

Lilly Capuano und H. Jürgen Schrepfer

Heterocyclisierungen, X¹⁾

Synthese von Pyrimido[3.4-*a*]indolen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Saarbrücken

(Eingegangen am 28. März 1972)

2.3.3-Trimethyl-indolenine (**1**) addieren Iso(thio)cyanate mit zwei elektrophilen Zentren (**3**) zuerst am Ring-N zu den 1-Carbamoyl-2-methylen-indolinen **4**; diese lagern sich schnell in die isomeren 2-Carbamoylmethylen-indoline **5** um. In Gegenwart von basischen Katalysatoren cyclisieren die Addukte **5** zu Pyrimido[3.4-*a*]indolen (**6, 7**) mit Brückenkopfstickstoff. Ein 7-ständiger Chlorsubstituent in **1** verhindert die Cyclisierung.

Heterocyclizations, X¹⁾

Synthesis of Pyrimido[3.4-*a*]indoles

The 2.3.3-trimethylindolenines **1** add iso(thio)cyanates with two electrophilic centers (**3**) at the cyclic nitrogen to give 1-carbamoyl-2-methyleneindolines **4**; these readily undergo isomerization to the 2-(carbamoylmethylene)-indolines **5**. In the presence of basic catalysts the adducts **5** cyclize to pyrimido[3.4-*a*]indoles (**6, 7**) with a bridge head nitrogen. A chlorine substituent in the 7-position of **1** inhibits the cyclization.

In einer vorhergehenden Mitteilung wurde über die Darstellung von Azolo-*s*-triazinen mit Brückenkopf-Stickstoff durch Einlagerung von zweizähligen Iso(thio)cyanaten zwischen den Ring-Stickstoff und die Aminogruppe von α -Amino-azolen berichtet¹⁾.

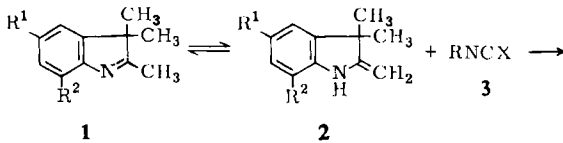
In der vorliegenden Versuchsreihe wurden Iso(thio)cyanate mit zwei elektrophilen Zentren (**3b–g**) mit 2.3.3-Trimethyl-indoleninen (**1a–d**) umgesetzt, in denen sowohl der Ring-Stickstoff als auch die 2-ständige aktive Methylgruppe zum nucleophilen Angriff geeignet sind; der Einbau der Isocyanate zwischen diese Gruppen sollte zu kondensierten Pyrimidinen mit Brückenkopf-Stickstoff führen.

Die Indolenine **1** sind potentiell tautomer mit den 2-Methylen-dihydroindolen **2**. Doch geht aus dem IR-(Film) und NMR-Spektrum ((CD₃)₂SO)* des unsubstituierten Vertreters der Reihe (**1a**) hervor, daß die Indolenin-Form **1** überwiegt (keine NH-Bande um 3333/cm; C(CH₃)₂- und CH₃-Singulets bei τ 8.80 bzw. 7.84 im Flächenverhältnis 2 : 1, dagegen kein =CH₂-Signal). **1a** und sein 5-Methylderivat **1b** addieren Phenyl- bzw. Benzoylisocyanat (**3a, b**) bereits in der Kälte ohne Katalysator; **1b** in Gegenwart von Triäthylamin auch das trägere Äthoxycarbonyliso-

*) Tetramethylsilan als innerer Standard.

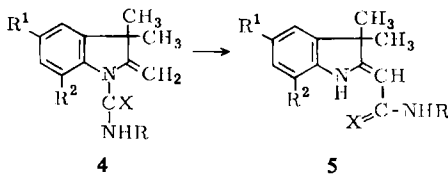
¹⁾ IX. Mittel.: L. Capuano und H. J. Schrepfer, Chem. Ber. 104, 3039 (1971).

cyanat (**3e**): Die Addukte (**5a–c**) zeigen im NMR-Spektrum ((CD₃)₂SO) zwei NH-Signale zwischen -1.36 und 0.50 und nur *ein* CH-Proton zwischen 3.90 und 4.94 , das einer Methingruppe zugeschrieben wurde. Daraus geht hervor, daß **5a–c** die Carbamoylgruppe in der Seitenkette enthalten und 2-Methylen-indolin-Struktur besitzen.



