

Jürg Fröhlich<sup>1)</sup> und Fritz Kröhnke

## Indolizine aus Phenacyl-cyclimoniumsalsen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

(Eingegangen am 22. Dezember 1970)

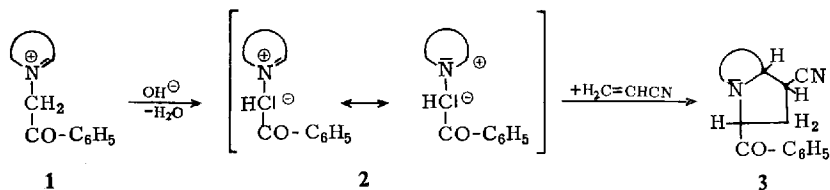
Die aus den *N*-Phenacyl-cyclimoniumsalsen **1** mit Alkali freigesetzten *N*-Ylide **2** addieren Acrylnitril *in situ* 1.3-dipolar zu den Tetrahydro-indolizinen **3**; diese lassen sich zu den Dihydro-indolizinen **4** und Indolizinen **5** dehydrieren.

### Indolizines from Phenacylcyclimonium Salts

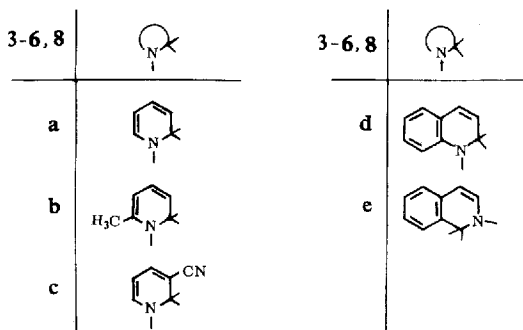
1.3-Dipolar addition of acrylonitrile to *N*-ylids **2**, generated *in situ* by bases from *N*-phenacylcyclimonium salts **1**, yields tetrahydroindolizines **3**; these can be dehydrogenated to dihydroindolizines **4** and indolizines **5**.

Die Darstellung von Indolizinen und Indolizin-Analogen aus heterocyclischen *N*-Yliden beschränkte sich bisher auf die 1.3-Addition aktivierter *CC*-Dreifachbindungen<sup>2-7)</sup>, weil hierbei unter Dehydrierung meist direkt das aromatische Endprodukt entsteht. Demgegenüber erweist es sich als nötig, die bei der Anlagerung von *CC*-Doppelbindungen gebildeten Cycloaddukte vor ihrer Dehydrierung zu isolieren.

Die Addition von Acrylnitril an die nicht isolierten *N*-Ylide **2** führt zu den gelben Tetrahydro-indolizinen **3** von begrenzter Stabilität:

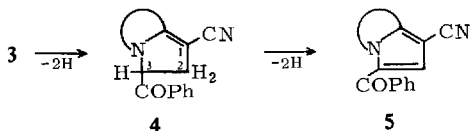


- 1,2a = Pyridinium  
 b =  $\alpha$ -Picolinium  
 c = 3-Cyan-pyridinium  
 d = Chinolinium  
 e = Isochinolinium



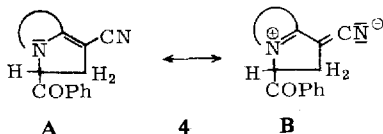
<sup>1)</sup> Teil der Dissertation J. Fröhlich, Univ. Gießen 1970.

Ihre schonende Dehydrierung — mit Palladium/Aktivkohle bei Raumtemperatur oder mit Dimethylsulfoxid — führt nicht direkt zu den Indolizinen **5**, sondern zunächst zu den Dihydro-indolizinen **4**:



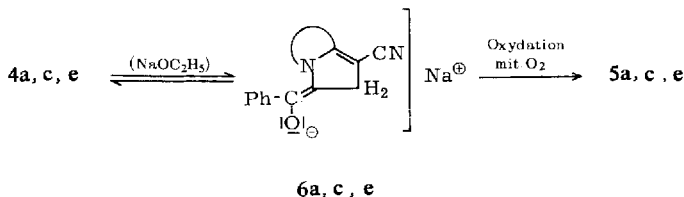
Erst bei höherer Temperatur oder längerer Reaktionszeit läßt sich **3** (mit Ausnahme von **3b**) direkt in die 1,3-disubstituierten<sup>8)</sup> Indolizine **5** überführen.

