVK 300	1 30	600	EtOH 250	I $\alpha$	<b>18</b> 1-Phenyl-9-phthalimido- 1,4-nonandion	75
d 100	BAP 300	1 30	600	EtOH 250	I $\alpha$	<b>19</b> 1,3-Diphenyl-9-phthal- imido-1,4-nonandion	74
e 100	MVK 200	2 20	400	EtOH 150	I $\alpha$	<b>20</b> 1-(1-Methyl-2-indolyl)- 1,4-pentandion	57
e 100	EVK 200	2 20	400	EtOH 150	I $\alpha$	<b>21</b> 1-(1-Methyl-2-indolyl)- 1,4-hexandion	55
e 100	HxVK 200	2 20	400	EtOH 150	I $\alpha$	<b>22</b> 1-(1-Methyl-2-indolyl)- 1,4-decandion	66
e 100	HpVK 200	2 20	400	EtOH 150	I $\alpha$	<b>23</b> 1-(1-Methyl-2-indolyl)- 1,4-undecandion	59

Tab. 1 (Fortsetzung)

Aldehyd (mmol)	Vinylketon (mmol)	Kat. (mmol)	TEA (mmol)	Lösungsmittel (ml)	Darstellung Aufarbeitung	Produkt	Ausb. (%)
e 100	OVK 200	2 20	400	EtOH 150	I $\alpha$	<b>24</b> 1-(1-Methyl-2-indolyl)-1,4-dodecandion	62
e 100	PVK 200	2 20	400	EtOH 150	I $\alpha$	<b>25</b> 1-(1-Methyl-2-indolyl)-4-phenyl-1,4-butandion	57
e 100	BAP 150	2 15	300	EtOH 150	I $\alpha$	<b>26</b> 1-(1-Methyl-2-indolyl)-2,4-diphenyl-1,4-butandion	54
e 100	DTP 150	2 15	300	EtOH 150	I $\alpha$	<b>27</b> 1-(1-Methyl-2-indolyl)-2,4-di(2-thienyl)-1,4-butandion	65

*Erklärung der Abkürzungen*

*Aldehyd:* a = 2-Phthalimidoethanal<sup>4</sup>); b = 3-Phthalimidopropanal<sup>5</sup>); c = 4-Phthalimidobutanal<sup>6</sup>); d = 6-Phthalimidohexanal<sup>6</sup>); e = 1-Methyl-2-indolcarbaldehyd<sup>7</sup>).

*Vinylketon:* MVK = Methylvinylketon (Butenon); EVK = Ethylvinylketon (1-Penten-3-on); PVK = Phenylvinylketon<sup>3</sup>) (1-Phenyl-2-propen-1-on); HxVK = Hexylvinylketon<sup>3</sup>) (1-Nonen-3-on); HpVK = Heptylvinylketon<sup>3</sup>) (1-Decen-3-on); OVK = Octylvinylketon<sup>3</sup>) (1-Undecen-3-on); BAP = 1,3-Diphenyl-2-propen-1-on (Benzalacetophenon); DTP = 1,3-Di(2-thienyl)-2-propen-1-on; BAEE = 3-Oxo-1-phenyl-1-buten-2-carbonsäure-ethylester (Benzylidenacetessigester)<sup>8</sup>); FAEE = 1-(2-Furyl)-3-oxo-1-buten-2-carbonsäure-ethylester (2-Furfurylidenacetessigester)<sup>8</sup>); TAEE = 3-Oxo-1-(2-thienyl)-1-buten-2-carbonsäure-ethylester (2-Thenylidenacetessigester)<sup>8</sup>).

Tab. 2. Darstellung der Carbazol-Derivate **28** – **31** (Darstellung II)

1,4-Diketon (mmol)	Lösungsmittel (ml)	Darst.	Produkt	Ausb. (%)
<b>20</b> 50	EtOH 300	II	<b>28</b> 1-Ethoxy-4,9-dimethylcarbazol	33
<b>25</b> 50	EtOH 300	II	<b>29</b> 1-Ethoxy-9-methyl-4-phenylcarbazol	58
<b>20</b> 50	MeOH 200	II	<b>30</b> 4,9-Dimethylcarbazol-1-ol	27
<b>25</b> 50	MeOH 250	II	<b>31</b> 1-Methoxy-9-methyl-4-phenylcarbazol	58

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1,4-Diketone 1 – 27 (Darstellung I):* In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Kaliumhydroxid-Trockenrohr werden die in Tab. 1 genannten Mengen Aldehyd,  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton, Katalysator, Triethylamin (TEA) und Lösungsmittel zusammengegeben und 16h unter Rühren im Stickstoffstrom auf 80°C erhitzt. Anschließend wird abgekühlt und nach einer der unten angegebenen Methoden aufgearbeitet.

