

Klaus Hartke und Wolfgang Uhde

Heterosubstituierte Fulvene, VI¹⁾

Indeno[2.1-*c*]pyrazole

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 23. März 1970)

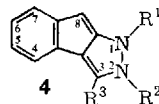
1-Acetyl-indanon-(2) (**5**) kondensiert mit Methyl- und Phenylhydrazin zu den 1,8-Dihydroindeno[2.1-*c*]pyrazolen **6a** und **6b**. Die Struktur von **6b** wird durch eine unabhängige Synthese von **9** bewiesen. Durch Alkylierung von **6** mit Triäthylxoniumtetrafluorborat oder Methyljodid entstehen die 1,8-Dihydroindeno[2.1-*c*]pyrazolium-Salze **10**, die sich mit konz. Alkalilauge zu den 1,2-Dihydroindeno[2.1-*c*]pyrazolen **11** deprotonieren lassen. Chemische Eigenschaften und spektroskopische Daten von **11** werden diskutiert.

Heterosubstituted Fulvenes, VI¹⁾

Indeno[2,1-*c*]pyrazoles

Condensation of 1-acetylindan-2-one (**5**) with methyl- and phenylhydrazine leads to the formation of the 1,8-dihydroindeno[2,1-*c*]pyrazoles **6a** and **6b**. The structure of **6b** has been confirmed by an independent synthesis of **9**. Alkylation of **6** with triethylxoniumtetrafluoroborate or methyl iodide yields 1,8-dihydroindeno[2,1-*c*]pyrazolium salts **10**, which can be deprotonated to the 1,2-dihydroindeno[2,1-*c*]pyrazoles **11** by concentrated alkali hydroxide solutions. Chemical properties and spectroscopic data of **11** are discussed.

Die Pseudoazulene **1**, **2** oder **3** weisen in beiden kondensierten Ringen 10 π -Elektronen auf und sind demnach isoelektronisch mit dem Azulen. Man erhält sie formal durch Austausch von ein oder zwei C=C-Gruppierungen im 7-Ring des Azulens gegen Heterosubstituenten X mit freien Elektronenpaaren (z. B. X = NR, O, S). Eine enge Beziehung besteht ferner zu den heterosubstituierten Fulvenen, deren gekreuzt konjugiertes Doppelbindungssystem in **1**, **2** oder **3** als charakteristisches Strukturelement enthalten ist.



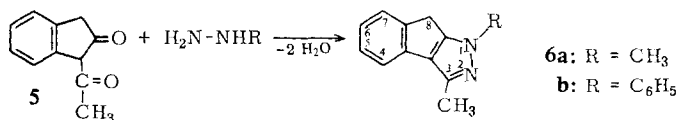
¹⁾ V. Mitteil.: K. Hartke und G. Salamon, Chem. Ber. 103, 147 (1970).

Während Pseudoazulene der allgemeinen Struktur **1** oder **2** mit einem Heteroatom im Laufe der letzten Jahre intensiver bearbeitet wurden²⁾, fehlten bislang experimentelle Untersuchungen über Pseudoazulene mit zwei benachbarten Heteroatomen³⁾. Als typische Vertreter dieser Gruppe können die Indeno[2.1-*c*]pyrazole **4** gelten, deren Synthese und Eigenschaften im folgenden beschrieben werden. Die Anellierung an einer Doppelbindung der recht zersetzlichen Grundstruktur **3** erhöht deren Stabilität.

Unabhängig von uns haben kürzlich *Boyd* und *Hewson*⁴⁾ über Indeno[2.1-*c*]pyrazole berichtet. Sie erhielten die als Ausgangsstoffe benötigten 1.8-Dihydro-indeno[2.1-*c*]pyrazole durch 1.3-dipolare Cycloaddition aus Enaminen des Indanons-(2) mit Nitrilimin, während wir hierfür die klassische Pyrazolsynthese aus 1-Acyl-indanon-(2) und substituierten Hydrazinen wählten. Daher ergänzen sich beide Untersuchungen sowohl im Hinblick auf den Syntheseweg als auch bezüglich der unterschiedlichen Substituenten in den erhaltenen Indeno[2.1-*c*]pyrazolen **4**.