In den 2,3-Dihydro-indolizinen **4** erhält der Cyclamin-Rest durch die Konjugation der Nitril-Gruppe mit dem angularen Stickstoff (**4A**, **4B**) Cyclimonium-Charakter.



Der starke Anteil der Betain-Struktur **4B** am Grundzustand wird besonders deutlich im Infrarot-Spektrum<sup>9)</sup>: die CN-Valenzschwingungsbanden von **4** (2170–2140/cm) erfahren im Vergleich zu denen von **3** (2220–2210/cm) eine langwellige Verschiebung von 50–80/cm sowie eine auffallende Intensitätszunahme. Die Bandenlage der CO-Valenzschwingungen (1695–1675/cm) bleibt für **3** und **4** gleich.

Durch den induktiven Effekt von Cyclamin- und Carbonylrest wird das tertiäre H-Atom in **4** ähnlich aktiviert wie die Methylene-Wasserstoffe in **1**; dem entspricht auch die tiefe Lage der 3-H-NMR-Signale<sup>10)</sup> (s. Tabelle) als Folge einer verminderten Abschirmung des Protons. Im alkoholat-katalysierten Gleichgewicht kann 3-H in **4a**, **4c**, **4e** als Proton abgelöst werden. Die tieferfarbigen Enolate (**6a**, **6e**: rot, **6c**: blau) lassen sich in Substanz nicht isolieren. Sie bleiben in der alkalisch-äthanolischen



- 2) V. Boekelheide und K. Fahrenholtz, J. Amer. chem. Soc. **83**, 458 (1961).
- 3) R. Huisgen, R. Grashey und E. Steingruber, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1441.
- 4) W. J. Linn, O. W. Webster und R. E. Benson, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3651 (1965).
- 5) D. G. Farnum, R. J. Alaimo und J. M. Dunston, J. org. Chemistry **32**, 1130 (1967).
- 6) V. Boekelheide und N. A. Fedoruk, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3830 (1968).
- 7) T. Sasaki, K. Kanematsu und Y. Yukimoto, J. chem. Soc. [London] C **1970**, 481.
- 8) Bezifferung der Ringsysteme nach A. M. Patterson, L. T. Capell und D. F. Walker, The Ring Index, Second Edition, RRI 1276, S. 167, RRI 2900 und 2902, S. 374, Amer. chem. Soc., Washington 1960.
- 9) Die IR-Spektren wurden mit IR-Gitterspektrometern 125 und 225 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen.
- 10) Die Bezifferung der Ring-Protonen folgt der Numerierung der Ring-Atome<sup>8)</sup>.

Lösung unter Sauerstoff-Ausschluß jedoch unverändert und bilden beim Ansäuern **4** zurück. Durch  $O_2$  werden sie zu **5** oxydiert — ein Verfahren, das sich für **6e** mit 80proz. Ausbeute durchführen läßt.

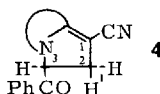
NMR-Spektren<sup>a)</sup> der Dihydro-indolizine **4**

	2-H (dd)	2-H' (dd)	3-H (dd) <sup>b)</sup>	$J_{2,2'}$	$J_{2,3}$ <sup>b)</sup>	$J_{2',3}$ <sup>b)</sup>
<b>4a</b>	3.47	2.72	5.89	14.5	13	7
<b>b</b>	3.58	2.84	5.86	14	13	5
<b>c</b>	3.57	2.69	6.23	14	13.5	6.5
<b>d</b>	3.58	2.74	6.45	15.5	13	5.5
<b>e</b>	3.72	2.80	6.26	14	13.5	6

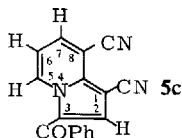
<sup>a)</sup> Varian A 60 in  $CDCl_3$  (**4a, b**) und Dimethylsulfoxid- $d_6$  (**4c–e**),  $\delta$ -Werte (TMS=0), Kopplungskonstanten in Hz.

