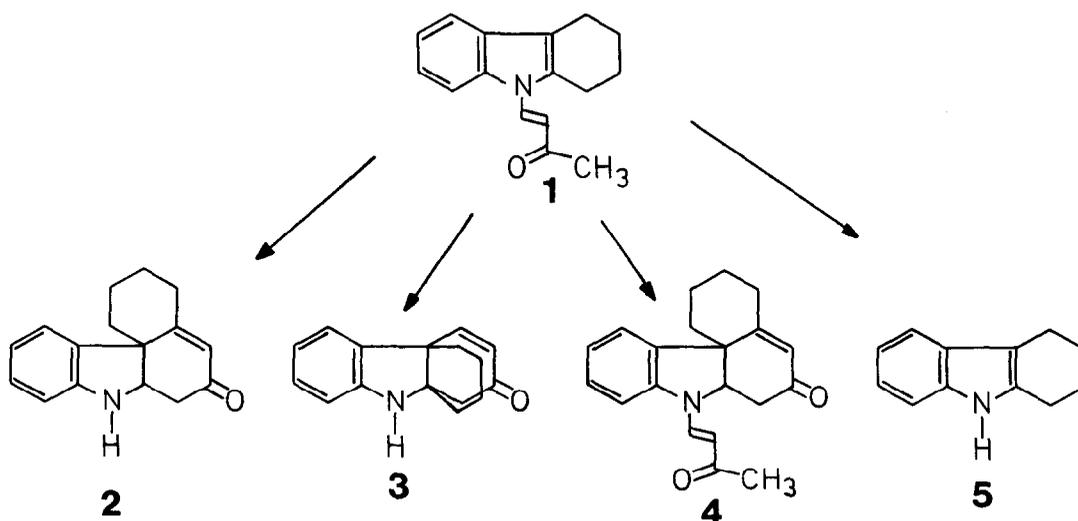


ISOMERE INDOLINE DURCH UMLAGERUNG VON N-OXOBUTENYLINDOLEN

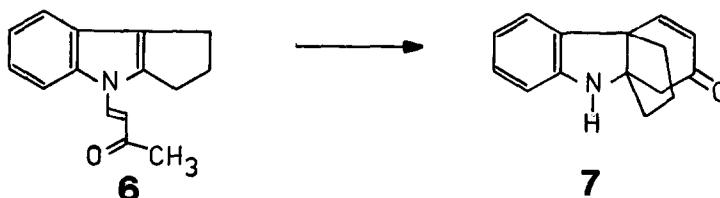
Hans J. Teuber, Abbas Gholami, Hans. J. Bader und Ulrich Reinehr

Institut für Organische Chemie der Universität, Niederurseler Hang,
Chemiegebäude, D 6000 Frankfurt/Main 50, West Germany

Bei der Umlagerung von N-(3-Oxobuten-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol (1) mit methanolischer Salzsäure entstehen außer dem typischen Umlagerungsprodukt 2^{1,2)} noch drei weitere Verbindungen: Das zu 2 isomere gelbe Propellan 4a,9a-Butanocarbazol-2-on (3)³⁾, das N-Oxobutenylderivat von 2 (4) sowie Tetrahydrocarbazol (5). Die Ausbeuten hängen von der Konzentration und dem Wassergehalt der methanolischen Salzsäure ab und betragen 60 - 78% 2, 15 - 11% 3, 1 - 3% 4 und bis zu 6% 5. Die Bildung der Verbindungen 3, 4 und 5 beweist, daß der Butenonrest - entgegen früheren Annahmen¹⁾ - bei der Reaktion vom Stickstoff abgespalten wird. In Methanol, dem wenig konzentrierte Salzsäure zugesetzt ist, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen 2 und 3 ein, das bei Raumtemperatur 2 begünstigt.



Das N-Oxobutenylderivat des Dihydropentindols (6) reagiert in methanolischer Salzsäure überwiegend zum 4a,9a-Propano-carbazol-2-on (7). Ein 2 entsprechendes Umlagerungsprodukt haben wir bisher nicht gefasst.



Die Konstitution der Propellane 3 und 7 wird durch die NMR-Spektren bestätigt ⁴⁾. Die beiden olefinischen Protonen der Verbindung 3 signalisieren als Dubletts bei 6.25 und 5.9 ppm ($J = 9.2$ Hz), die der Verbindung 7 als Dubletts bei 5.87 und 6.8 ppm ($J = 10$ Hz). Die isolierte Methylengruppe von 3 zeigt sich als Doppel-dublett bei 2.78 und 2.45 ppm ($J = 16.5$ Hz), diejenige der Verbindung 7 als Doppel-dublett bei 2.76 und 2.65 ppm ($J = 16$ Hz).

Versuche zur Reduktion der beschriebenen Produkte zu den entsprechenden Stammverbindungen sind im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der P.H. Westfalen-Lippe danken wir für die gewährten Beihilfen.

- 1) H.J. Teuber, U. Reinehr und D. Cornelius, Tetrahedron Lett. 22, 1703, (1965).
- 2) Teil der Dissertation von U. Reinehr, Universität Frankfurt (Main), (1968).
- 3) Für alle neuen Verbindungen liegen zutreffende Elementaranalysen vor.
- 4) 270 MHz-Spektren, Lösungsmittel: CDCl_3 .

(Received in Germany 9 May 1978; received in UK for publication 23 June 1978)