

Enhydrazine, 14¹⁾

Lactame aus 4,5,6,7-Tetrahydro-1H-4-indazolonen

Vasilios Bardakos^{1a)} und Wolfgang Sucrow*^{1b)}

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 115, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 1. Oktober 1975

Die Oxime 1 und 13 der 3-Aryl-1-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazolone 4 und 12 geben mit Polyphosphorsäure *Semmler-Wolff*-Umlagerung zu den 4-Aminoindazolen 5 und 15. *Beckmann*-Umlagerung der Tolylsulfonyloxime 2 und 9 führt zu den 1-Methyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo-[4,3-*b*]azepin-5-onen 3 und 10, während *Schmidt*-Reaktion mit den freien Indazolonen 4, 7 und 12 die isomeren 1-Methyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-*c*]azepin-4-one 6, 11 und 17 ergibt.

Enehydrazines, 14¹⁾

Lactams from 4,5,6,7-Tetrahydro-1H-4-indazolones

The oximes 1 and 13 of the 3-aryl-1-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazolones 4 and 12 give on treatment with polyphosphoric acid *Semmler-Wolff* rearrangements to the 4-aminoindazoles 5 and 15. *Beckmann* rearrangements of the tolylsulfonyl oximes 2 and 9 lead to the 1-methyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-*b*]azepin-5-ones 3 and 10, whereas *Schmidt* reactions with the free indazolones 4, 7, and 12 give the isomeric 1-methyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-*c*]azepin-4-ones 6, 11, and 17.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Abwandlung des Cyclohexanonringes²⁾ der früher von uns erhaltenen 3-Aryl-1-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazolone^{3, 4)} legen wir hier die Resultate der *Beckmann*-Umlagerung und der *Schmidt*-Reaktion von solchen Ketonen oder ihren Oximen vor. Sie ähneln teilweise den von Nunn und Rowell⁵⁾ an 1-Phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazolonen erhaltenen, welche bei der *Schmidt*-Reaktion überwiegend Wanderung des Alkylteiles des Sechsrings zum Stickstoff zeigen, bei der Behandlung der Oxime mit Phosphorsäure jedoch überwiegend *Semmler-Wolff*-Umlagerung zu den voll aromatischen 4-Aminoindazolen. Die eigentlich erwarteten Produkte der *Beckmann*-Umlagerung durch Wanderung des Pyrazolringes zum Stickstoff traten nur bei der *Schmidt*-Reaktion als Nebenprodukte auf.

¹⁾ 13. Mitteil.: W. Sucrow und M. Meyer, Chem. Ber. 109, 268 (1976). — ^{1a)} Gast vom Laboratorium für Organische Chemie, Nationale Technische Hochschule Athen, Griechenland. —

^{1b)} Neue Adresse: Fachbereich Naturwissenschaften der Gesamthochschule Paderborn, D-4790 Paderborn, Pohlweg 55.

²⁾ W. Sucrow, M. Slopianka und E. Flessas, Chem. Ber. 106, 3432 (1973).

³⁾ W. Sucrow, M. Slopianka und A. Neophytou, Chem. Ber. 105, 2143 (1972).

⁴⁾ W. Sucrow, C. Mentzel und M. Slopianka, Chem. Ber. 106, 450 (1973).

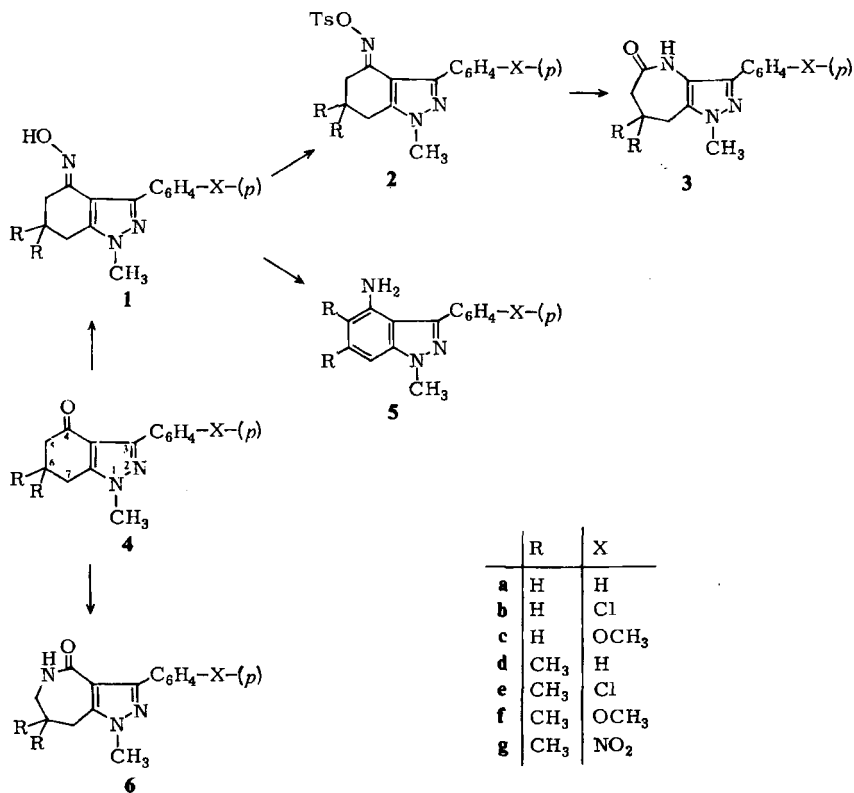
⁵⁾ A. J. Nunn und F. J. Rowell, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1973, 2697.

^{5a)} Nachtrag b. d. Korr. (30. 3. 1976): Verbindung 6d ist im Gegensatz zum isomeren 3d stark toxisch: 6 mg/kg wirken tödlich bei der Maus (Schering AG, Berlin).

Wir haben eine Reihe von 3-Aryl-1-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazolonen (**4**) in die Oxime **1** umgewandelt, die analog zu der in l. c.⁵⁾ beschriebenen Situation *E*-Konfiguration der Oxim-Doppelbindung besitzen; die Signale der 5-Methylengruppen in den Oximen **1** und ihren Toluolsulfonaten **2** im NMR-Spektrum liegen um etwa 0.15 bis 0.25 ppm tiefer⁶⁾ als in den Ketonen **4**. Nur die *p*-Nitrophenylderivate **1g** und **2g** verhalten sich abweichend und können deshalb nicht einbezogen werden.

Bei den freien Oximen sind die Werte nicht immer streng vergleichbar, da zu ihrer Auflösung in CDCl₃ ein Zusatz von [D₆]DMSO erforderlich ist. Grundsätzlich können wir jedoch die 5- und 7-Methylengruppen getrennt zuordnen, da sich die Verschiebung mit Eu(DPM)₃ an **4a** nur auf das höhere Signal auswirkt, das mithin der CH₂-5-Gruppe zuzuordnen ist; das tiefere entspricht dann der CH₂-7-Gruppe.

Behandlung der freien Oxime **1** mit Polyphosphorsäure führt wie in l. c.⁵⁾ unter *Semmler-Wolff*-Umlagerung zu den 4-Aminoindazolen **5**. Während die Zuordnung der aromatischen Protonen in **5a–c** nach den üblichen Verschiebungsregeln leicht möglich ist, konnte für die Aminoindazole **5d–g** erst durch Verschiebung der Signale von **5e** mit Eu(DPM)₃ gezeigt werden, daß die 5-CH₃-Gruppe bei höherem und die 6-CH₃-Gruppe bei tieferem Feld erscheint.

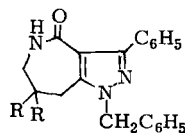
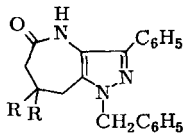
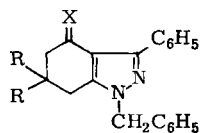


⁶⁾ G. Slomp und W. J. Wechter, Chem. Ind. (London) 1962, 41.

Die normale *Beckmann*-Umlagerung läßt sich jedoch durch Umwandlung der Oxime 1 in die Toluolsulfonate 2 und anschließende Behandlung mit Natriumacetat in siedendem Äthanol/Wasser ⁷⁾ erreichen. Man erhält so die 3-Aryl-1-methyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-*b*]azepin-5-one 3.

Beim *Schmidt*-Abbau der Ketone 4 mit Stickstoffwasserstoffsäure in Chloroform ⁸⁾ entstehen dagegen analog zu l. c. ⁵⁾ die zu 3 isomeren 3-Aryl-1-methyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-*c*]azepin-4-one ⁶ ^{5a)} als Hauptprodukte und daneben die weniger polaren Isomeren 3, die durch Chromatographie abgetrennt werden können. Die Azepinone beider isomerer Reihen bilden sich in befriedigenden Ausbeuten im Falle der nichtsubstituierten Phenylderivate, mit geringerer Ausbeute jedoch bei den substituierten, besonders denen mit elektronenziehenden Substituenten.