<sup>b)</sup> **4d** wird entgegengesetzt beziffert: 3-H wird zu 1-H,  $J_{2,3} = J_{1,2}$  und  $J_{2',3} = J_{1,2'}$ .

Die vicinalen Protonen des ebenen Pyrrolin-Ringes von **4** stehen unter einem Interplanarwinkel von 0 bis  $120^\circ$ . Die Kopplungskonstanten  $J_{2,3}$  bzw.  $J_{2',3}$  (s. Tabelle) entsprechen nach *Karplus*<sup>11)</sup> der *cis*- bzw. *trans*-Stellung. Ähnliche Verhältnisse studierte *Huisgen*<sup>12)</sup> an  $\Delta^2$ -Pyrazolinen.



Die 1,3-disubstituierten Indolizine **5** zeigen im IR die gleichen niedrigen CO-Frequenzen (1630–1600/cm) wie schon bekannte 3-Acyl-indolizine<sup>13, 14)</sup>. Die Nitril-Bande rückt aus dem niedrigen Frequenz-Bereich, den sie in **4** einnimmt, wieder zu Werten zwischen 2220–2210/cm. Im Vergleich mit den NMR-Daten anderer Indolizine<sup>15)</sup> zeigt **5** keine Besonderheiten. Das NMR-Spektrum von **5c** (in  $DMSO-d_6$ ) beweist die Stellung der Sechsring-CN-Gruppe an C-8 und damit die 1,3-Addition in 2-Position von **2c**; 5-H (dd,  $\delta$  9.99) und 7-H (dd,  $\delta$  8.32) zeigen eine *m*-Kopplung von 1 Hz und eine *o*-Kopplung von 7 Hz mit 6-H (dd,  $\delta$  7.53); 2-H erscheint als Singulett bei  $\delta$  8.07. Daß Acrylnitril geringfügig auch in 6-Stellung von **2c** addiert wird, lassen Spuren zweier Nebenprodukte bei der Isolierung von **4c** und **5c** vermuten.



<sup>11)</sup> *M. Karplus*, J. chem. Physics **30**, 11 (1959).

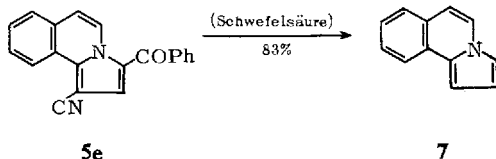
<sup>12)</sup> *R. Huisgen*, Angew. Chem. **75**, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 565 (1963).

<sup>13)</sup> *V. Boekelheide* und *R. J. Windgassen*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1456 (1959).

<sup>14)</sup> *J. Hurst*, *T. Melton* und *D. G. Wibberley*, J. chem. Soc. [London] **1965**, 2948.

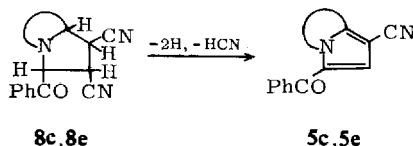
<sup>15)</sup> *P. J. Black*, *M. L. Heffernan*, *L. M. Jackmann*, *Q. N. Porter* und *G. R. Underwood*, Austral. J. Chem. **17**, 128 (1964); zitiert in *W. Brügel*, Kernresonanz-Spektrum und Chemische Konstitution, Bd. 1, S. 120, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1967, sowie in C. A. **62**, 3906 d (1965).