	R ¹	R ²
1, 2a	H	H
b	CH ₃	H
c	Cl	H
d	H	Cl

	X	R
3a	O	C ₆ H ₅
b	O	COC ₆ H ₅
c	S	COC ₆ H ₅
d	O	COCH ₂ Cl
e	O	CO ₂ C ₂ H ₅
f	S	CO ₂ C ₂ H ₅
g	S	CON(C ₂ H ₅) ₂



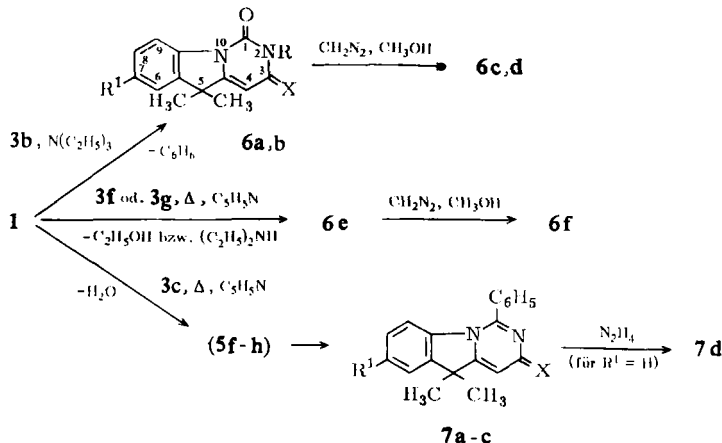
	X	R	R ¹	R ²
4a	O	COC ₆ H ₅	Cl	H
b	O	COC ₆ H ₅	H	Cl
c	O	COCH ₂ Cl	Cl	H

	X	R	R ¹	R ²
5a	O	C ₆ H ₅	H	H
b	O	COC ₆ H ₅	CH ₃	H
c	O	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	H
d	O	COC ₆ H ₅	Cl	H
e	O	COC ₆ H ₅	H	Cl
f	S	COC ₆ H ₅	H	H
g	S	COC ₆ H ₅	CH ₃	H
h	S	COC ₆ H ₅	Cl	H
i	S	COC ₆ H ₅	H	Cl

Dagegen werden bei der Reaktion des 5- bzw. 7-Chlor-indolenins **1c, d** mit Benzoyl- und Chloracetylisocyanat (**3b, d**) die *N*-Carbamoylderivate **4a–c** erhalten. Die Struktur von **4c** geht aus dem NMR-Spektrum ((CD₃)₂SO) hervor: dieses besitzt nur *ein* NH-Signal bei -0.72 und anstelle des CH-Singulets zwei Dubletts um 4.76 und 5.28 ($J = 2$ Hz), die der =CH₂-Gruppe zugeordnet werden. **4a, b** sind so unbeständig, daß ihre NMR-Spektren nicht aufgenommen werden konnten. Ihre Zusammensetzung ergibt sich in Analogie zu **4c** und auf Grund der schnellen Isomerisierung zu den *C*-Carbamoylderivaten **5d, e**, deren Struktur analog **5a–c** NMR-

spektrometrisch gesichert wurde (s. Tab.). Möglicherweise erfolgt der Erstangriff von **3** stets am Ring-N von **1**, doch sind die Primäraddukte **4** wegen der schnellen Umwandlung in **5** nicht immer faßbar.

Setzt man **1a,c** mit Benzoylisocyanat (**3b**) in Gegenwart von Triäthylamin um, so erfolgt bereits bei Raumtemperatur Ringschluß formal unter Eliminierung eines Moleküls Benzol, wobei die bisher noch unbekanntenen Dioxo-pyrimido[3.4-*a*]indol-Derivate **6a,b** gebildet werden: sie zeigen im NMR-Spektrum ((CD₃)₂SO) ein NH-Signal bei -1.28 bzw. -1.40, das nach Deuterierung bzw. Methylierung mit Diazomethan zu **6c,d** verschwunden ist. Die Verbindungen dieser Reihe sind farblos.