Die gleichen Verhältnisse wie bei den 1-Methylderivaten liegen im Prinzip auch bei den 1-Benzyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazolonen 7 vor. Die Toluolsulfonate 9 der Oxime 8 lagern sich nach *Beckmann* zu den 3-Aryl-1-benzyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-*b*]azepin-5-onen 10 um, *Schmidt*-Abbau der Ketone 7 mit Stickstoffwasserstoffsäure führt jedoch hauptsächlich zu den 3-Aryl-1-benzyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-*c*]azepin-4-onen 11 mit den weniger polaren 10 als Nebenprodukten. Die Umlagerungsreaktionen verlaufen aber nur mit geringer Ausbeute.



	R	X
7a	H	O
7b	CH ₃	O
8a	H	NOH (<i>E</i>)
8b	CH ₃	NOH (<i>E</i>)
9a	H	NOTs (<i>E</i>)
9b	CH ₃	NOTs (<i>E</i>)

	R	
10a	H	11a
10b	CH ₃	11b

Die isomeren Lactame 3 und 6 bzw. 10 und 11 lassen sich nur im Falle der 7,7-Dimethyl-derivate unmittelbar zuordnen, denn während die CH₂-6-Gruppe in den 1-Alkyl-7,7-dimethyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-*b*]azepin-5-onen 3 bzw. 10 bei δ ca. 2.5 ppm als Singulett erscheint, liegt sie in den 1-Alkyl-7,7-dimethyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-*c*]azepin-4-onen 6 bzw. 11 bei tieferem Feld (2.8 bis 2.9 ppm) und ist mit der benachbarten NH-Gruppe, die selbst meist nicht als gut erkennbares Signal erscheint, zu einem Dublett aufgespalten. Auch in den nichtsubstituierten Lactamen liegen die CH₂-6-Gruppen in 6 bzw. 11 tiefer als in 3 bzw. 10, doch ist die Kopplung mit dem benachbarten NH neben der Kopplung mit dem CH₂-7 nicht gut erkennbar.

Auch in den breiten UV-Spektren unterscheiden sich die beiden Reihen. Die 1,4,5,6,7,8-Hexahydropyrazolo[4,3-*b*]azepin-5-one 3 bzw. 10 besitzen zwei meist als deutliche Maxima erscheinende Absorptionen bei 250 bis 260 und 220 bis 240 nm, in 3g ist die erste langwelliger. Die Spektren der

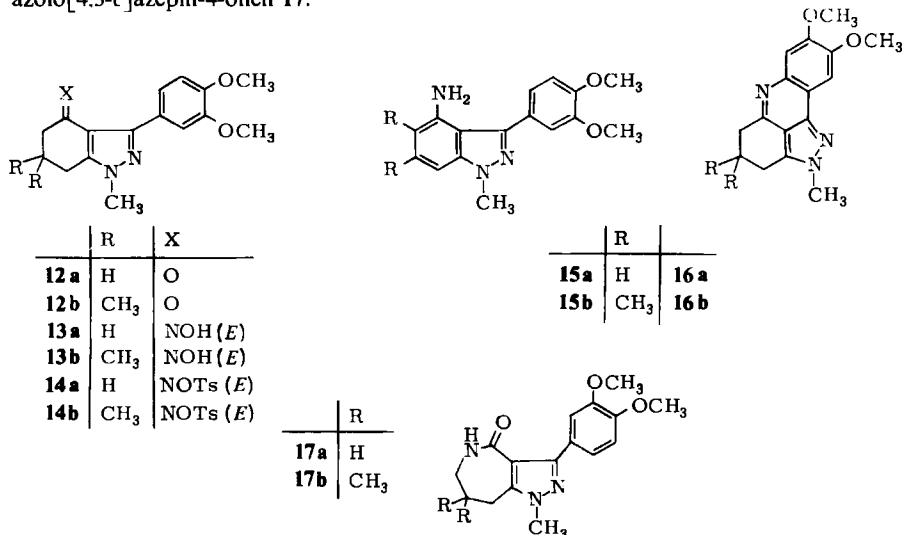
⁷⁾ Y. I. Vikhlyayev, T. A. Klygul, E. I. Slyenko, Y. L. Goldfarb, B. P. Fabrichnyi, I. F. Shatarina und S. M. Kostrova, *Khim. Farm. Zh.* **8**, 8 (1974) [C. A. **81**, 105 342 (1974)].

⁸⁾ H. Wolff, *Org. React.* **3**, 307 (1946).

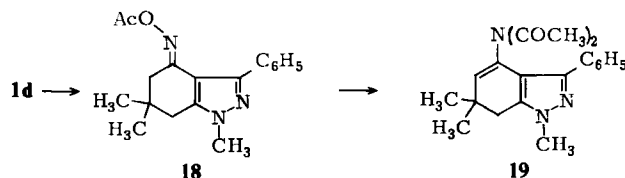
1,4,5,6,7,8-Hexahydropyrazolo[4,3-c]azepin-4-one **6** bzw. **11** zeigen zwischen beginnendem Anstieg bei 290 nm und Endabsorption meist nur eine Schulter bei 240 bis 260 nm, die ebenfalls in der Nitroverbindung **6g** langwelliger liegt.

Die Carbonylbande der IR-Spektren liegt erwartungsgemäß in den Vertretern **3** bzw. **10** bei etwas höherer Frequenz (1660 bis 1670 cm^{-1}) als in den Isomeren **6** bzw. **11** (1635 bis 1655 cm^{-1}). Der Unterschied ist vor allem in KBr-Spektren signifikant.

Eine besondere Situation ergibt sich bei den 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-tetrahydroindazolonen **12**. Behandlung der Oxime **13** mit Polyphosphorsäure gibt die Produkte **15** der *Semmler-Wolff*-Umlagerung, aber beim Versuch der *Beckmann*-Umlagerung an den Tosylaten **14** greift das Nitrenium-Ion den besonders nucleophilen Dimethoxyphenylrest elektrophil an, ohne daß Umlagerung erfolgt. Es resultieren die tetracyclischen Acridinderivate **16**, die ebenfalls einem in l. c.⁵⁾ beschriebenen Produkt entsprechen. Charakteristisch für die Struktur **16** ist das Auftreten der beiden aromatischen Protonen als Singulets. Die *Schmidt*-Reaktion von **12** führt jedoch in mäßiger Ausbeute zu den Hexahydropyrazolo[4,3-c]azepin-4-onen **17**.



Schließlich haben wir die von *Boar* und Mitarbb. beschriebene Bildung von Enamiden aus Ketoximen⁹⁾ mit Acetanhydrid in Pyridin auf das Oxim **1d** angewandt und dabei zunächst das *O*-Acetyloxim **18**, daraus dann aber in befriedigender Ausbeute das Diacetylenamin **19** dargestellt. Aus dem Oxim **1a** konnten unter gleichen Bedingungen nur undefinierbare Gemische erhalten werden.



⁹⁾ R. B. Boar, J. F. McGhie, M. Robinson, D. H. R. Barton, D. C. Horwell und R. V. Stick, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1975**, 1237.

Wir danken dem ERP-Sondervermögen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit, sowie der Schering AG, Berlin, für großzügige Sachbeihilfen. — Unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass verdanken wir die Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Wenn nicht anders angegeben, wurden die UV-Spektren in Methanol „Uvasol“ mit dem Beckman DK 1 oder dem Cary 118, die IR-Spektren als KBr-Preßlinge mit dem Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard mit dem Varian A 60 oder HA 100 gemessen. Die Schmelzpunkte wurden auf der Kofler-Heizbank bestimmt. Die Massenspektren wurden auf dem Varian MAT CH-7 bei 70 eV und einer Ionenquellentemp. von 200°C aufgenommen.

1-Methyl-3-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazon-oxim (1a): Die Lösung von 1.81 g (8.0 mmol) des Ketons **4a**⁴⁾ (NMR: CH₂-6 m δ = 2.10 ppm; CH₂-5 t 2.35; CH₂-7 t 2.70; NCH₃ s 3.73; C₆H₅ m 7.25–7.6 (3H), m 8.0–8.3 (2H); nach Zusatz von 0.054 Äquiv. Eu(DPM)₃: CH₂-6 m δ = 2.23 ppm; CH₂-5, -7 t 2.88 (4H); NCH₃ s 3.87; C₆H₅ m 7.25–7.6 (3H), m 8.4–8.8 (2H); nach Zusatz von 0.108 Äquiv. Eu(DPM)₃: CH₂-6 m δ = 2.47 ppm; CH₂-7 t 3.13; CH₂-5 t 3.63; NCH₃ s 4.04; C₆H₅ m 7.25–7.6 (3H), m 9.0–9.4 (2H); NMR in [D₆]DMSO/CDCl₃: CH₂-6 m δ = 2.05 ppm; CH₂-5 m 2.38; CH₂-7 t 2.80; NCH₃ s 3.76; C₆H₅ m 7.2–7.4 (3H), m 7.9–8.1 (2H)) und 2.52 g (36 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid in 12 ml Äthanol und 12 ml absol. Pyridin wurde 3 h gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, versetzte mit CH₂Cl₂, wusch mit Wasser, trocknete, dampfte ein, kristallisierte den Rückstand aus Äthanol und erhielt 1.24 g (64%) **1a**, Schmp. 208°C.