*Aufarbeitung  $\alpha$ :* Das Lösungsmittel wird i. Wasserstrahlvak. abdestilliert, der Rückstand in Chloroform gelöst und je einmal mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen. Die wäßrigen Phasen werden mit Chloroform nachextrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, eingeeignet und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Tab. 3. Verbrennungsanalysen, spektroskopische und physikalische Daten der Verbindungen 1–31

Nr.	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	IR-Banden (Solvens)	( $\text{cm}^{-1}$ )	$^1\text{H-NMR-Spektren}$ (Solvens) $\delta$ -Werte	Schmp. ( $^{\circ}\text{C}$ )
1	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ (259.3)	Ber. 64.86 Gef. 64.83	5.05 5.25	5.40 5.37	( $\text{CHCl}_3$ )	1770 (CO) 1700 (CO)	( $\text{CDCl}_3$ ) 2.10 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 2.73 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.43 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 7.46–7.66 (m, 4 arom. H)	114–115 <sup>9)</sup>
2	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (273.3)	Ber. 65.92 Gef. 65.79	5.53 5.56	5.13 4.99	( $\text{CHCl}_3$ )	1760 (CO) 1700 (CO)	( $\text{CDCl}_3$ ) 1.07 (t, $J = 7$ Hz, 3H, $\text{CH}_3$ ), 2.48 (q, $J = 7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2$ ), 2.80 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.60 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 7.57–8.00 (m, 4 arom. H)	109–110
3	$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (329.4)	Ber. 69.38 Gef. 69.13	7.04 7.21	4.25 4.01	( $\text{CHCl}_3$ )	1765 (CO) 1705 (CO)	( $\text{CDCl}_3$ ) 0.63–1.80 (m, 11H), 2.42 (t, $J = 7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2$ ), 2.93 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.57 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 7.77–8.10 (m, 4 arom. H)	82–83
4	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (321.3)	Ber. 71.02 Gef. 71.02	4.71 4.54	4.36 4.44	( $\text{CHCl}_3$ )	1765 (CO) 1710 (CO) 1680 (CO)	( $\text{CDCl}_3$ ) 2.80–3.39 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 4.53 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 7.10–7.87 (m, 9 arom. H)	166
5	$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (397.4)	Ber. 75.55 Gef. 75.62	4.82 4.88	3.53 3.66	( $\text{CHCl}_3$ )	1770 (CO) 1715 (CO) 1680 (CO)	( $\text{CDCl}_3$ ) 4.46 (s, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 7.06–7.86 (m, 14 arom. H)	142–143
6	$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}_5\text{S}_2$ (404.5)	Ber. 61.59 Gef. 61.43	3.69 3.75	3.42 3.47	( $\text{CHCl}_3$ )	1765 (CO) 1705 (CO) 1655 (CO)	(DMSO) 4.73 (d, $J = 2$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2$ ), 6.83–7.97 (m, 10 arom. H)	159–160
7	$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ (407.4)	Ber. 67.80 Gef. 68.03	5.20 5.17	3.44 3.07	( $\text{CHCl}_3$ )	1765 (CO) 1705 (CO)	( $\text{CDCl}_3$ ) 3.67–5.00 (m, 6H, $\text{NCH}_2$ , $\text{CH}-\text{CH}$ , $\text{OCH}_2$ ), 7.33 (s, 5 arom. H), 7.60–8.00 (m, 4 arom. H)	129–132
8	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_7$ (397.3)	Ber. 63.47 Gef. 63.54	4.82 4.73	3.52 3.61	( $\text{CHCl}_3$ )	1760 (CO) 1700 (CO)	( $\text{CDCl}_3$ ) 3.83–5.00 (m, 6H, $\text{NCH}_2$ , $\text{CH}-\text{CH}$ , $\text{OCH}_2$ ), 6.33 (s, 2 arom. H), 7.23–7.93 (m, 5 arom. H)	128–132
9	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{S}$ (413.4)	Ber. 61.00 Gef. 61.42	4.63 4.62	3.39 3.34	( $\text{CHCl}_3$ )	1760 (CO) 1700 (CO)	( $\text{CDCl}_3$ ) 3.83–5.17 (m, 6H, $\text{NCH}_2$ , $\text{CH}-\text{CH}$ , $\text{OCH}_2$ ), 6.83–7.93 (m, 7 arom. H)	138–142
10	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (273.3)	Ber. 65.92 Gef. 65.93	5.53 5.67	5.13 5.14	( $\text{CHCl}_3$ )	1760 (CO) 1700 (CO)	( $\text{CDCl}_3$ ) 2.06 (s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 2.63 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.83 (t, $J = 7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2$ ), 3.84 (t, $J = 7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2$ )	112–113