	X	R	R ¹		X	R ¹
6a	O	H	H	7a	S	H
b	O	H	Cl	b	S	CH ₃
c	O	CH ₃	H	c	S	Cl
d	O	CH ₃	Cl	d	NNH ₂	H
e	S	H	H			
f	S	CH ₃	H			

Mit dem reaktionsträgeren Benzoylisothiocyanat reagiert nur **1b** spontan unter Bildung des C-Carbamoyl-Derivats **5g**, das NMR-spektrometrisch charakterisiert wurde (s. Tab.). Erhitzt man **5g** mit Pyridin, so erfolgt auch in diesem Fall Cyclisierung, jedoch nicht analog der Bildung von **6** unter Benzol-Abspaltung sondern unter Eliminierung eines Moleküls Wasser zu dem Thioxo-pyrimido[3.4-*a*]indol-Derivat **7b**: Seine Struktur wird durch die Spektren [im IR weder NH- noch CO-Banden; im NMR ((CD₃)₂SO) CH-Signal bei 2.53] begründet. **7b** entsteht auch direkt durch mehrstündiges Erhitzen von **1b** mit **3c**. Ähnlich wurden aus **1a,c** mit **3c** in siedendem Pyridin die Pyrimido-indol-Derivate **7a,c** – möglicherweise über **5f,h** – gewonnen; sie wurden durch NMR-Spektren (s. Tab.) und Überführung von **7a** in das Hydrazon **7d** charakterisiert. **7a-c** bilden gelbe, hochschmelzende Kristalle, die in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Tab. Charakteristische NMR-Daten der 2-Methylen-indoline (4, 5) und Pyrimido[3.4-*a*]indole (6, 7)*

Nr.	C(CH ₃) ₂	aromat. H	Methin-H	CH ₂	CH ₃	NH
4c	8.64	2.30–2.94		4.76 (2; d) 5.28 (2; d) 5.50 (s)		–0.72
5a	8.64	2.14–3.36	4.94			–0.50; 0.50
b	8.64	1.90–3.00	3.90		7.70	–0.90; –0.34
c	8.50	1.80–3.00	4.14	6.48 (q)	7.60 (s) 8.90 (t)	–1.36; nicht wahrnehmbar
d	8.60	1.84–3.32	3.80			–0.90; –0.24
e	8.56	1.80–3.34	3.64			–0.70; –0.36
g	8.60	1.94–2.84	enthält Methin-H		7.68	–3.40; –0.30
i	8.56	1.86–3.02	enthält Methin-H			–3.66; –0.64
6a	8.48	1.66–2.80	4.20			–1.28
b	8.50	1.96–2.76	4.06			–1.40
c	8.48	1.66–2.82	3.95		6.71	
d	8.48	1.75–2.70	3.95		6.75	
e	8.48	1.76–2.76	3.28			–3.40
7a	8.37	2.18–4.00	enthält Methin-H			
b	8.40	2.12–4.08	enthält Methin-H		7.67	
c	8.40	2.12–4.00	enthält Methin-H			
d	8.60	1.66–3.20	4.70			0.02 (H ₂)

* In (CD₃)₂SO; τ-Werte; Tetramethylsilan als innerer Standard.

Die Reaktion von **1d** mit Benzoylisothiocyanat dagegen wird offenbar durch den Chlorsubstituenten in 7-Stellung erschwert: erst nach mehrstündigem Kochen in Pyridin erfolgt C-Carbamoylierung zu **5i**, jedoch kein Ringschluß. Schließlich gelang es, durch Kondensation von **1a** mit Äthoxycarbonyl- oder Diäthylcarbamoyleisothiocyanat (**3f, g**) in Pyridin bei Siedetemperatur ein Oxo-thioxo-pyrimido-indol **6e** herzustellen. Es wurde analog **6a, b** durch das NMR-Spektrum (s. Tab.) und das Methylderivat (**6f**) charakterisiert. Ähnlich wie **7** sind diese Derivate gelb.