IR: kein CO. — UV: 257 (Sch.), 225 nm (ε = 7900, 13300). — NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃): CH₂-6 m δ = 1.8 ppm; CH₂-5, -7 breites t 2.65; NCH₃ s 3.70; C₆H₅ m 7.1–7.4 (3H), m 7.6–7.9 (2H).

C₁₄H₁₅N₃O (241.3) Ber. C 69.69 H 6.27 N 17.41 Gef. C 69.62 H 6.24 N 17.49

p-Toluolsulfonat 2a von 1a: Man rührte die Lösung von 0.97 g (4.0 mmol) **1a** und 4.0 g p-Toluolsulfonchlorid in 50 ml absol. Pyridin 24 h bei Raumtemp., setzte ein Körnchen Eis zu, dampfte nach 30 min i. Vak. ein, nahm mit CH₂Cl₂ auf, wusch mit verd. Schwefelsäure neutral, trocknete, dampfte ein, kristallisierte den Rückstand aus Äthanol und erhielt 1.00 g (63%) **2a**, Schmp. 170°C.

IR: kein OH oder CO. — UV: 256, 226 nm (ε = 9500, 32500). — NMR: CH₂-6 quintett δ = 1.96 ppm; CCH₃ s 2.33; CH₂-5, -7 t 2.67, t 2.77; NCH₃ s 3.78; C₆H₄ „d“ 7.04, „d“ 7.50; C₆H₅ m 7.35–7.5 (3H), m 7.7–7.8 (2H).

C₂₁H₂₁N₃O₃S (395.5) Ber. C 63.78 H 5.35 N 10.63 Gef. C 63.61 H 5.22 N 10.88

1-Methyl-3-phenyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-b]azepin-5-on (3a): Man kochte die Lösung von 0.80 g (2.0 mmol) **2a** und 17 g Natriumacetat in 100 ml Wasser und 70 ml Äthanol 30 h⁷⁾, dampfte i. Vak. ein, nahm mit Wasser und CH₂Cl₂ auf, trocknete die organische Phase, dampfte ein, kristallisierte aus Äthanol und erhielt 0.31 g (64%) **3a**, Schmp. 172°C.

IR: 3440, 3240, 1670 cm⁻¹. — UV: 250, 228 nm (ε = 12500, 13000). — NMR: CH₂-7 m δ 2.16 ppm; CH₂-6 breites t 2.68; CH₂-8 t 2.89; NCH₃ s 3.80; NH 7.4; C₆H₅ m 7.3–7.6; in [D₆]DMSO/CDCl₃: CH₂-7 m δ = 1.8–2.3 ppm; CH₂-6 m 2.3–2.7; CH₂-8 t 2.82; NCH₃ s 3.73; C₆H₅ m 7.2–7.45 (3H), m 7.45–7.7; NH 8.0. — MS: m/e = 241 (M⁺); 185 (M – CO[CH₂]₂).

C₁₄H₁₅N₃O (241.3) Ber. C 69.69 H 6.27 N 17.41 Gef. C 69.61 H 6.13 N 17.37

4-Amino-1-methyl-3-phenylindazol (5a): Man erwärmte die Lösung von 0.24 g (1.0 mmol) **1a** in 12 g Polyphosphorsäure 30 min auf 130°C, arbeitete nach dem Abkühlen mit Chloroform und Wasser auf, kristallisierte den Chloroformrückstand aus Äthanol und erhielt 0.15 g (67%) braun-violettes **5a**, Schmp. 132°C.

IR: 3480, 3375, 1630 cm^{-1} . — UV: 320, 241 (Sch.) nm ($\epsilon = 8300, 10900$). — NMR: NH_2 $\delta = 3.63$ ppm; NCH_3 s 4.00; 5-H d 6.30 ($J = 7.5$ Hz); 7-H d 6.77 ($J = 8.5$ Hz); 6-H dd 7.21 ($J = 7.5$ und 8.5 Hz); C_6H_5 m 7.4–7.55 (3H), m 7.65–7.8 (2H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (223.3) Ber. C 75.31 H 5.87 N 18.82 Gef. C 75.53 H 5.84 N 18.45

1-Methyl-3-phenyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-c]azepin-4-on (6a): Zur Lösung von 0.45 g (2.0 mmol) **4a**⁴⁾ und 1 ml konz. Schwefelsäure in 50 ml CHCl_3 gab man 9 ml 4proz. Stickstoffwasserstoffsäure in CHCl_3 ⁸⁾ und rührte 30 min bei Raumtemp. Man wusch dann mit verd. Natronlauge und Wasser, trocknete, dampfte i. Vak. ein und beobachtete auf der DC-Platte im System $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$ Methanol einen Hauptfleck bei $R_F = 0.40$ und den Nebenfleck des Isomeren **3a** bei $R_F = 0.60$. Nach Kristallisation aus Äthanol erhielt man 0.30 g (62%) **6a**, Schmp. 230°C, nach DC frei von **3a**.

IR: 3430, 3270, 3190, 1635 cm^{-1} . — UV: 240 (Sch.) nm ($\epsilon = 11500$), Anstieg ab 290 nm, Endabsorption. — NMR: CH_2 -7 m $\delta = 1.9$ –2.4 ppm; CH_2 -8 t 2.93; CH_2 -6 m 3.1–3.5; NCH_3 s 3.83; NH 6.2–6.7; C_6H_5 m 7.2–7.5 (3H), m 7.6–7.9 (2H); in $[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CDCl}_3$: CH_2 -7 m $\delta = 1.7$ –2.2 ppm; CH_2 -8 t 2.94; CH_2 -6 m 3.0–3.4; NCH_3 s 3.82; C_6H_5 m 7.15–7.4 (3H), 7.5 bis 7.8 (2H); NH 9.06. — MS: $m/e = 241$ (M^+); 223 ($\text{M} - \text{H}_2\text{O}$); 186 ($\text{M} - \text{CO}[\text{CH}_2]_2 + \text{H}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ (241.3) Ber. C 69.69 H 6.27 N 17.41 Gef. C 69.81 H 6.24 N 17.32

3-(p-Chlorphenyl)-1-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazonon-oxim (1b): Man setzte 2.09 g (8.0 mmol) **4b**⁴⁾ wie bei **1a** um und erhielt aus Äthanol 1.76 g (80%) **1b**, Schmp. 222°C. — IR: kein CO. — UV: 265 (Sch.), 230 nm ($\epsilon = 10300, 26800$). — NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CDCl}_3$): CH_2 -6 m $\delta = 1.7$ –2.1 ppm; CH_2 -5, -7 m 2.4–2.85; NCH_3 s 3.76; $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ „d“ 7.27, „d“ 7.88.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}$ (275.7) Ber. C 60.98 H 5.12 N 15.24 Gef. C 60.94 H 5.05 N 15.35

p-Toluolsulfonat 2b von 1b: Man setzte 1.10 g (4.0 mmol) **1b** wie bei **2a** um und erhielt aus Äthanol 1.29 g (75%) **2b**, Schmp. 172°C. — IR: kein OH oder CO. — UV: 263, 229 nm ($\epsilon = 10000, 36500$). — NMR: CH_2 -6 m $\delta = 1.8$ –2.1 ppm; CCH_3 s 2.34; CH_2 -5, -7 m 2.5–2.9; NCH_3 s 3.73; Tosyl- C_6H_4 „d“ 7.05, „d“ 7.48; $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ „d“ 7.22; „d“ 7.58.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}$ (429.9) Ber. C 58.67 H 4.69 N 9.77 Gef. C 58.71 H 4.73 N 10.04

3-(p-Chlorphenyl)-1-methyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-b]azepin-5-on (3b): Man setzte 0.86 g (2.0 mmol) **2b** wie bei **3a** um und erhielt aus Äthanol 0.11 g (20%) **3b**, Schmp. 170°C. — IR: 3400, 3160, 1660 cm^{-1} . — UV: 257, 230 nm ($\epsilon = 11000, 12000$). — NMR: CH_2 -7 m $\delta = 1.9$ bis 2.4 ppm; CH_2 -6 m 2.4–2.8; CH_2 -8 t 2.83; NCH_3 s 3.75; NH 7.05; C_6H_4 „d“ 7.30, „d“ 7.50.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}$ (275.7) Ber. C 60.98 H 5.12 N 15.24 Gef. C 60.86 H 5.17 N 15.28

4-Amino-3-(p-chlorphenyl)-1-methylindazol (5b): Man setzte 0.28 g (1.0 mmol) **1b** wie bei **5a** um und erhielt aus Äthanol 0.16 g (62%) **5b**, Schmp. 160°C. — IR: 3470, 1615 cm^{-1} . — UV: 320, 241 (Sch.) nm ($\epsilon = 10400, 13500$). — NMR: NH_2 $\delta = 3.58$ ppm; NCH_3 s 3.98; 5-H d 6.20 ($J = 7.5$ Hz); 7-H d 6.63 ($J = 8.5$ Hz); 6-H dd 7.11 ($J = 7.5$ und 8.5 Hz); C_6H_4 „d“ 7.30, „d“ 7.57.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ClN}_3$ (257.7) Ber. C 65.25 H 4.69 N 16.30 Gef. C 65.22 H 4.68 N 16.02