Verbindung **5e** konnte mit 40proz. Schwefelsäure zum Benz[*g*]indolizin (**7**) umgesetzt werden. Dieses Abbauverfahren mit Schwefelsäure war schon von *Augstein* und *Kröhnke*<sup>16)</sup> am 7.9-Dinitro-6-benzoyl- und 7.9-Dinitro-6-cyan-benz[*a*]indolizin erfolgreich angewandt worden. **7** erwies sich im Misch-Schmelzpunkt und IR-Spektrum als identisch mit dem aus *N*-Phenäthyl-pyrrolidon-(2) synthetisierten Grundkörper<sup>17)</sup>.



Auch aus den isolierten Anhydrobasen der Salze **1a** und **1e** konnten wir mit Acrylnitril die Addukte **3a** und **3e** erhalten, da die Pyridinium-Anhydrobase<sup>18)</sup> die Ylid-Struktur aufweist und die dimere Isochinolinium-Anhydrobase<sup>19)</sup> mit **2e** im Gleichgewicht steht.

Interessanterweise führt die Dehydrierung der Addukte **8c** und **8e**, die man aus **2c** bzw. **2e** und Fumarsäuredinitril erhält, nicht zu 1.2.3-trisubstituierten Indolizinen, sondern unter Abspaltung von Wasserstoff und Blausäure ebenfalls zu den Indolizinen **5c** und **5e**.



Wir danken Herrn Dr. *H. Ahlbrecht* für seine Unterstützung bei der Aufnahme und Auswertung der NMR-Spektren. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sind wir für Sachbeihilfen dankbar.

## Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. — Die Säulenchromatographie erfolgte mit Chloroform als Lösungs- und Fließmittel an neutralem „Aluminiumoxid Woelm“; die Aktivitätsstufen (abgekürzt: A.-St.) beziehen sich auf die Angaben der Hersteller. Die Cyclimoniumsalze wurden durch Quartärisierung des entsprechenden Cyclamins mit  $\omega$ -Brom-acetophenon hergestellt.

### Acrylnitril-Addukte **3**

*Allgemeine Vorschrift für 3a, 3c–e:* 10 mMol des Salzes **1** werden gelöst, *Acrylnitril* zugesetzt und unter Rühren 40 ccm *n/5 NaOH* kontinuierlich zugetropft. Es wird abgesaugt und auf Ton abgepreßt.

<sup>16)</sup> *W. Augstein* und *F. Kröhnke*, *Liebigs Ann. Chem.* **697**, 158 (1966).

<sup>17)</sup> *V. Boekelheide* und *J. C. Godfrey*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3679 (1953).

<sup>18)</sup> *C. A. Henrick*, *E. Ritchie* und *W. C. Taylor*, *Austral. J. Chem.* **20**, 2441 (1967).

<sup>19)</sup> *H. Ahlbrecht*, *J. Fröhlich*, *U. Habermalz* und *F. Kröhnke*, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 3649.

*3-Benzoyl-1-cyan-1.2.3.8a-tetrahydro-indolizin (3a)*: Aus 2.78 g *N-Phenacyl-pyridiniumbromid (1a)* in 200 ccm Wasser/Acetonitril (20 : 1) mit 1 ccm *Acrylnitril*; Reaktionszeit 30 Min.; Ausb. 1.0 g (40%). Aus Äther gelbe Stäbchen vom Schmp. 103–105°, nur bei tiefer Temp. haltbar.

$C_{16}H_{14}N_2O$  (250.3) Ber. C 76.78 H 5.64 Gef. C 76.54 H 5.84

*3-Benzoyl-1.8-dicyan-1.2.3.8a-tetrahydro-indolizin (3c)*: Aus 3.03 g *N-Phenacyl-3-cyanpyridiniumbromid (1c)* in 500 ccm Wasser mit 5 ccm *Acrylnitril*; Reaktionszeit 3 Stdn.; Ausb. 2.5 g (91%). Aus Aceton hellgelbe Kristalle vom Schmp. 180–182°.

$C_{17}H_{13}N_3O$  (275.3) Ber. C 74.17 H 4.76 Gef. C 74.34 H 5.06

Die Substanz ist vermutlich durch *3-Benzoyl-1.6-dicyan-1.2.3.8a-tetrahydro-indolizin* geringfügig verunreinigt.