1.8-Dihydro-indeno[2.1-*c*]pyrazole **6**

Als Beispiel eines 1-Acyl-indanons-(2) kondensierten wir das 1-Acetyl-indanon-(2) (**5**) mit Methyl- und Phenylhydrazin zu den 1.8-Dihydro-indeno[2.1-*c*]pyrazolen **6**. Dabei konnte jeweils nur eines der beiden möglichen isomeren Pyrazole isoliert werden; das andere war selbst im Rohprodukt NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar.



Da unseres Wissens bisher noch keine allgemein anwendbaren Kriterien für eine spektroskopische Strukturzuordnung isomerer Pyrazole beschrieben wurden⁵⁾, haben wir uns um eine chemisch eindeutige Darstellung bemüht. Setzt man das aus **5** und Diazomethan leicht zugängliche 2-Methoxy-3-acetyl-inden (**7**)⁶⁾ mit Phenylhydrazin in Äthanol um, so beobachtet man trotz einstündigen Erhitzens lediglich eine nucleophile Substitution der 2-Methoxygruppe. Auf Grund der unterschiedlichen Basizität beider Stickstoffatome im Phenylhydrazin kann dabei nur das 2-Phenylhydrazino-3-acetyl-

2) *J. W. Armit* und *R. Robinson*, *J. chem. Soc. [London]* **1922**, 827; *R. Mayer*, *Angew. Chem.* **69**, 481 (1957); *R. Mayer*, *J. Franke*, *V. Horak*, *J. Hanker* und *R. Zahradnik*, *Tetrahedron Letters [London]* **1961**, 289; *G. V. Boyd*, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 1978; *C. B. Reese*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3979 (1962); *J. Hurley-Mason* und *C. R. Harrison*, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 4872; *A. G. Anderson*, *W. F. Harrison*, *R. G. Anderson* und *A. G. Osborne*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 1255 (1959).

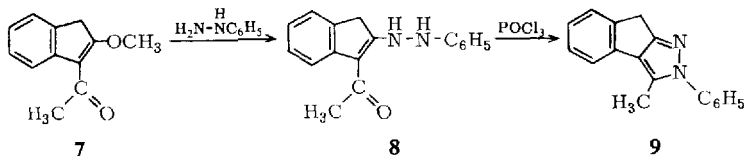
3) Für eine HMO-Berechnung des Schwefelanalogen vgl. *R. Zahradnik* und *C. Párkányi*, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **30**, 3016 (1965).

4) *G. V. Boyd* und *D. Hewson*, *J. chem. Soc. [London]* **1968**, 2959; *G. V. Boyd*, *Tetrahedron Letters [London]* **1965**, 1421.

5) Vgl. zu dieser Fragestellung *R. Fusco* in „The Chemistry of Heterocyclic Compounds“ (Herausgeber *A. Weissberger*), Bd. 22, S. 10, Interscience Publishers, New York 1967; *R. Jaquier* und *G. Maury*, *Bull. Soc. chim. France* **1967**, 306 und 316; *B. Eistert* und *R. Wessendorf*, *Chem. Ber.* **94**, 2590 (1961).

6) Für einen eindeutigen Strukturbeweis von **7** vgl. *W. Uhde* und *K. Hartke*, *Chem. Ber.* **103**, 2675 (1970), nachstehend.

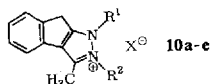
inden (**8**) entstehen, dessen Struktur u. a. durch Elementaranalyse und zwei ν NH-Banden im IR-Spektrum bei 3250 und 3165/cm gesichert ist. **8** cyclisiert in Phosphoroxychlorid bei Raumtemperatur zum 3-Methyl-2-phenyl-2.8-dihydro-indeno[2.1-*c*]pyrazol (**9**), das sich laut Schmp. und spektroskopischen Daten deutlich von dem aus 1-Acetyl-indanon-(2) (**5**) und Phenylhydrazin direkt erhältlichen 3-Methyl-1-phenyl-1.8-dihydro-indeno[2.1-*c*]pyrazol (**6b**) unterscheidet.