3-(p-Chlorphenyl)-1-methyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-c]azepin-4-on (6b): Man setzte 0.52 g (2.0 mmol) **4b**⁴⁾ wie bei **6a** um und erhielt aus Äthanol 0.17 g (31%) **6b**, Schmp. 180°C, nach DC frei von **3b**. — IR: 3430, 3300, 3230, 1655 cm^{-1} . — UV: 250 (Sch.) nm ($\epsilon = 12500$), Anstieg ab 280 nm. — NMR: CH_2 -7 m $\delta = 1.9$ –2.25 ppm; CH_2 -8 t 2.93; CH_2 -6 m 3.15–3.45; NCH_3 s 3.83; NH 6.3–6.55; C_6H_4 „d“ 7.31, „d“ 7.71.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}$ (275.7) Ber. C 60.98 H 5.12 N 15.24 Gef. C 61.38 H 4.92 N 15.29

3-(p-Methoxyphenyl)-1-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazonon-oxim (1c): Man setzte 2.05 g (8.0 mmol) **4c**⁴⁾ wie bei **1a** um und erhielt aus Äthanol 1.84 g (85%) **1c**, Schmp. 208°C. — IR: kein

CO. — UV: 268, 235 nm ($\epsilon = 10300, 23000$). — NMR ($[D_6]$ DMSO/ $CDCl_3$): CH_2 -6 m $\delta = 1.5$ – 2.1 ppm; CH_2 -5, -7 m 2.4 – 2.8 ; NCH_3 , OCH_3 s 3.72 , s 3.75 ; C_6H_4 „d“ 6.80 , „d“ 7.75 .

$C_{15}H_{17}N_3O_2$ (271.3) Ber. C 66.40 H 6.32 N 15.49 Gef. C 66.62 H 6.29 N 15.48

p-Toluolsulfonat **2c** von **1c**: Man setzte 1.09 g (4.0 mmol) **1c** wie bei **2a** um und erhielt aus Äthanol 1.36 g (80%) **2c**, Schmp. $184^\circ C$. — IR ($CHCl_3$): kein OH oder CO. — UV: 262 (Sch.), 235 nm ($\epsilon = 10900, 33100$). — NMR: CH_2 -6 q $\delta = 1.98$ ppm; CCH_3 s 2.32 ; CH_2 -5, -7 t 2.64 , t 2.74 ; NCH_3 s 3.73 ; OCH_3 s 3.85 ; $CH_3O-C_6H_4$ „d“ 6.87 , „d“ 7.64 ; Tosyl- C_6H_4 „d“ 7.02 , „d“ 7.52 .

$C_{22}H_{23}N_3O_4S$ (425.5) Ber. C 62.10 H 5.45 N 9.88 Gef. C 67.57 H 5.45 N 9.92

3-(*p*-Methoxyphenyl)-1-methyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-*b*]azepin-5-on (**3c**): Man setzte 0.85 g (2.0 mmol) **2c** wie bei **3a** um und erhielt aus Äthanol 0.16 g (29%) **3c**, Schmp. $136^\circ C$. — IR ($CHCl_3$): $3390, 1660$ cm^{-1} . — UV: 260, 240 (Sch.) nm ($\epsilon = 20400, 16000$). — NMR ($[D_6]$ DMSO/ $CHCl_3$): CH_2 -7 m $\delta = 1.9$ – 2.3 ppm; CH_2 -6 m 2.3 – 2.65 ; CH_2 -8 t 2.88 ; NCH_3 , OCH_3 s 3.75 , s 3.81 ; C_6H_4 „d“ 6.95 , „d“ 7.61 .

$C_{15}H_{17}N_3O_2$ (271.3) Ber. C 66.40 H 6.32 N 15.49 Gef. C 66.42 H 6.37 N 15.50

4-Amino-3-(*p*-methoxyphenyl)-1-methylindazol (**5c**): Man setzte 0.27 g (1.0 mmol) **1c** wie bei **5a** um und erhielt aus Äthanol 0.16 g (63%) schmutziggelbes **5c**, Schmp. $168^\circ C$. — IR ($CHCl_3$): $3500, 3410, 1620$ cm^{-1} . — UV: 321, 250, 221 nm ($\epsilon = 9900, 11300, 25000$). — NMR: OCH_3 s $\delta = 3.84$ ppm; NCH_3 s 4.01 ; NH_2 3.95 – 4.2 ; 5-H d 6.25 ($J = 7.5$ Hz); 7-H d 6.71 ($J = 8.5$ Hz); 6-H dd 7.15 ($J = 7.5$ und 8.5 Hz); C_6H_4 „d“ 6.97 , „d“ 7.59 .

$C_{15}H_{15}N_3O$ (253.3) Ber. C 71.13 H 5.97 N 16.59 Gef. C 70.68 H 5.94 N 16.39

3-(*p*-Methoxyphenyl)-1-methyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-*c*]azepin-4-on (**6c**): Man setzte 0.51 g (2.0 mmol) **4c**⁴⁾ wie bei **6a** um und erhielt aus Äthanol 0.14 g (26%) **6c**, Schmp. $182^\circ C$, nach DC frei von **3c**. — IR ($CHCl_3$): $3420, 3320$ (Sch.), 1645 cm^{-1} . — UV: 254 nm (Sch.) ($\epsilon = 11500$), Anstieg ab 310 nm. — NMR ($[D_6]$ DMSO/ $CDCl_3$): CH_2 -7 m $\delta = 1.8$ – 2.2 ppm; CH_2 -8 t 2.94 ; CH_2 -6 m 3.1 – 3.4 ; NCH_3 , OCH_3 s 3.79 , s 3.81 ; C_6H_4 „d“ 6.84 , „d“ 7.67 .

$C_{15}H_{17}N_3O_2$ (271.3) Ber. C 66.40 H 6.32 N 15.49 Gef. C 66.39 H 6.36 N 15.55

1,6,6-Trimethyl-3-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazon-oxim (**1d**): Man setzte 2.03 g (8.0 mmol) **4d**³⁾ (NMR ($[D_6]$ DMSO/ $CDCl_3$): $(CH_3)_2C$ s $\delta = 1.11$ ppm; CH_2 -5 s 2.35 ; CH_2 -7 s 2.78 ; NCH_3 s 3.83 ; C_6H_5 m 7.25 – 7.45 (3H), m 8.0 – 8.2 (2H)) wie bei **1a** um und erhielt aus Äthanol 1.36 g (63%) **1d**, Schmp. $265^\circ C$. — IR: kein CO. — UV: 258 (Sch.), 226 nm ($\epsilon = 7700, 20200$), Anstieg ab 310 nm. — NMR ($[D_6]$ DMSO/ $CDCl_3$): $(CH_3)_2C$ s $\delta = 1.06$ ppm; CH_2 -5, -7 s 2.55 , s 2.58 ; NCH_3 s 3.76 ; C_6H_5 m 7.25 – 7.45 (3H), m 7.8 – 8.0 (2H).

$C_{16}H_{19}N_3O$ (269.4) Ber. C 71.35 H 7.11 N 15.60 Gef. C 71.16 H 7.41 N 15.62

p-Toluolsulfonat **2d** von **1d**: Man setzte 1.08 g (4.0 mmol) **1d** wie bei **2a** um und erhielt aus Äthanol 1.27 g (75%) **2d**, Schmp. $192^\circ C$. — IR: kein OH oder CO. — UV: 262, 227 nm ($\epsilon = 9500, 33500$). — NMR: $(CH_3)_2C$ s $\delta = 1.08$ ppm; CCH_3 s 2.32 ; CH_2 -5 s 2.49 ; CH_2 -7 2.62 ; NCH_3 s 3.74 ; C_6H_4 „d“ 7.02 , „d“ 7.50 ; C_6H_5 m 7.3 – 7.45 (3H), m 7.65 – 7.8 (2H).

$C_{23}H_{25}N_3O_3S$ (423.5) Ber. C 65.23 H 5.95 N 9.92 Gef. C 65.25 H 6.09 N 9.89

1,7,7-Trimethyl-3-phenyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-*b*]azepin-5-on (**3d**): Man setzte 0.85 g (2.0 mmol) **2d** wie bei **3a** um und erhielt aus Äthanol 0.33 g (61%) **3d**, Schmp. $192^\circ C$. — IR: $3460, 3220, 1675$ cm^{-1} . — UV: 250, 229 (Plateau) nm ($\epsilon = 14000, 13000$). — NMR: $(CH_3)_2C$ s $\delta = 1.22$ ppm; CH_2 -6 s 2.49 ; CH_2 -8 s 2.67 ; NCH_3 s 3.72 , NH 7.21 ; C_6H_5 m 7.25 – 7.5 (3H), 7.55 – 7.7 (2H); in $CDCl_3/10\%$ $[D_6]$ DMSO: $(CH_3)_2C$ s $\delta = 1.18$ ppm; CH_2 -6 s 2.40 ; CH_2 -8 s 2.63 ; NCH_3 s 3.78 ; C_6H_5 m 7.2 – 7.4 (3H), m 7.4 – 7.7 (2H); NH ca. 7.5 ; nach Zusatz von 0.064 Äquiv. Eu(DPM)₃: $(CH_3)_2C$ s $\delta = 1.33$ ppm; CH_2 -6 s 2.73 ; CH_2 -8 s 2.77 ; NCH_3 s 3.83 ; C_6H_5 wie oben, NH 7.92 ;

nach Zusatz von 0.128 Äquiv. Eu(DPM)₃: (CH₃)₂C s δ = 1.47 ppm; CH₂-8 s 2.91; CH₂-6 s 3.05; NCH₃ s 3.89; C₆H₅ wie oben; NH 8.20.