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	IR-Banden (Solvens)	(cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren (Auszug) (Solvens) δ-Werte	Schmp. (°C)
11	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> (287.3)	Ber. 66.88	5.97	4.88	(CHCl <sub>3</sub> )	1770 (CO)	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.05 (t, J = 7 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.45 (q, J = 7 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.72 (s, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.90 (t, J = 7 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.97 (t, J = 7 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> )	98 – 99
		Gef. 66.89	5.72	4.81		1705 (CO)		
12	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> (335.4)	Ber. 71.63	5.11	4.18	(CHCl <sub>3</sub> )	1755 (CO)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.65 – 3.33 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.87 (t, J = 7 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.86 (t, J = 7 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> )	113
		Gef. 71.95	5.20	4.02		1695 (CO) 1675 (CO)		
13	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> (411.4)	Ber. 75.89	5.15	3.41	(CHCl <sub>3</sub> )	1760 (CO)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.91 (t, J = 7 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.85 (t, J = 7 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 6.97 – 7.80 (m, 14 arom. H)	123 – 124
		Gef. 75.91	5.25	3.39		1700 (CO) 1680 (CO)		
14	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> (287.3)	Ber. 66.88	5.97	4.88	(CHCl <sub>3</sub> )	1760 (CO)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.10 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.63 (s, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.60 (t, J = 7 Hz, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 7.40 – 7.71 (m, 4 arom. H)	86
		Gef. 66.15	6.12	4.78		1690 (CO)		
15	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub> (349.4)	Ber. 72.19	5.48	4.01	(CHCl <sub>3</sub> )	1765 (CO)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.60 (t, J = 6 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.77 – 3.20 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.63 (t, J = 6 Hz, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 7.20 – 7.86 (m, 9 arom. H)	106
		Gef. 72.36	5.59	3.91		1700 (CO) 1680 (CO)		
16	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> (425.5)	Ber. 76.22	5.45	3.29	(CHCl <sub>3</sub> )	1760 (CO)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.57 (t, J = 6 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.55 (t, J = 6 Hz, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 7.03 – 7.55 (m, 14 arom. H)	112
		Gef. 75.92	5.38	3.46		1695 (CO)		
17	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> (315.4)	Ber. 68.55	6.71	4.44	(CHCl <sub>3</sub> )	1765 (CO)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.13 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.64 (s, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.61 (t, J = 6 Hz, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 7.53 – 7.70 (m, 4 arom. H)	57
		Gef. 68.74	6.58	4.50		1700 (CO)		
18	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> (377.4)	Ber. 73.19	6.14	3.71	(CHCl <sub>3</sub> )	1760 (CO)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.55 (t, J = 7 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.63 – 3.33 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.63 (t, J = 7 Hz, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 7.13 – 7.93 (m, 9 arom. H)	110
		Gef. 73.28	6.06	3.65		1695 (CO)		
19	C <sub>29</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub> (453.5)	Ber. 76.80	6.00	3.09	(CHCl <sub>3</sub> )	1765 (CO)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.50 (t, J = 6 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.53 (t, J = 6 Hz, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 7.03 – 7.85 (m, 14 arom. H)	131
		Gef. 76.54	6.18	2.94		1700 (CO)		
20	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> (229.3)	Ber. 73.34	6.59	6.11	(CHCl <sub>3</sub> )	1705 (CO)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.20 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.77 – 3.18 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.95 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 6.87 – 7.60 (m, 5 arom. H)	120 – 121
		Gef. 73.19	6.85	6.07		1650 (CO)		