Entsprechende Umsetzungen von **7** oder 2-Äthylmercapto-3-acetyl-inden mit Methylhydrazin erlaubten keine Isolierung eines ringoffenen Zwischenproduktes und führten zu demselben Pyrazol, das auch direkt aus **5** und Methylhydrazin entsteht. Verschiedene andere Versuche zur Sicherung der vorgeschlagenen Pyrazolstruktur **6a** verliefen ebenfalls erfolglos. Da die Stellung der *N*-Methylgruppe in **6a** für die nachfolgende Synthese der 1.2-Dihydro-indeno[2.1-*c*]pyrazole von nur untergeordneter Bedeutung ist, verzichteten wir auf weitere Versuche in dieser Frage und formulieren die Struktur von **6a** in Analogie zu der von **6b**.

1.8-Dihydro-indeno[2.1-*c*]pyrazolium-Salze **10**

Die Pyrazole **6** lassen sich durch Alkylierungsmittel in die 1.8-Dihydro-indeno[2.1-*c*]pyrazolium-Salze **10** überführen. Besonders bei dem sehr schwach basischen **6b** ermöglicht der Einsatz von Oxoniumsalzen eine merkliche Verkürzung der Reaktionszeiten. Einen Überblick vermittelt die Zusammenstellung.

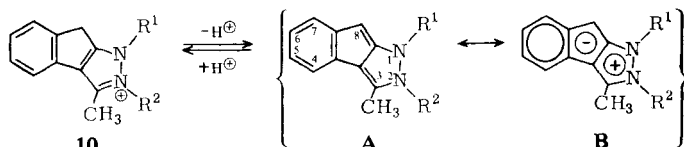


	R ¹	R ²	X [⊖]	Alkylierungsmittel	Reaktionsbedingungen	Ausb. %
10a	CH ₃	C ₂ H ₅	BF ₄	(C ₂ H ₅) ₃ OBF ₄ /CH ₂ Cl ₂	4 Stdn. 20°	90
b	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	BF ₄	(C ₂ H ₅) ₃ OBF ₄ /CH ₂ Cl ₂	24 Stdn. 20°	75
c	C ₆ H ₅	CH ₃	BF ₄	(C ₂ H ₅) ₃ OBF ₄ / 1.2-Dimethoxy-äthan	6 Stdn. 20°	95
d	CH ₃	CH ₃	J	CH ₃ J	3 Tage 30°	92
e	C ₆ H ₅	CH ₃	J	CH ₃ J	3 Woch. 40°	75

Interessanterweise beobachteten wir bei der Alkylierung von **6b** mit Triäthyl-oxoniumtetrafluorborat in 1.2-Dimethoxy-äthan die ausschließliche Übertragung einer Methylgruppe. Vermutlich erfolgt zunächst Äthylierung des Lösungsmittels unter Bildung eines neuen Oxonium-Kations, das dann seinerseits eine Methylgruppe abgibt. Weitere Beispiele dieser neuen Transmethylierungsmethode haben wir bisher nicht untersucht.

1.2-Dihydro-indeno[2.1-c]pyrazole 11

Die Deprotonierung der sehr beständigen 1.8-Dihydro-indeno[2.1-c]pyrazoliumsalze **10** zu den orangefarbenen 1.2-Dihydro-indeno[2.1-c]pyrazolen **11** erfolgt nur durch starke Basen. So ist zur annähernd quantitativen Abscheidung von **11a** aus einer wäßrigen Lösung des Salzes **10d** eine Endkonzentration von etwa 30% Kaliumhydroxid erforderlich, während für **11b** und **11c** bereits 5proz. Kaliumhydroxidlösung ausreicht. Das Salz **10a** liefert mit Kalilauge nur ein öliges Produkt, das nicht weiter gereinigt werden konnte.