C₁₆H₁₉N₃O (269.4) Ber. C 71.35 H 7.11 N 15.60 Gef. C 71.16 H 7.16 N 15.69

4-Amino-1,5,6-trimethyl-3-phenylindazol (**5d**): Man setzte 0.27 g (1.0 mmol) **1d** wie bei **5a** um und erhielt aus Äthanol 0.17 g (67%) **5d**, Schmp. 110°C. — IR: 3480, 3400, 1630 cm⁻¹. — UV: 324, 249 (Sch.) nm (ε = 8500, 12100). — NMR: 5-CH₃ s δ = 2.04 ppm; 6-CH₃ s 2.36; NCH₃ s 3.91; NH₂ ca. 3.9; 7-H s 6.56; C₆H₅ m 7.3 — 7.5 (3H), m 7.5 — 7.8 (2H).

C₁₆H₁₇N₃ (251.3) Ber. C 76.46 H 6.82 N 16.72 Gef. C 76.45 H 6.80 N 16.71

1,7,7-Trimethyl-3-phenyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-c]azepin-4-on (**6d**): Man setzte 0.51 g (2.0 mmol) **4d**³⁾ wie bei **6a** um und erhielt aus Äthanol 0.33 g (61%) **6d**^{5a)}, Schmp. 172°C, nach DC frei von **3d**. — IR: 3415, 3300, 3260 (Sch.), 1655 cm⁻¹. — UV: 246 (Sch.) nm (ε = 11000), Anstieg ab 290 nm. — NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃): (CH₃)₂C s δ = 1.02 ppm; CH₂-8 s 2.60; CH₂-6 d 2.77 (J = 6 Hz); NCH₃ s 3.83; C₆H₅ m 7.2 — 7.4 (3H), m 7.7 — 8.0, darunter vermutlich NH (zusammen 3H).

C₁₆H₁₉N₃O (269.4) Ber. C 71.35 H 7.11 N 15.60 Gef. C 71.00 H 7.20 N 15.56

3-(p-Chlorphenyl)-1,6,6-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazon-oxim (**1e**): Man setzte 2.31 g (8.0 mmol) **4e**⁴⁾ wie bei **1a** um und erhielt aus Äthanol 1.51 g (62%) **1e**, Schmp. 260°C. — IR: kein CO. — UV: 270 (Sch.), 232 nm (ε = 17000, 26000). — NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃): (CH₃)₂C s δ = 1.05 ppm; CH₂-5, -7 s 2.51, s 2.53; NCH₃ s 3.72; C₆H₄ „d“ 7.26, „d“ 7.91.

C₁₆H₁₈ClN₃O (303.8) Ber. C 63.26 H 5.97 N 13.83 Gef. C 63.36 H 6.23 N 14.11

p-Toluolsulfonat **2e** aus **1e**: Man setzte 1.22 g (4.0 mmol) **1e** wie bei **2a** um und erhielt aus Äthanol 1.47 g (80%) **2e**, Schmp. 188°C. — IR: kein OH oder CO. — UV: 266, 232 nm (ε = 9000, 35500). — NMR: (CH₃)₂C s δ = 1.09 ppm; CCH₃ s 2.36; CH₂-5 s 2.48; CH₂-7 s 2.64; NCH₃ s 3.73; Tosyl-C₆H₄ „d“ 7.08, „d“ 7.55; C₆H₄Cl „d“ 7.23, „d“ 7.64.

C₂₃H₂₄ClN₃O₃S (458.0) Ber. C 60.32 H 5.28 N 9.18 Gef. C 60.82 H 5.32 N 9.22

3-(p-Chlorphenyl)-1,7,7-trimethyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-b]azepin-5-on (**3e**): Man setzte 0.92 g (2.0 mmol) **2e** wie bei **3a** um und erhielt aus Äthanol 0.14 g (23%) **3e**, Schmp. 180°C. — IR: 3440, 3220, 1665 cm⁻¹. — UV: 260, 235 nm (ε = 13000, 12000). — NMR: (CH₃)₂C s δ = 1.20 ppm; CH₂-6 s 2.46; CH₂-8 s 2.65; NCH₃ s 3.80; NH 7.05; C₆H₄ „d“ 7.35, „d“ 7.58.

C₁₆H₁₈ClN₃O (303.8) Ber. C 63.26 H 5.97 N 13.83 Gef. C 63.45 H 5.95 N 14.05

4-Amino-3-(p-chlorphenyl)-1,5,6-trimethylindazol (**5e**): Man setzte 0.30 g (1.0 mmol) **1e** wie bei **5a** um und erhielt aus Äthanol 0.17 g (59%) helloranges **5e**, Schmp. 158°C. — IR (CHCl₃): 3490, 3400, 1615 cm⁻¹. — UV: 326, 250 (Sch.) nm (ε = 9500, 14700). — NMR: 5-CH₃ s δ = 2.03 ppm; 6-CH₃ s 2.37; NH₂ 3.5 — 4.1; NCH₃ s 3.93; 7-H s 6.63; C₆H₄ „d“ 7.36, „d“ 7.61; nach Zusatz von 0.07 Äquiv. Eu(DPM)₃: 5-CH₃ s δ = 2.27 ppm; 6-CH₃ s 2.49; nach Zusatz von 0.14 Äquiv. Eu(DPM)₃: 5-, 6-CH₃ s δ = 2.53 ppm; nach Zusatz von 0.21 Äquiv. Eu(DPM)₃: 6-CH₃ s δ = 2.62 ppm; 5-CH₃ s 2.81; nach Zusatz von 0.28 Äquiv. Eu(DPM)₃: 6-CH₃ s δ = 2.67 ppm; 5-CH₃ s 2.99.

C₁₆H₁₆ClN₃ (285.8) Ber. C 67.25 H 5.64 N 14.70 Gef. C 66.91 H 5.67 N 14.67

3-(p-Chlorphenyl)-1,7,7-trimethyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-c]azepin-4-on (**6e**): Man setzte 0.58 g (2.0 mmol) **4e**⁴⁾ wie bei **6a** um und erhielt aus Äthanol 0.12 g (20%) **6e**, Schmp. 210°C, nach DC frei von **3e**. — IR (CHCl₃): 3420, 3260, 3200, 1655 cm⁻¹. — UV: 256 nm (ε = 14200), Anstieg ab 300 nm. — NMR: (CH₃)₂C s δ = 1.06 ppm; CH₂-8 s 2.64; CH₂-6 d 2.90 (J = 6 Hz); NCH₃ s 3.86; C₆H₄ „d“ 7.34, „d“ 7.95.

C₁₆H₁₈ClN₃O (303.8) Ber. C 63.26 H 5.97 N 13.83 Gef. C 63.27 H 5.93 N 13.70

3-(*p*-Methoxyphenyl)-1,6,6-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazon-oxim (**1f**): Man setzte 2.28 g (8.0 mmol) **4f**³⁾ wie bei **1a** um und erhielt aus Äthanol 2.08 g (87 %) **1f**, Schmp. 248 °C. — IR: ohne CO. — UV: 268, 235 nm (ϵ = 11500, 26000). — NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃): (CH₃)₂C s δ = 1.05 ppm; CH₂-5, -7 s 2.52 (4H); NCH₃, OCH₃ s 3.71, s 3.76; C₆H₄ „d“ 6.80, „d“ 7.80.

C₁₇H₂₁N₃O₂ (299.4) Ber. C 68.21 H 7.07 N 14.04 Gef. C 68.30 H 7.09 N 14.08

p-Toluolsulfonat **2f** von **1f**: Man setzte 1.20 g (4.0 mmol) **1f** wie bei **2a** um und erhielt aus Äthanol 1.36 g (75 %) **2f**, Schmp. 168 °C. — IR (CHCl₃): ohne OH oder CO. — UV: 262 (Sch.), 235 nm (ϵ = 10900, 32400). — NMR: (CH₃)₂C s δ = 1.07 ppm; CCH₃ s 2.33; CH₂-5 s 2.46; CH₂-7 s 2.60; NCH₃, OCH₃ s 3.71, s 3.84; CH₃O—C₆H₄ „d“ 6.83, „d“ 7.65; Tosyl-C₆H₄ „d“ 7.02, „d“ 7.55.