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	Summenformel (Molmasse)	C	Analysen H	N	IR-Banden (Solvens)	(cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren (Auszug) (Solvens) δ-Werte	Schmp. (°C)
21	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> (243.3)	Ber. 74.04 Gef. 74.33	7.04 6.99	5.75 5.58	(CHCl <sub>3</sub> )	1700 (CO) 1660 (CO)	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.05 (t, J = 7 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.48 (q, J = 7 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.60–3.50 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.97 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> )	52–53
22	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub> (299.4)	Ber. 76.22 Gef. 76.58	8.42 8.24	4.68 4.99	(CHCl <sub>3</sub> )	1700 (CO) 1650 (CO)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.47 (t, J = 6 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.63–3.43 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.00 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> )	57–58
23	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub> (313.4)	Ber. 76.64 Gef. 76.31	8.68 8.76	4.47 4.41	(CHCl <sub>3</sub> )	1700 (CO) 1650 (CO)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.50 (t, J = 7 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.67–3.33 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.00 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> )	52–53
24	C <sub>21</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub> (327.5)	Ber. 77.02 Gef. 76.86	8.93 9.21	4.28 4.31	(CHCl <sub>3</sub> )	1700 (CO) 1650 (CO)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.46 (t, J = 7 Hz, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.67–3.43 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 4.00 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> )	43–44
25	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> (291.3)	Ber. 78.32 Gef. 78.21	5.88 6.01	4.81 4.87	(CHCl <sub>3</sub> )	1680 (CO) 1655 (CO)	(CDCl <sub>3</sub> ) 3.33 (s, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.93 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 6.97–8.10 (m, 10 arom. H)	144–145
26	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> (367.4)	Ber. 81.72 Gef. 81.35	5.76 5.81	3.81 3.92	(CHCl <sub>3</sub> )	1665 (CO) 1650 (CO)	(CDCl <sub>3</sub> ) 4.10 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 6.70–8.10 (bm, 15 arom. H)	115–116
27	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (379.5)	Ber. 66.46 Gef. 66.38	4.52 4.59	3.69 3.74	(CHCl <sub>3</sub> )	1640 (CO)	(CDCl <sub>3</sub> ) 3.97 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 6.87–7.85 (bm, 11 arom. H)	135–136
28	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (239.3)	Ber. 80.30 Gef. 80.48	7.16 6.96	5.85 6.00	(CHCl <sub>3</sub> )	1605 (Aryl)	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.13 (t, J = 7 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.75 (s, 3H, Ar–CH <sub>3</sub> ), 4.05 (q, J = 7 Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 4.07 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> )	56–57
29	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> NO (301.4)	Ber. 83.69 Gef. 83.90	6.37 6.34	4.65 4.82	(CHCl <sub>3</sub> )	1605 (Aryl)	(CDCl <sub>3</sub> ) 1.45 (t, J = 7 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 4.12 (q, J = 7 Hz, 2H, OCH <sub>2</sub> ), 4.12 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> )	108–109
30	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO (211.3)	Ber. 79.59 Gef. 79.39	6.20 6.38	6.63 6.72	(CHCl <sub>3</sub> )	3300 (O–H)	(CDCl <sub>3</sub> ) 2.75 (s, 3H, Ar–CH <sub>3</sub> ), 4.10 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> ), 4.57 (s, 1H, OH)	87–88
31	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> NO (287.4)	Ber. 83.59 Gef. 83.73	5.96 6.07	4.88 4.99	(CHCl <sub>3</sub> )	1610 (Aryl)	(CDCl <sub>3</sub> ) 3.87 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 4.07 (s, 3H, NCH <sub>3</sub> )	126–127

*Aufarbeitung  $\beta$* : Die Reaktionsmischung wird auf 0°C abgekühlt, der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser und anschließend mit wenig Ethanol gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Carbazol-Derivate 28–31 (Darstellung II)*: In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr werden die in Tab. 2 genannten Mengen Diketon und Lösungsmittel zusammengegeben. Nachdem die Reaktionsmischung unter Rühren auf 0–5°C abgekühlt worden ist, wird trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, dann rührt man noch 16h bei Raumtemp., destilliert das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. ab und kristallisiert den Rückstand unter Zusatz von A-Kohle aus Isopropylalkohol um.

## Literatur

- <sup>1)</sup> XXIII. Mitteil.: *H. Stetter* und *J. Nienhaus*, Chem. Ber. **113**, 979 (1980).
- <sup>2)</sup> *H. Stetter* und *H. Kuhlmann*, Synthesis **1975**, 379.
- <sup>3)</sup> *H. Stetter*, *W. Basse*, *H. Kuhlmann*, *A. Landscheidt* und *W. Schlenker*, Chem. Ber. **110**, 1007 (1977).
- <sup>4)</sup> *Farbwerke Hoechst A.-G.* (Erf. *W. Siedel* und *H. Nahm*), D. B. P. 928.711 (Cl 12p 5), (10. Juni 1955) [Chem. Abstr. **52**, 5471 g (1958)].
- <sup>5)</sup> *R. O. Atkinson* und *F. Poppelsdorf*, J. Chem. Soc. **1952**, 2448.
- <sup>6)</sup> *K. Balenović*, *I. Jambresić* und *I. Furić*, J. Org. Chem. **17**, 1459 (1952).
- <sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> *S. Heany* und *S. V. Ley*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 500. – <sup>7b)</sup> *CIBA Ltd.* (Erf. *K. Hoffmann*, *A. Rossi* und *J. Kebrle*), D. O. S. 1.093.365 (Cl 12p 2), (20. Dezember 1957) [Chem. Abstr. **56**, 4735 f (1962)].
- <sup>8)</sup> *E. Knoevenagel*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 730 (1898).
- <sup>9)</sup> *T. Hara*, *J. Kayama*, *T. Mori*, *K. Itoh*, *H. Fujimori*, *T. Sunami*, *Y. Hashimoto* und *S. Ishimoto*, J. Med. Chem. **21** (3), 263 (1978).

[317/79]