	R ¹	R ²
11a	CH ₃	CH ₃
b	C ₆ H ₅	CH ₃
c	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅

Der bisher einfachste Vertreter dieser Substanzgruppe, das 1.2.3-Trimethyl-1.2-dihydro-indeno[2.1-c]pyrazol (**11a**), ist nur wenige Tage unzersetzt bei Raumtemperatur haltbar. Bei **11b** und **11c** wirkt der Phenylsubstituent stabilisierend, so daß man erst nach einer Woche eine beginnende grüne Verfärbung der Kristalle beobachtet, die allmählich in Blau übergeht. Lösungen von **11** in Halogenkohlenwasserstoffen oder Äthern zersetzen sich sehr schnell unter Rotfärbung, vermutlich durch die Oxydationswirkung der in diesen Lösungsmitteln enthaltenen Peroxide; in Benzol oder Cyclohexan sind die Substanzen haltbarer.

In Cyclohexan liegt das längstwellige UV-Absorptionsmaximum der Indenopyrazole **11** bei etwa 430 nm. Ihre negative Solvatochromie (hypsochrome Verschiebung des genannten Maximums um etwa 10 nm in Acetonitril) weist auf eine gewisse Beteiligung der dipolaren Grenzstruktur **11B** am Grundzustand hin. Hierfür spricht außerdem die starke Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung des 8-H-Signals und der Signale der Pyrazolsubstituenten im Kernresonanzspektrum (vgl. Tab.). In Hexadeuterobenzol erscheinen die Resonanzsignale von R¹ und R² im Vergleich zu Deuteriochloroform bei höherem Feld. Als π -Base legt sich das Benzol vermutlich über das positive Zentrum der Molekel und bewirkt erwartungsgemäß eine stärkere Abschirmung der Pyrazolsubstituenten und einen entgegengesetzten Effekt für das „Fulvenproton“ 8-H. Der beobachtete Unterschied zwischen Chloroform und Acetonitril dürfte auf der Polaritätsdifferenz beider Lösungsmittel beruhen. In dem polareren Acetonitril wird der Anteil der dipolaren Grenzstruktur **11B** am Grundzustand verstärkt, was die Verschiebung des 8-H-Signals zu höherem Feld und die der Pyrazolsubstituenten zu tieferem Feld erklärt.

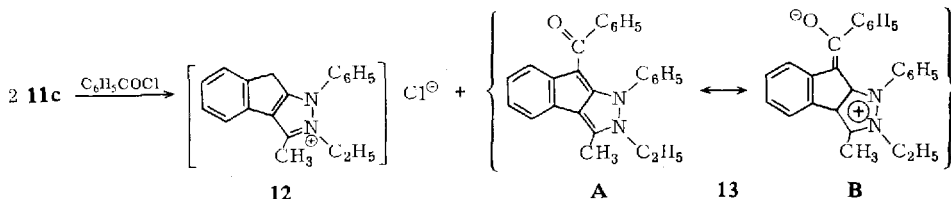
Die 1.2-Dihydro-indeno[2.1-c]pyrazole **11** zeichnen sich durch eine auffallend hohe Protonenaffinität am C-8 aus und lassen sich z. B. mit ätherischer Tetrafluoroborsäure quantitativ in die Pyrazoliumsalze **10** zurückverwandeln. **11a** erwies sich als eine

NMR-Signale der 1.2-Dihydro-indeno[2.1-c]pyrazole **11** (TMS, τ [ppm])

	Lösungsmittel	R ¹	R ²	$=\overset{ }{\text{C}}-\text{CH}_3$	8-H
11a	C ₆ D ₆	7.69	7.37	8.25	4.42
11b	DCCl ₃	—	6.80	7.43	4.30
	C ₆ D ₆	—	7.41	8.10	4.10
11c	CD ₃ CN	—	6.21 (q), 9.15 (t)	7.39	4.37
	DCCl ₃	—	6.40 (q), 9.25 (t)	7.58	4.31
	C ₆ D ₆	—	6.93 (q), 9.63 (t)	8.10	4.12

besonders starke Base, die sich bereits in Wasser unter Bildung des entsprechenden Pyrazoliumhydroxids (**10d**, X = OH[⊖]) löst. Aus der potentiometrisch ermittelten Titrationskurve kann man entnehmen, daß ihr pK_b-Wert < 1 sein muß. Durch Phenylsubstitution wird die Basizität der Indeno-pyrazole **11** erheblich abgeschwächt, so daß sich **11b** und **11c** nicht mehr in Wasser, wohl aber in 0.02*n* HCl unter Salz-bildung lösen.