C₂₄H₂₇N₃O₄S (453.6) Ber. C 63.56 H 6.00 N 9.26 Gef. C 63.32 H 5.92 N 9.10

3-(*p*-Methoxyphenyl)-1,7,7-trimethyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-*b*]azepin-5-on (**3f**): Man setzte 0.91 g (2.0 mmol) **2f** wie bei **3a** um und erhielt aus Äthanol 0.36 g (30 %) **3f**, Schmp. 136 °C. — IR (CHCl₃): 3380, 1660 cm⁻¹. — UV: 257, 240 (Sch.) nm (ϵ = 16900, 14600). — NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃): (CH₃)₂C s δ = 1.11 ppm; CH₂-6 s 2.09, CH₂-8 s 2.59; NCH₃, OCH₃ s 3.77 (4H); C₆H₄ „d“ 6.85, „d“ 7.67.

C₁₇H₂₁N₃O₂ (299.4) Ber. C 68.21 H 7.07 N 14.04 Gef. C 68.23 H 7.12 N 14.11

4-Amino-3-(*p*-methoxyphenyl)-1,5,6-trimethylindazol (**5f**): Man setzte 0.30 g (1.0 mmol) **1f** wie bei **5a** um und erhielt aus Äthanol 0.17 g (61 %) orangefarbenes **5f**, Schmp. 120 °C. — IR (CHCl₃): 3490, 3400, 1620 cm⁻¹. — UV: 324, 250, 221 nm (ϵ = 9700, 15300, 30000). — NMR: 5-CH₃ s δ = 2.11 ppm; 6-CH₃ s 2.43; OCH₃ s 3.87; NCH₃ s 3.99; NH₂ 3.8–4.1; 7-H s 6.63; C₆H₄ „d“ 7.00, „d“ 7.51.

C₁₇H₁₉N₃O (281.4) Ber. C 72.57 H 6.81 N 14.93 Gef. C 72.27 H 6.63 N 14.83

3-(*p*-Methoxyphenyl)-1,7,7-trimethyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-*c*]azepin-4-on (**6f**): Man setzte 0.57 g (2.0 mmol) **4f**³⁾ wie bei **6a** um und erhielt aus Äthanol 0.16 g (27 %) **6f**, im DC frei von **3c**, Schmp. 174 °C. — IR (CHCl₃): 3420, 3320 (Sch.), 1660 cm⁻¹. — UV: 260 nm (ϵ = 13300), Anstieg ab 310 nm. — NMR: (CH₃)₂C s δ = 1.06 ppm; CH₂-8 s 2.63; CH₂-6 d 2.90 (J = 6 Hz); NCH₃, OCH₃ s 3.81, s 3.85; NH 6.8–7.0; C₆H₄ „d“ 6.91, „d“ 7.93.

C₁₇H₂₁N₃O₂ (299.4) Ber. C 68.21 H 7.07 N 14.04 Gef. C 67.96 H 7.16 N 14.11

1,6,6-Trimethyl-3-(*p*-nitrophenyl)-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazon-oxim (**1g**): Man setzte 2.39 g (8.0 mmol) **4g**³⁾ wie bei **1a** um und erhielt aus Äthanol 1.51 g (60 %) **1g**, Schmp. 260 °C. — IR: ohne CO. — UV: 314, 242 (Sch.), 216 nm (ϵ = 10500, 13500, 23000). — NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃): (CH₃)₂C s δ = 1.06 ppm; CH₂-5, -7 s 2.54, s 2.57; NCH₃ s 3.78; C₆H₄ m 7.8–8.3.

C₁₆H₁₈N₄O₃ (314.4) Ber. C 61.14 H 5.77 N 17.82 Gef. C 61.13 H 6.01 N 17.74

p-Toluolsulfonat **2g** von **1g**: Man setzte 1.26 g (4.0 mmol) **1g** wie bei **2a** um und erhielt aus Äthanol 1.59 g (85 %) **2g**, Schmp. 200 °C. — IR: ohne OH oder CO. — UV: 306, 254, 220 nm (ϵ = 11200, 12000, 30000). — NMR: (CH₃)₂C s δ = 1.11 ppm; CCH₃ s 2.36; CH₂-5 s 2.53; CH₂-7 s 2.68; NCH₃ s 3.76; Tosyl-C₆H₄ „d“ 7.12, „d“ 7.58; C₆H₄NO₂ „d“ 7.85, „d“ 8.07.

C₂₃H₂₄N₄O₅S (468.5) Ber. C 58.96 H 5.16 N 11.96 Gef. C 59.12 H 5.40 N 12.24

1,7,7-Trimethyl-3-(*p*-nitrophenyl)-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-*b*]azepin-5-on (**3g**): Man setzte 0.94 g (2.0 mmol) **2g** wie bei **3a** um und erhielt aus Äthanol 1.26 g (20 %) **3g**, Schmp. 250 °C. — IR: 3450, 3200, 1670 cm⁻¹. — UV: 322, 224 (Sch.) nm (ϵ = 12400, 19400). — NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃): (CH₃)₂C s δ = 1.12 ppm; CH₂-6 s 2.10; CH₂-8 s 2.62; NCH₃ s 3.83; C₆H₄ m 7.9–8.3.

C₁₆H₁₈N₄O₃ (314.4) Ber. C 61.14 H 5.77 N 17.82 Gef. C 60.96 H 5.77 N 17.82

4-Amino-1,5,6-trimethyl-3-(p-nitrophenyl)indazol (5g): Man setzte 0.31 g (1.0 mmol) **1g** wie bei **5a** um und erhielt aus Äthanol 0.16 g (54 %) rotes **5g**, Schmp. 190°C. — IR (CHCl₃): 3500, 3420, 1620 cm⁻¹. — UV: 280, 221 nm (ϵ = 11500, 25500). — NMR: 5-CH₃ s δ = 2.16 ppm, 6-CH₃ s 2.46; NH₂ 3.95; NCH₃ s 4.03; 7-H s 6.70; C₆H₄ „d“ 7.92, „d“ 8.34.

C₁₆H₁₆N₄O₂ (296.3) Ber. C 64.85 H 5.44 N 18.91 Gef. C 64.48 H 5.41 N 18.63

1,7,7-Trimethyl-3-(p-nitrophenyl)-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-c]azepin-4-on (6g): Man setzte 0.60 g (2.0 mmol) **4g**³⁾ wie bei **6a** um und erhielt aus Äthanol 0.13 g (21 %) **6g**, Schmp. 220°C, nach DC frei von **3g**. — IR: 3290, 3220, 1648 cm⁻¹. — UV: 308 nm (ϵ = 13500). — NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃): (CH₃)₂C s δ = 1.03 ppm; CH₂-8 s 2.64; CH₂-6 d 2.80 (J = 6 Hz); NCH₃ s 3.87; NH 7.7–8.2; C₆H₄ s 8.19.

C₁₆H₁₈N₄O₃ (314.4) Ber. C 61.14 H 5.77 N 17.82 Gef. C 61.36 H 5.73 N 17.73

1-Benzyl-3-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazol-on-oxim (8a): Man setzte 2.42 g (8.0 mmol) **7a**⁴⁾ (NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃): CH₂-6 m δ = 1.8–2.3 ppm; CH₂-5 m 2.2–2.6; CH₂-7 t 2.85; CH₂N s 5.35; aromatische H m 7.1–7.45 (8H), m 7.9–8.2 (2H)) wie bei **1a** um und erhielt aus Äthanol 1.98 g (78 %) **8a**, Schmp. 222°C. — IR: kein CO. — UV: 266 (Sch.), 227 nm (ϵ = 7000, 25000), Anstieg ab 310 nm. — NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃): CH₂-6 m δ = 1.6–2.1 ppm; CH₂-5, -7 m 2.4–2.8; NCH₂ s 5.28; C₆H₅ m 7.0–7.4 (8H), m 7.6–7.95 (2H).

C₂₀H₁₉N₃O (317.4) Ber. C 75.69 H 6.03 N 13.24 Gef. C 75.38 H 6.06 N 13.24

p-Toluolsulfonat 9a von 8a: Man setzte 1.27 g (4.0 mmol) **8a** wie bei **2a** um und erhielt aus Äthanol 1.23 g (65 %) **9a**, Schmp. 172°C. — IR: kein OH oder CO. — UV: 262, 228 nm (ϵ = 11000, 38000). — NMR: CH₂-6 m δ = 1.65–2.1 ppm; CCH₃ s 2.30; CH₂-5, -7 t 2.53, t 2.70; NCH₂ s 5.22; arom. H m 6.8–7.5 (12H), m 7.55–7.8 (2H).

C₂₇H₂₅N₃O₃S (471.6) Ber. C 68.77 H 5.34 N 8.91 Gef. C 69.07 H 5.26 N 9.09

1-Benzyl-3-phenyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-b]azepin-5-on (10a): Man setzte 0.94 g (2.0 mmol) **9a** wie bei **3a** um und erhielt aus Äthanol 64 mg (10 %) **10a**, Schmp. 170°C. — IR: 3440, 3230, 1670 cm⁻¹. — UV: 250 (Sch.), 230 (Sch.) nm (ϵ = 15000, 16500). — NMR: CH₂-7 m δ = 1.7–2.3 ppm; CH₂-6, -8 m 2.4–2.9; NCH₂ s 5.28; C₆H₅ m 6.9–7.8.