*1-Benzoyl-3-cyan-1.2.3.3a-tetrahydro-benz[e]indolizin (3d)*: Aus 3.28 g *N-Phenacyl-chinoliniumbromid (1d)* in 150 ccm Wasser/Methanol (5 : 1) mit 10 ccm *Acrylnitril*; Reaktionszeit 3 Stdn.; Ausb. 1.9 g (57%). Aus Aceton blaßgelbe Rhomboeder vom Schmp. 189–191°.

$C_{20}H_{16}N_2O$  (300.4) Ber. C 79.98 H 5.37 Gef. C 80.36 H 5.38

*3-Benzoyl-1-cyan-1.2.3.10b-tetrahydro-benz[g]indolizin (3e)*: Aus 3.28 g *N-Phenacyl-isochinoliniumbromid (1e)* in 500 ccm Wasser/Acetonitril (100 : 1) mit 1 ccm *Acrylnitril*; Reaktionszeit 30 Min.; Ausb. 2.5 g (81%). Aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 140–142°.

$C_{20}H_{16}N_2O$  (300.4) Ber. C 79.98 H 5.37 N 9.33 Gef. C 79.51 H 5.49 N 9.47

*5-Methyl-3-benzoyl-1-cyan-1.2.3.8a-tetrahydro-indolizin (3b)*: 14.61 g (50 mMol) fein gepulvertes *N-Phenacyl- $\alpha$ -picoliniumbromid (1b)* werden in 100 ccm Methylenchlorid suspendiert, 4 ccm *Acrylnitril* zugesetzt und unter Rühren 7 ccm *Triäthylamin* zügig zugetropft. Es wird weitere 10 Min. gerührt, abfiltriert und das Filtrat i. Vak. bei Raumtemp. vom Methylenchlorid befreit. Der Rückstand wird, nach Aufnehmen mit 30 ccm Äther unter Rühren, kristallin. Man saugt ab, wäscht zur Entfernung von Triäthylammoniumbromid mehrmals mit Wasser und zum Schluß einmal kurz mit Äther trocken. Ausb. 5.2 g (40%). Man vermischt innig mit Methanol, saugt ab, wäscht kurz mit Äther und trocknet i. Vak. über  $P_2O_5$  bei 0°. Das orangegelbe Pulver wird wegen seiner Zersetzlichkeit sogleich zu **4b** weiterverarbeitet.

$C_{17}H_{16}N_2O$  (264.3) Ber. C 77.25 H 6.10 Gef. C 76.96 H 6.28

#### Dihydro-indolizine 4

*3-Benzoyl-1-cyan-2.3-dihydro-indolizin (4a)*: 2.50 g (10 mMol) **3a** werden in 500 ccm absol. Äther mit 0.25 g *Pd/C* (10% Pd) 20 Stdn. bei Raumtemp. intensiv gerührt. Der Katalysator wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. bei möglichst tiefer Temp. vom Äther befreit. Der Rückstand wird der Säulenchromatographie unterworfen (A.-St. II). Man eluiert die orangefarbene Zone und zieht das Chloroform i. Vak. bei Raumtemp. ab. Nach Zugabe von wenig absol. Äther wird der glasige Rückstand beim Kratzen mit einem Glasstab fest. Sehr geringe Ausbeute. Identifizierung der instabilen Substanz durch das IR-Spektrum.

*5-Methyl-3-benzoyl-1-cyan-2.3-dihydro-indolizin (4b)*: 2.64 g (10 mMol) **3b** werden in 100 ccm Äther mit 0.26 g *Pd/C* (10% Pd) 20 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Der Katalysator wird abfiltriert und mit Chloroform ausgewaschen. Die vereinigten Äther- und Chloroformphasen werden i. Vak. bei Raumtemp. von den Lösungsmitteln befreit, und der Rückstand wird durch Säulenchromatographie (A.-St. III) gereinigt. Nach Abziehen des Chloroforms

i. Vak. bei Raumtemp. nimmt man in Äther auf. Orangerote Stäbchen vom Schmp. 175--177° (Sintern). Ausb. 0.37 g (14%).