Außer Protonen können auch andere Elektrophile leicht in 8-Stellung der 1.2-Dihydro-indeno[2.1-c]pyrazole angreifen. *Boyd* und *Hewson*⁴⁾ haben bereits die Azokupplung, die Vilsmeier-Formylierung, die Umsetzung mit Tropylium-tetrafluoroborat und die Kondensation mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd an den von ihnen erhaltenen Vertretern beschrieben. Ergänzend hierzu gelang uns auch die Acylierung mit Benzoylchlorid am Beispiel von **11c**.



Hierbei wird ein Mol **11c** zur Deprotonierung des als Zwischenprodukt auftretenden Kations verbraucht, so daß ein Gemisch des Benzoylderivates **13** und des Pyrazoliumsalzes **12** anfällt. Durch Verwendung von Hilfsbasen ließ sich die 40proz. Ausbeute an **13** nicht verbessern. Tertiäre Amine sind wegen zu geringer Basizität ungeeignet, während stärkere Basen wie Natriumhydrid die Bildung von Nebenprodukten begünstigen.

Das sehr beständige Benzoylderivat **13** zeigt im Vergleich zu den nicht acylierten 1.2-Dihydro-indeno[2.1-c]pyrazolen **11** eine wesentlich hellere Farbe (λ_{max} 395 nm) und löst sich auffallend schlecht in unpolaren Lösungsmitteln. Das IR-Spektrum weist im Carbonylbereich außer einer schwachen Bande bei 1621/cm keine starke Absorption vor 1540/cm auf. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß ähnlich wie im 1-Formyl-azulen⁷⁾ und in anderen formylierten Pseudoazulenen⁸⁾ die dipolare Grenzstruktur **13B** am Grundzustand wesentlichen Anteil hat.

⁷⁾ D. H. Reid, W. H. Stafford und W. L. Stafford, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1118; E. C. Kirby und D. H. Reid, ebenda **1961**, 163.

⁸⁾ G. V. Boyd und F. W. Clark, J. chem. Soc. [London] C **1966**, 859; W. Treibs, W. Schroth, H. Lichtmann und G. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **642**, 97 (1961); W. Treibs und W. Schroth, ebenda **642**, 82 (1961).