C₂₀H₁₉N₃O (317.4) Ber. C 75.69 H 6.03 N 13.24 Gef. C 75.65 H 5.91 N 13.14

1-Benzyl-3-phenyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-c]azepin-4-on (11a): Man setzte 0.60 g (2.0 mmol) **7a**⁴⁾ wie bei **6a** um und erhielt aus Äthanol 63 mg (10 %) **11a**, im DC frei von **10a**, Schmp. 180°C. — IR: 3440, 1650 (Sch.), 1630 cm⁻¹. — UV: 243 (Sch.) nm (ϵ = 13000), Anstieg ab 290 nm. — NMR: CH₂-7 m δ = 1.6–2.1 ppm; CH₂-8 t 2.76; CH₂-6 breites q (dt) 3.0–3.3; CH₂N s 5.32, NH breites t 6.80 (J = 6 Hz); C₆H₅ m 7.0–7.45 (8H), m 7.7–7.9.

C₂₀H₁₉N₃O (317.4) Ber. C 75.69 H 6.03 N 13.24 Gef. C 75.23 H 6.23 N 12.97

1-Benzyl-6,6-dimethyl-3-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazol-on-oxim (8b): Man setzte 2.64 g (8.0 mmol) **7b**³⁾ (NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃): (CH₃)₂C s δ = 1.07 ppm; CH₂-5 s 2.18; CH₂-7 s 2.57; NCH₂ s 5.37; aromatische H m 7.1–7.5 (8H), m 7.9–8.2 (2H)) wie bei **1a** um und erhielt aus Äthanol 2.27 g (80 %) **8b**, Schmp. 220°C. — IR: kein CO. — UV: 266 (Sch.), 228 nm (ϵ = 9500, 30200), Anstieg ab 310 nm. — NMR ([D₆]DMSO/CDCl₃): (CH₃)₂C s δ = 1.02 ppm; CH₂-5, -7 s 2.51, s 2.52; NCH₂ s 5.28; C₆H₅ m 7.0–7.4 (8H), m 7.7–8.0 (2H).

C₂₂H₂₃N₃O (345.4) Ber. C 76.49 H 6.71 N 12.16 Gef. C 76.37 H 7.05 N 12.22

p-Toluolsulfonat 9b von 8b: Man setzte 1.38 g (4.0 mmol) **8b** wie bei **2a** um und erhielt aus Äthanol 1.62 g (81 %) **9b**, Schmp. 190°C. — IR: kein OH oder CO. — UV: 260, 228 nm (ϵ = 11000, 37000). —

NMR: $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ s δ = 1.00 ppm; CCH_3 s 2.30; CH_2 -5 s 2.36; CH_2 -7 s 2.57; NCH_2 s 5.20; C_6H_4 „d“ 6.96, „d“ 7.45; C_6H_5 m 7.0–7.4 (8 H), m 7.6–7.8 (2 H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (499.6) Ber. C 69.72 H 5.85 N 8.41 Gef. C 69.40 H 5.89 N 8.40

1-Benzyl-7,7-dimethyl-3-phenyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-b]azepin-5-on(10b): Man setzte 1.00 g (2.0 mmol) **9b** wie bei **3a** um und erhielt aus Äthanol 69 mg (10%) **10b**, Schmp. 208°C. — IR: 3460, 3240 (Sch.), 1670 cm^{-1} . — UV: 254 (Sch.), 230 (Sch.) nm (ϵ = 10500, 11500). — NMR: $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ s δ = 1.09 ppm; CH_2 -6 s 2.48; CH_2 -8 s 2.60; NCH_2 s 5.33; NH ca. 7.1; C_6H_5 m 7.15–7.5 (8 H), m 7.65–7.8 (2 H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$ (345.4) Ber. C 76.49 H 6.71 N 12.16 Gef. C 76.48 H 6.79 N 12.11

1-Benzyl-7,7-dimethyl-3-phenyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-c]azepin-4-on(11b): Man setzte 0.66 g (2.0 mmol) **7b**³⁾ wie bei **6a** um und erhielt aus Äthanol 0.11 g (16%) **11b**, nach DC frei von **10b**, Schmp. 140°C. — IR (CHCl_3): 3410, 1655 cm^{-1} . — UV: 250 (Sch.) nm (ϵ = 13600), Anstieg ab 300 nm. — NMR: $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ s δ = 1.03 ppm; CH_2 -8 s 2.59; CH_2 -6 d 2.90 (J = 6 Hz); NCH_2 s 5.39; C_6H_5 , NH m 7.1–7.5 (9 H), m 7.9–8.1 (2 H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$ (345.4) Ber. C 76.49 H 6.71 N 12.16 Gef. C 76.47 H 6.87 N 12.38

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazonon-oxim (13a): Man setzte 2.29 g (8.0 mmol) **12a**⁴⁾ (NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO/ CDCl_3): CH_2 -6 m δ = 1.9–2.25 ppm; CH_2 -5 m 2.3–2.6; CH_2 -7 m 2.8–3.0; NCH_3 , OCH_3 s 3.82, s 3.84, s 3.86; arom. H, d 6.83 (J = 8.5 Hz), dd 7.74 (J = 2 und 8.5 Hz), d 7.89 (J = 2 Hz)) wie bei **1a** um und erhielt aus Äthanol 1.44 g (60%) **13a**, Schmp. 220°C. — IR: kein CO. — UV: 274, 238 (Sch.) nm (ϵ = 9800, 21200). — NMR ($[\text{D}_6]$ DMSO/ CDCl_3): $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ m δ = 1.7–2.0 ppm; CH_2 -5, -7 m 2.55–2.8; NCH_3 s 3.76; OCH_3 s 3.81, s 3.83; arom. H d 6.87 (J = 8.5 Hz), dd 7.45 (J = 2 und 8.5 Hz), d 7.64 (J = 2 Hz).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ (301.3) Ber. C 63.77 H 6.36 N 13.94 Gef. C 63.77 H 6.55 N 13.92

p-Toluolsulfonat 14a von 13a: Man setzte 1.20 g (4.0 mmol) **13a** wie bei **2a** um und erhielt aus Äthanol 1.28 g (70%) **14a**, Schmp. 162°C. — IR: kein OH oder CO. — UV: 290 (Sch.), 271 (Sch.), 261 (Sch.), 218 nm (ϵ = 5700, 7700, 9000, 31000). — NMR: $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ quintett δ = 1.99 ppm; CCH_3 s 2.34; CH_2 -5, -7 t 2.69, t 2.81; NCH_3 s 3.79; OCH_3 s 3.95, s 3.99; Tosyl-H „d“ 7.04, „d“ 7.53; $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ d 6.95 (J ca. 9 Hz), d 7.27 (J ca. 2 Hz), dd 7.33 (J = 2 und ca. 9 Hz).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ (455.5) Ber. C 60.64 H 5.53 N 9.22 Gef. C 60.64 H 5.56 N 9.27

4-Amino-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-1-methylindazol (15a): Man setzte 0.30 g (1.0 mmol) **13a** wie bei **5a** um und erhielt aus Äthanol 0.20 g (71%) braungelbes **15a**, Schmp. 182°C. — IR (CHCl_3): 3500, 3400, 1620 cm^{-1} . — UV: 322, 284 (Sch.) nm (ϵ = 11000, 8700). — NMR: NH_2 δ = 3.9 ppm; OCH_3 s 3.93 (6 H); NCH_3 s 4.02; Indazol-H d 6.27 (J = 7.5 Hz), d 6.73 (J = 8.5 Hz); dd 7.18 (J = 7.5 und 8.5 Hz); $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ d 6.97 (J = 8.5 Hz), d ca. 7.23 (J ca. 2 Hz); dd 7.25 (J = 2 und ca. 8.5 Hz).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ (283.3) Ber. C 67.83 H 6.05 N 14.83 Gef. C 67.62 H 6.11 N 14.35

Versuch der Beckmann-Umlagerung von 14a: Man setzte 0.91 g (2.0 mmol) **14a** wie bei **3a** um und erhielt aus Äthanol 0.24 g (40%) **16a** als Hydrat, Schmp. 230°C. — IR: kein CO. — UV: 331, 316, 303, 296 (Sch.), 263 (Sch.), 257, 250 (Sch.) nm (ϵ = 5000, 7600, 8300, 7500, 33000, 41000, 36300). — NMR: CH_2 breites Quintett δ = 2.35 ppm (2 H), m 2.95–3.15 (4 H); OCH_3 , NCH_3 s 4.02, s 4.05, s 4.11; arom. H s 7.55, s 7.71. — MS: m/e = 283 (M^+); 268 ($\text{M} - \text{CH}_3$); 240.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (301.3) Ber. C 63.77 H 6.36 N 13.94 Gef. C 63.67 H 5.97 N 13.45

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-methyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-c]azepin-4-on (17a): Man setzte 0.57 g (2.0 mmol) **12a**⁴⁾ wie bei **6a** um und erhielt aus Äthanol 0.29 g (48%) **17a**, Schmp. 210°C. — IR: 3440, 3280, 3200, 1645 cm^{-1} . — UV: 283 (Sch.), 250 (Sch.) nm (7800, 10500), Anstieg

ab 320 nm. — NMR ($[D_6]$ DMSO/ $CDCl_3$): CH_2 -7 m δ = 1.85–2.15 ppm; CH_2 -8 t 2.90; CH_2 -6 m 3.05–3.3; NCH_3 , OCH_3 s 3.78 (3H), s 3.79 (6H); arom. H d 6.84 (J = 8.5 Hz), dd 7.34 (J = 2 und 8.5 Hz), d 7.46 (J = 2 Hz).