$C_{17}H_{14}N_2O$  (262.3) Ber. C 77.84 H 5.38 N 10.68

Gef. C 77.7 H 5.4 N 10.8 Mol.-Gew. 281 (osmometr. in Aceton)

*3-Benzoyl-1.8-dicyan-2.3-dihydro-indolizin (4c)*: 1.00 g (3.64 mMol) **3c** werden in 25 ccm *Dimethylsulfoxid* bei 65° 90 Min. gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird mit 150 ccm gesätt. wäßr. NaCl-Lösung unter starkem Rühren langsam ein violettes Produkt ausgefällt, das man absaugt und auf Ton abpreßt. Bei der Säulenchromatographie (A.-St. V) eluiert man in folgender Reihenfolge:

1. eine im UV-Licht blau fluoreszierende Fraktion von **5c**,

2. eine orangefarbene Zone, die vermutlich eine geringe Menge *3-Benzoyl-1.6-dicyan-2.3-dihydro-indolizin* enthält,

3. eine violette Fraktion. Nach Abziehen des Chloroforms i. Vak. erhält man 0.28 g (27%) **4c**. Aus Äthanol violette Stäbchen vom Schmp. 215° (Zers.).

$C_{17}H_{11}N_3O$  (273.3) Ber. C 74.72 H 4.06 N 15.38 O 5.85

Gef. C 74.59 H 4.27 N 16.0 O 6.3

Mol.-Gew. 266 (osmometr. in Aceton)

*1-Benzoyl-3-cyan-1.2-dihydro-benz[e]indolizin (4d)*: 3.00 g (10 mMol) **3d** werden mit 0.1 g *Pd/C* (10% Pd) in 125 ccm Xylol unter Rühren und Rückfluß 30 Min. erhitzt. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abziehen des Xylols i. Vak. hinterbleibt ein orangeroter Rückstand, Ausb. quantitativ. Aus Aceton orangerote Stäbchen vom Schmp. 225--230° (Sintern).

$C_{20}H_{14}N_2O$  (298.4) Ber. C 80.52 H 4.73 N 9.39 Gef. C 80.87 H 4.87 N 9.60

*3-Benzoyl-1-cyan-2.3-dihydro-benz[g]indolizin (4e)*: 3.00 g (10 mMol) **3e** werden mit 0.5 g *Pd/C* (10% Pd) in 100 ccm Xylol unter Rühren und Rückfluß 1 Sde. erhitzt. Nach Abfiltrieren des Katalysators kristallisiert die Substanz beim Abkühlen (später unter Eiskühlung) aus. Ausb. 0.90 g (30%). Aus Aceton dunkelgelbe Stäbchen vom Schmp. 217--219° (Sintern).

$C_{20}H_{14}N_2O$  (298.4) Ber. C 80.52 H 4.73 N 9.39

Gef. C 80.47 H 4.79 N 9.42

Mol.-Gew. 277 (osmometr. in Benzol)

Mol.-Gew. 317 (osmometr. in Chloroform)

## Indolizine 5

*3-Benzoyl-1-cyan-indolizin (5a)*: 2.50 g (10 mMol) **3a** werden in 200 ccm absol. Äther mit 0.5 g *Pd/C* (10% Pd) bei Raumtemp. 8 Tage gerührt. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird der Äther i. Vak. abgezogen und der Rückstand an der Säule chromatographiert (A.-St. II). Die erste, im UV-Licht schwach grün fluoreszierende Zone wird nach der Elution i. Vak. vom Chloroform befreit. Ausb. 0.10 g (4%). Aus Äthanol farblose Stäbchen vom Schmp. 128°.