Die vorstehend beschriebenen Eigenschaften der Indeno-pyrazole **11**, insbesondere die hohe Basizität von **11a** lassen erkennen, daß diese Verbindungen zumindest in ihrem chemischen Verhalten nicht als aromatisch gelten können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir vielmals für die großzügige Förderung dieser Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Die spektroskopischen Daten wurden mit folgenden Geräten erhalten: IR-Spektren mit dem PE 221 und PE 235 der Firma Perkin Elmer, UV-Spektren mit dem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II und NMR-Spektren mit dem Varian A 60 und A 60-A (Tetramethylsilan innerer Standard). Zur Charakterisierung der NMR-Signalaufspaltungen werden folgende Abkürzungen verwendet: d = Dublett, m = Multiplett, q = Quadruplett, s = Singulett und t = Triplet. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1-Acetyl-indanon-(2) (**5**)⁹⁾: Unter Eiskühlung und wirksamem Rühren leitet man einen kräftigen Strom trockenen *Bortrifluorids* in 332 g (3.8 Mol) wasserfreien Essigsäure-äthylester. Nach Auftreten der ersten Kristalle wird das *Bortrifluorid* nur noch in mäßigem Strom auf die Oberfläche geblasen, bis ein trockenes Kristallpulver vorliegt. Dann läßt man innerhalb von 4 Min. unter sehr guter Eiskühlung und kräftigem Rühren eine Lösung von 165 g (1.25 Mol) *Indanon-(2)*¹⁰⁾ in 256 g (2.5 Mol) *Acetanhydrid* zulaufen. Anschließend wird noch 30 Min. bei 0° nachgerührt, 4 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen, nach Zugabe einer Natriumacetatlösung (380 g CH₃CO₂Na · 3H₂O in 1.25 l Wasser) 30 Min. unter Rückfluß erhitzt und der Essigsäure-äthylester abdestilliert. Nach dem Erkalten saugt man die ausgefallenen Kristalle ab, wäscht sie mit Wasser sowie gesättigter NaHCO₃-Lösung und extrahiert den trockenen und fein zerriebenen Rückstand 72 Stdn. in einer Soxhlet-Apparatur mit Äther. Der braune Ätherrückstand wird anschließend in mehreren Ansätzen aus einem 500-ccm-Rundkolben bei 0.02 Torr und 120–135° Heizbadtemp. sublimiert und aus Äthanol umkristallisiert. 105 g (48%) farblose Kristalle vom Schmp. 124°.

1,3-Dimethyl-1,8-dihydro-indeno[2,1-c]pyrazol (**6a**): 10.5 g (60 mMol) *1-Acetyl-indanon-(2)* (**5**) werden mit 3.7 g (80 mMol) *Methylhydrazin* in 60 ccm Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung des nach Eindampfen hinterbleibenden öligen Rückstands in Äther wird zweimal mit 100 ccm 1*n* HCl ausgeschüttelt. Aus den vereinigten salzsauren Auszügen lassen sich durch Zusatz von Natronlauge 9.8 g (90%) farblose Kristalle ausfällen. Schmp. 127–130° (aus Äthanol/Wasser).

C₁₂H₁₂N₂ (184.2) Ber. C 78.23 H 6.57 N 15.21 Gef. C 78.04 H 6.38 N 15.20

NMR (DCCl₃): τ 2.6–3.1 ppm (4 arom. H, m), 6.68 (CH₂, s), 7.30 (NCH₃, s), 7.60 (CCH₃, s).

3-Methyl-1-phenyl-1,8-dihydro-indeno[2,1-c]pyrazol (**6b**): 8.7 g (50 mMol) *1-Acetyl-indanon-(2)* (**5**) werden mit 7.5 g (75 mMol) *Phenylhydrazin* in 50 ccm Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 100 ccm 1*n* HCl extrahiert man zweimal mit 100 ccm Methylenchlorid und erhält aus den vereinigten Methylenchloridauszügen nach Ausschütteln mit Wasser, Trocknen, Einengen und Waschen des kristallinen Rückstandes mit Äthanol 8.5 g (69%) farblose Nadeln. Schmp. 138° (aus Äthanol).

C₁₇H₁₄N₂ (246.3) Ber. C 82.90 H 5.73 N 11.37 Gef. C 82.73 H 5.60 N 10.99

NMR (DCCl₃): τ 2.2–3.0 ppm (9 arom. H, m), 6.23 (CH₂, s), 7.49 (CH₃, s).

⁹⁾ Abgeändert nach T. M. Harris und C. R. Hauser, J. org. Chemistry **29**, 1393 (1964).

¹⁰⁾ J. E. Horan und R. W. Schiessler, Org. Syntheses **41**, S. 53.

2-Phenylhydrazino-3-acetyl-inden (8): 0.94 g (5 mMol) *2-Methoxy-3-acetyl-inden* (7)⁶ werden mit 0.80 g (7.5 mMol) *Phenylhydrazin* in 5 ccm Äthanol 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man 0.44 g (35%) ausgefallene Kristalle ab. Schmp. (Zers.) 164° (aus Äthanol).