$C_{16}H_{19}N_3O_3$ (301.3) Ber. C 63.77 H 6.36 N 13.94 Gef. C 63.63 H 6.42 N 13.97

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1,6,6-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazon-oxim (**13b**): Man setzte 2.52 g (8.0 mmol) **12b**⁴⁾ wie bei **1a** um und erhielt 2.05 g (78 %) **13b**, Schmp. 211 °C. — IR: kein CO. — UV: 271, 238 (Sch.) nm (ϵ = 9700, 21000). — NMR: $(CH_3)_2C$ s δ = 1.11 ppm; CH_2 -5 s 2.52, CH_2 -7 s 2.62; NCH_3 s 3.76; OCH_3 s 3.79, 3.80; arom. H d 6.85 (J = 8.5 Hz); dd 7.45 (J = 2 und 8.5 Hz), d 7.46 (J = 2 Hz).

$C_{18}H_{23}N_3O_3$ (329.4) Ber. C 65.63 H 7.04 N 12.76 Gef. C 65.41 H 7.20 N 12.75

p-Toluolsulfonat **14b** von **13b**: Man setzte 1.32 g (4.0 mmol) **13b** wie bei **2a** um und erhielt aus Äthanol 1.50 g (78 %) **14b**, Schmp. 150 °C. — IR: kein OH oder CO. — UV: 288 (Sch.), 272 (Sch.), 264 (Sch.), 220 nm (ϵ = 6500, 8200, 9300, 31500), Anstieg ab 330 nm. — NMR: $(CH_3)_2C$ s δ = 1.09 ppm; CCH_3 s 2.30; CH_2 -5 s 2.47; CH_2 -7 s 2.65; NCH_3 s 3.73; OCH_3 s 3.89, s 3.94; $C_6H_3(OCH_3)_2$ d 6.84 (J ca. 9 Hz); d 7.18 (J ca. 2 Hz), dd 7.28 (J = 2 und ca. 9 Hz); Tosyl-H „d“ 6.97, „d“ 7.47.

$C_{25}H_{29}N_3O_5S$ (483.6) Ber. C 62.09 H 6.04 N 8.69 Gef. C 62.02 H 6.02 N 8.84

4-Amino-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-1,5,6-trimethylindazol (**15b**): Man setzte 0.33 g (1.0 mmol) **13b** wie bei **5a** um und erhielt aus Äthanol 0.19 g (61 %) **15b**, Schmp. 170 °C. — IR: 3490, 3400, 1620 cm^{-1} . — UV: 323, 252 (Sch.) nm (ϵ = 8900, 12500). — NMR: 5- CH_3 s δ = 2.08 ppm; 6- CH_3 s 2.40; NH_2 3.8–4.1; OCH_3 s 3.92 (6H); NCH_3 s 3.96; 7-H s 6.61; $C_6H_3(OCH_3)_2$ d 6.95 (1H, J = 8.5 Hz), m 7.1–7.3 (2H). — MS: m/e = 314 (M^+).

$C_{18}H_{21}N_3O_2$ (311.4) Ber. C 69.43 H 6.80 N 13.49 Gef. C 69.49 H 6.99 N 13.37

Acetylderivat von **15b**: Man löste 0.31 g (1.0 mmol) **15b** in 2 ml absol. Pyridin und 2 ml Acetanhydrid, dampfte nach 24 h i. Vak. ein, und erhielt aus Äthanol 0.22 g (62 %) Acetylderivat, Schmp. 198 °C. — IR: 3280, 1680, 1660 (Sch.) cm^{-1} . — UV: 309, 278 (Plateau), 245 (Sch.), 213 nm (ϵ = 10300, 6800, 11800, 42900). — NMR ($[D_6]$ DMSO/ $CDCl_3$): $COCH_3$ s δ = 1.76 ppm; CCH_3 s 2.18, s 2.47; OCH_3 s 3.89 (6H); NCH_3 s 4.05; $C_6H_3(OCH_3)_2$ d 6.98 (J = 8.5 Hz).

$C_{20}H_{23}N_3O_3$ (353.4) Ber. C 67.97 H 6.56 N 11.89 Gef. C 67.93 H 6.50 N 11.78

Versuch der Beckmann-Umlagerung von **14b**: Man setzte 0.97 g (2.0 mmol) **14b** wie bei **3a** um und erhielt aus Äthanol 0.28 g (43 %) gelbes **16b** (Hydrat), Schmp. 130 °C. — IR: kein CO. — UV: 331, 316, 305, 298 (Sch.), 264, 257, 250 (Sch.) nm (ϵ = 5600, 8500, 8800, 8000, 35000, 42000, 38000). — NMR: $(CH_3)_2C$ s δ = 1.16 ppm; CH_2 s 2.77, s 2.85; NCH_3 , OCH_3 s 3.99, s 4.02, s 4.05; arom. H s 7.50, s 7.66. — MS: m/e = 311 (M^+); 296 ($M - CH_3$); 268.

$C_{18}H_{21}N_3O_2 \cdot H_2O$ (329.4) Ber. C 65.63 H 7.04 N 12.76 Gef. C 65.80 H 6.94 N 12.53

Die Acridinderivate **16a**, **b** halten hartnäckig Wasser fest. Nach längerem Trocknen von **16b**-Hydrat bei 100 °C i. Hochvak. kann man auch wasserfreies, gelbes **16b** erhalten, Schmp. 184 °C.

$C_{18}H_{21}N_3O_2$ (311.4) Ber. C 69.43 H 6.80 N 13.49 Gef. C 69.42 H 6.80 N 13.53

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1,7,7-trimethyl-1,4,5,6,7,8-hexahydropyrazolo[4,3-*c*]azepin-4-on (**17b**): Man setzte 0.63 g (2.0 mmol) **12b**⁴⁾ wie bei **6a** um und erhielt aus Äthanol 0.26 g (39 %) **17b**, Schmp. 240 °C. — IR: 3440, 3290, 3210, 1655 cm^{-1} . — UV: 291 (Sch.), 264 (Sch.), 260 nm (ϵ = 7900, 11400, 11600). — NMR: $(CH_3)_2C$ s δ = 1.05 ppm; CH_2 -8 s 2.60; CH_2 -6 d 2.85 (J = 6 Hz); NCH_3 , OCH_3 s 3.84, s 3.87, s 3.93; NH 6.6–6.9; arom. H d 6.83 (J = 8.5 Hz), dd 7.57 (J = 2 und 8.5 Hz), d 7.72 (J = 2 Hz).

$C_{18}H_{23}N_3O_3$ (329.4) Ber. C 65.63 H 7.04 N 12.76 Gef. C 65.26 H 7.07 N 12.83

O-Acetyl-1,6,6-trimethyl-3-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazon-oxim (**18**): Man kochte die Lösung von 0.27 g (1.0 mmol) **1d** in 30 ml Pyridin und 20 ml Acetanhydrid 24 h, dampfte i. Vak. ein, nahm mit CH_2Cl_2 und Na_2CO_3 -Lösung auf, wusch und trocknete die organische Phase, kristallisierte den Rückstand aus Äthanol und erhielt 0.18 g (58 %) **18**, Schmp. 168 °C. – IR (CHCl_3): kein OH; CO 1760, 1735 (Sch.) cm^{-1} . – UV: 266, 231 nm ($\epsilon = 10000, 24900$). – NMR: $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ s $\delta = 1.14$ ppm; COCH₃ s 2.12; CH₂ s 2.56, s 2.68; NCH₃ s 3.80; C₆H₅ m 7.25–7.45 (3 H), m 8.3 bis 8.5 (2 H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ (311.4) Ber. C 69.43 H 6.80 N 13.49 Gef. C 69.38 H 6.85 N 13.48

4-Diacetylamino-1,6,6-trimethyl-3-phenyl-6,7-dihydro-1*H*-indazol (**19**): Man kochte das Gemisch wie bei **18** 72 h⁹⁾, arbeitete wie oben auf, kristallisierte aus Äthanol und erhielt 0.21 g (62 %) **19**, Schmp. 208 °C. – IR (CHCl_3): 1715 cm^{-1} . – UV: 235–258 nm (Plateau) ($\epsilon = 10900$). – NMR: $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ s $\delta = 1.23$ ppm; CH₃CO s 2.03 (6 H); CH₂ s 2.74; NCH₃ s 3.80; =CH– s 5.13; C₆H₅ m 7.2–7.3. – MS: $m/e = 337$ (M^+), 322 ($\text{M} - \text{CH}_3$), 294 ($\text{M} - \text{COCH}_3$), 280 ($\text{M} - \text{CH}_3 - \text{COCH}_3 + \text{H}^?$), 238 ($\text{M} - \text{N}(\text{COCH}_3)_2 + \text{H}^?$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$ (337.4) Ber. C 71.19 H 6.87 N 12.45 Gef. C 71.37 H 6.71 N 12.70

[449/75]