$C_{16}H_{10}N_2O$  (246.3) Ber. C 78.03 H 4.09 N 11.38 Gef. C 78.10 H 4.15 N 11.5

### *3-Benzoyl-1.8-dicyan-indolizin (5c)*

a) Aus **3c**: 1.00 g (3.03 mMol) **3c** wird mit 0.5 g *Pd/C* (10% Pd) in 25 ccm Xylol 8 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird das Xylol i. Vak. abgezogen. Bei der Säulenchromatographie (A.-St. V) eluiert man

1. das im UV-Licht blau fluoreszierende **5c**, das nach Abziehen des Chloroforms i. Vak. als farbloser bis grüngelber (je nach Kristallgröße) Rückstand verbleibt. Ausb. 0.80 g (79%). Aus viel Äthanol Nadeln vom Schmp. 228–230°.

$C_{17}H_9N_3O$  (271.3) Ber. C 75.27 H 3.34 N 15.49 O 5.9  
 Gef. C 75.38 H 3.42 N 15.6 O 6.0  
 Mol.-Gew. 270 (osmometr. in Aceton)

2. eine im UV-Licht grün fluoreszierende Zone, vermutlich durch *3-Benzoyl-1,6-dicyan-indolizin* verursacht. Zur Identifizierung ausreichende Mengen der Substanz konnten nicht isoliert werden.

b) Aus **8c**: 3.00 g (10 mMol) **8c** (s. unten) werden 24 Stdn. bei 50° in 50 ccm *Dimethylsulfoxid* an der Luft gerührt; mit 500 ccm Wasser/Methanol (10:1) unter Rühren wird ein braunes Produkt gefällt, das man nach Absaugen und Abpressen auf Ton über eine Säule (A.-St. V) chromatographiert. Die zuerst eluierte, im UV-Licht blau fluoreszierende Fraktion wird i. Vak. vom Chloroform befreit. Man erhält in geringer Ausb. **5c**.

*1-Benzoyl-3-cyan-benz[e]indolizin* (**5d**): 1.00 g (3.33 mMol) **3d** wird mit 0.5 g *Pd/C* (10% Pd) in 25 ccm Xylol 8 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird das Filtrat i. Vak. vom Xylol befreit. Ausb. quantitativ. Aus Äthanol schwach gelbe Stäbchen vom Schmp. 177–179°.

$C_{20}H_{12}N_2O$  (296.3) Ber. C 81.06 H 4.08 N 9.45  
 Gef. C 80.73 H 4.21 N 9.76 Mol.-Gew. 281 (osmometr. in Benzol)

#### *3-Benzoyl-1-cyan-benz[g]indolizin* (**5e**)

a) Aus **3e**: 1.00 g (3.33 mMol) **3e** wird mit 1 g *Pd/C* (10% Pd) in 25 ccm Xylol 6–8 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erhitzt, bis das Gemisch nur noch schwach gelb ist. Nach Abfiltrieren des Katalysators zieht man das Xylol i. Vak. ab. Ausb. 0.40 g (41%). Aus Äthanol farblose Stäbchen vom Schmp. 196–197°.

$C_{20}H_{12}N_2O$  (296.3) Ber. C 81.06 H 4.08 N 9.45 O 5.41  
 Gef. C 81.2 H 4.1 N 9.4 O 5.7  
 Mol.-Gew. 310 (osmometr. in Benzol)

b) Aus **4e**: 1.00 g (3.35 mMol) **4e** wird in 150 ccm Äthanol und 2.5 ccm 10*n* NaOH 15 Min. zum Sieden erhitzt. Die rote Lösung wird heiß filtriert. Das Filtrat liefert nach Abkühlen 0.80 g (82%) **5e**.

c) Aus **8e**: 1.64 g (5 mMol) **8e** (s. unten) werden mit 0.5 g *Pd/C* (10% Pd) in 70 ccm Mesitylen 10 Stdn. unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Der Katalysator wird heiß abfiltriert und das Filtrat i. Vak. vom Mesitylen befreit. Ausb. 0.90 g (56%).