$C_{17}H_{16}N_2O$ (264.3) Ber. C 77.25 H 6.10 N 10.60 Gef. C 77.23 H 6.05 N 10.61

IR (KBr): ν_{NH} 3250 und 3165/cm.

NMR (Pyridin- d_5): τ -1.62 ppm (NH, s), 1.13 (NH, s), 2.4–3.15 (9 arom. H, m), 6.25 (CH₂, s), 7.47 (CH₃, s).

3-Methyl-2-phenyl-2.8-dihydro-indeno[2.1-c]pyrazol (9): 1.26 g (5 mMol) *2-Phenylhydrazino-3-acetyl-inden* (8) werden in *Phosphoroxchlorid* 3 Stdn. bei Raumtemp. stengelassen. Nach Hydrolyse mit gesätt. Natriumacetatlösung unter Eiskühlung extrahiert man mit Äther, dampft ein und kristallisiert den Rückstand (0.29 g, 23%) aus Äthanol um. Farblose Blättchen vom Schmp. 154°.

$C_{17}H_{14}N_2$ (246.3) Ber. C 82.90 H 5.73 N 11.37 Gef. C 82.56 H 5.81 N 11.30

NMR (DCCl₃): τ 2.40–2.95 ppm (9 arom. H, m), 6.27 (CH₂, s), 7.47 (CH₃, s).

1.3-Dimethyl-2-äthyl-1.8-dihydro-indeno[2.1-c]pyrazolium-tetrafluorborat (10a): Aus einer Lösung von 8.30 g (20 mMol) *Triäthylxoniumtetrafluorborat* und 3.68 g (20 mMol) **6a** in 25 ccm wasserfreiem Methylenchlorid scheiden sich bei 4stdg. Stehenlassen 5.4 g (90%) farblose Blättchen ab. Schmp. 237–238° (aus Wasser).

$C_{14}H_{17}N_2]BF_4$ (300.1) Ber. C 56.03 H 5.71 N 9.34 Gef. C 56.04 H 5.65 N 9.65

3-Methyl-2-äthyl-1-phenyl-1.8-dihydro-indeno[2.1-c]pyrazolium-tetrafluorborat (10b): Aus 14.25 g (75 mMol) *Triäthylxoniumtetrafluorborat* und 12.3 g (50 mMol) **6b** in 80 ccm wasserfreiem Methylenchlorid erhält man nach 24stdg. Stehenlassen und Eindampfen 13.5 g (75%) farblose Nadeln vom Schmp. 202–203° (aus Wasser).

$C_{19}H_{19}N_2]BF_4$ (362.2) Ber. C 63.01 H 5.29 N 7.74 Gef. C 63.50 H 5.32 N 8.07

2.3-Dimethyl-1-phenyl-1.8-dihydro-indeno[2.1-c]pyrazolium-tetrafluorborat (10c): 6.25 g (33 mMol) *Triäthylxoniumtetrafluorborat* werden unter Rühren in 140 ccm wasserfreiem *1.2-Dimethoxy-äthan* gelöst, wobei sich ein farbloses Öl abscheidet. Fügt man 7.40 g (30 mMol) **6b** hinzu und rührt 6 Stdn. weiter, so lassen sich 9.9 g (95%) farblose Nadeln abfiltrieren. Schmp. 259° (aus Wasser).

$C_{18}H_{17}N_2]BF_4$ (348.2) Ber. C 62.10 H 4.92 N 8.05 Gef. C 62.17 H 4.69 N 8.10

1.2.3-Trimethyl-1.8-dihydro-indeno[2.1-c]pyrazolium-jodid (10d): 3.68 g (20 mMol) **6a** werden in der nötigen Menge *Methyljodid* gelöst und 3 Tage unter Lichtausschluß bei 30° stengelassen. 6.0 g (92%) farblose Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 271–274°.

$C_{13}H_{15}N_2]J$ (326.2) Ber. C 47.87 H 4.64 N 8.59 Gef. C 47.65 H 4.64 N 8.27

2.3-Dimethyl-1-phenyl-1.8-dihydro-indeno[2.1-c]pyrazolium-jodid (10e): Analog zu **10d** erhält man aus 4.9 g (20 mMol) **6b** nach 3 Wochen bei 40° 5.8 g (75%) farblose Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 234°.

$C_{18}H_{17}N_2]J$ (388.3) Ber. C 55.69 H 4.41 N 7.22 Gef. C 55.56 H 4.42 N 7.65

1.2.3-Trimethyl-1.2-dihydro-indeno[2.1-c]pyrazol (11a): Eine Lösung von 3.26 g (10 mMol) **10d** in 50 ccm siedendem Wasser wird unter Rühren mit 50 g heißer 60proz. *Kalilauge* versetzt, nach dem Erkalten mit Benzol extrahiert und der feste Benzolrückstand (1.7 g, 85%) aus Benzol/Cyclohexan (1 : 1) umkristallisiert. Orangefarbene Kristalle vom Schmp. 134° (Zers.).

$C_{13}H_{14}N_2$ (198.3) Ber. C 78.75 H 7.12 N 14.13 Gef. C 78.80 H 7.00 N 14.35

UV (Benzol): λ_{\max} 424 nm (lg ϵ 3.73), 295 (4.42).

NMR (Benzol- d_6): s. Tab. S. 2671.

2,3-Dimethyl-1-phenyl-1,2-dihydro-indeno[2,1-c]pyrazol (11b): Eine Lösung von 3.5 g (10 mMol) **10c** oder 3.9 g (10 mMol) **10e** in 250 ccm siedendem Wasser wird unter Rühren mit 125 ccm heißer 15proz. *Kalilauge* versetzt. Nach dem Erkalten lassen sich 2.2 g (85%) gelbe Kristalle vom Schmp. 158° (aus Benzol/Cyclohexan) abfiltrieren.

$C_{18}H_{16}N_2$ (260.3) Ber. C 83.04 H 6.20 N 10.76 Gef. C 82.93 H 6.21 N 10.86

UV (Cyclohexan): λ_{\max} 434 nm (lg ϵ 3.78), 293 (4.41).

NMR: s. Tab. S. 2671.

3-Methyl-2-äthyl-1-phenyl-1,2-dihydro-indeno[2,1-c]pyrazol (11c): Aus 7.24 g (20 mMol) **10b** erhält man analog zu **11b** 4.90 g (90%) orangefarbene Kristallblättchen vom Schmp. 113° (aus Cyclohexan).

$C_{19}H_{18}N_2$ (274.4) Ber. C 83.17 H 6.61 N 10.21 Gef. C 82.87 H 6.57 N 10.41

UV (Cyclohexan): λ_{\max} 436 (lg ϵ 3.82), 292 (4.45).

NMR: s. Tab. S. 2671.

3-Methyl-2-äthyl-1-phenyl-8-benzoyl-1,2-dihydro-indeno[2,1-c]pyrazol (13): Zu einer Lösung von 2.05 g (7.5 mMol) **11c** in 50 ccm wasserfreiem Benzol tropft man im Verlauf von 15 Min. unter Rühren 0.525 g (3.8 mMol) *Benzoylchlorid* in 20 ccm Benzol. Nach 2 Stdn. lassen sich 1.0 g (43%) des *Hydrochlorids 12* absaugen, das mit dem aus **11c** und Chlorwasserstoff erhältlichen Salz identisch ist. Das Filtrat wird zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der kristalline Rückstand (1.13 g, 40%) bildet aus Äthanol/Wasser gelbe Nadeln vom Schmp. 183.5°.

$C_{26}H_{22}N_2O$ (378.5) Ber. C 82.51 H 5.86 N 7.40 Gef. C 82.32 H 5.79 N 7.61

UV (Äthanol): λ_{\max} 395 nm (lg ϵ 4.02), 337 (4.07), 261 (4.48).

NMR (CCl_3): τ 2.2–3.0 ppm (14 arom. H, m), 7.27 (CH_3 , s), 6.18 (CH_2-CH_3 , q), 8.83 (CH_2-CH_3 , t).

[111/70]