*Benz[g]indolizin* (**7**): 1.0 g (3.38 mMol) **5e** werden in 80 ccm 40proz. Schwefelsäure bis zur klaren, braunvioletten Lösung zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten neutralisiert man mit 2*n* NaOH und saugt das Rohprodukt nach 2 Stdn. ab. Ausb. 0.47 g (83%). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (Nachfällen mit Eis) farblose Kristalle vom Schmp. 82.5–83° (Lit.<sup>17</sup>); 82.5–83°).

$C_{12}H_9N$  (167.2) Ber. C 86.19 H 5.43 Gef. C 85.84 H 5.78

*Darstellung von 3a aus Pyridinium-N-phenacylid*: 1.97 g (10 mMol) *Pyridinium-N-phenacylid*<sup>20</sup> werden unter Eiskühlung in 5 ccm Acrylnitril gelöst. Das Acrylnitril wird i. Vak. bei 40°

<sup>20</sup> Hergestellt nach der Vorschrift von Henrick et al.<sup>18</sup>).

abgezogen, das zurückbleibende rote Öl in 15 ccm Äther mit etwas Aktivkohle zum Sieden erhitzt und filtriert. Aus dem Filtrat kristallisiert **3a** zunächst bei Raumtemp., später unter Eiskühlung in Form gelber Stäbchen. Ausb. 0.40 g (16%).

*Darstellung von 3e aus 8.16-Dibenzoyl-diisochinolino[2.1-a:2'.1'-d]piperazin:* 3.00 g (6.06 mMol) des *Dimeren*<sup>21)</sup>, in 50 ccm Chloroform suspendiert, erhitzt man mit 1 ccm *Acrylnitril* unter Rühren und Rückfluß bis zur klaren Lösung. Nach Abkühlen und Zugabe von 50 ccm Äthanol zieht man die Lösungsmittel i. Vak. bei möglichst tiefer Temp. ab. Der Rückstand wird mit Äthanol/Äther (1 : 1) aufgenommen. Ausb. 2.5 g (64%). Das Addukt ist mit **4e** verunreinigt.

*3-Benzoyl-1.2.8-tricyan-1.2.3.8a-tetrahydro-indolizin (8c):* 3.03 g (10 mMol) *N-Phenacyl-3-cyan-pyridiniumbromid (1c)* und 1.0 g *Fumarsäuredinitril* werden in 500 ccm Methanol gelöst und unter intensivem Rühren 1 g *Triäthylamin* in 25 ccm Methanol in dem Maße zugegeben, daß das Reaktionsgemisch stets hellgelb bleibt. Anschließend wird noch 10 Min. gerührt und nach Zugabe von 10 ccm 2*n* *HCl* mit 500 ccm Wasser das Addukt unter Rühren ausgefällt und auf Ton abgepreßt. Ausb. 1.8 g (55%). Aus Aceton gelbe Kristalle vom Schmp. 178°.

$C_{18}H_{12}N_4O$  (300.3) Ber. C 71.99 H 4.03 Gef. C 71.63 H 4.22

*3-Benzoyl-1.2-dicyan-1.2.3.10b-tetrahydro-benz[g]indolizin (8e):* 3.28 g (10 mMol) *N-Phenacyl-isochinoliniumbromid (1e)* und 0.80 g *Fumarsäuredinitril* werden in 50 ccm Methanol gelöst und während 2 Stdn. 40 ccm *n/5* methanolische *Natronlauge* gleichmäßig in die siedende Lösung getropft. Nach dem Erkalten wird das anfallende Addukt (Ausb. 0.50 g, 14%) aus Acetonitril umkristallisiert. Schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 210° (Zers.).

$C_{21}H_{15}N_3O$  (325.4) Ber. C 77.52 H 4.65 N 12.91 O 4.92  
Gef. C 77.1 H 4.6 N 12.5 O 5.0

<sup>21)</sup> U. Habermalz, Dissertation, Univ. Gießen, 1966.