Pyrimido[3.4-*a*]indole mit unsubstituiertem Ring-Stickstoff sind bisher noch nicht beschrieben.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel, dem Kultusministerium des Saarlandes für die Gewährung eines Stipendiums an Herrn Schrepfer. Den Herren Dr. H. J. Schneider und J. Müller danken wir für die Spektren und den Herren Dr. W. Marks und A. Siewert für die Elementaranalysen.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden nach *Walisch*²⁾, die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 erhalten.

7-Chlor-2.3.3-trimethyl-3-H-indol (7-Chlor-2.3.3-trimethyl-indolenin, **1d**): Die Mischung von 17.8 g *2-Chlor-phenylhydrazin-hydrochlorid* und 9.5 g *Methyl-isopropyl-keton* wurde in 80 ccm 50proz. Essigsäure 5–6 Stdn. gekocht. Nach Eindampfen i. Vak. zur Trockne wurde der Rückstand in 50 ccm 2*n* NaOH aufgenommen, mit Äther ausgeschüttelt, die äther. Auszüge mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers erhielt man bei Sdp._{0.15} 95–98° 9.5 g (49%) **1d** als dickflüssiges Öl.

C₁₁H₁₂ClN (193.7) Ber. C 68.21 H 6.25 N 7.23 Gef. C 68.3 H 6.25 N 7.4

3.3-Dimethyl-2-phenylcarbamoylmethylen-2.3-dihydro-indol (**5a**): 1.6 g *2.3.3-Trimethyl-3-H-indol* (2.3.3-Trimethyl-indolenin, **1a**) in 3 ccm Äther wurden mit 1.3 ccm *Phenylisocyanat* (**3a**) versetzt. Die Reaktion setzte sofort unter Erwärmung und Trübung ein. Nach 24 Stdn. hatten sich 2.0 g (72%) Kristalle von **5a** abgeschieden, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden; Schmp. 185° (aus Benzol).

C₁₈H₁₈N₂O (278.3) Ber. C 77.67 H 6.52 N 10.07

Gef. C 78.2 H 6.25 N 9.8 Mol.-Gew. 279 (osmometr. in Aceton)

3.3.5-Trimethyl-2-benzoylcarbamoylmethylen-2.3-dihydro-indol (**5b**): Zu 0.9 g *2.3.3.5-Tetramethyl-3-H-indol* (2.3.3.5-Tetramethyl-indolenin, **1b**) in 4 ccm Äther wurden 0.8 ccm *Benzoylisocyanat* (**3b**) gegeben. Nach ca. 30 Min. war beginnende Trübung wahrzunehmen. Nach 2 Tagen wurden die gebildeten Kristalle abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (60%) **5b** vom Schmp. 219°.

C₂₀H₂₀N₂O₂ (320.4) Ber. C 74.97 H 6.29 N 9.74 Gef. C 74.6 H 6.39 N 9.8

3.3.5-Trimethyl-2-[äthoxycarbonylcarbamoyl-methylen]-2.3-dihydro-indol (**5c**): Die Lösung von 1.7 g **1b** in 4.5 ccm Äther wurde mit 1.2 ccm *Äthoxycarbonylisocyanat* (**3e**) und 0.5 ccm Triäthylamin versetzt. Nach wenigen Min. trübte sich das Gemisch, und nach 2 Tagen hatten sich 1.2 g (41%) **5c** abgeschieden, die nach Absaugen, Waschen mit Äther und Umkristallisieren aus Äthanol bei 234° schmolzen.

C₁₆H₂₀N₂O₃ (288.3) Ber. C 66.64 H 6.99 N 9.72 Gef. C 66.6 H 6.45 N 10.3

5-Chlor-3.3-dimethyl-2-methylen-1-benzoylcarbamoyl-2.3-dihydro-indol (**4a**): 1.5 g **1c** wurden in 2 ccm Äther mit 1.5 ccm **3b** versetzt. Die Reaktion setzte sofort unter Kristallbildung ein. Nach 10 Stdn. wurde abgesaugt und erst mit Äther, dann mit Methanol gewaschen. Ausb. 2.6 g (97%) vom Schmp. 187°.

C₁₉H₁₇ClN₂O₂ (340.8) Ber. C 66.96 H 5.03 N 8.22 Gef. C 66.1 H 5.27 N 8.2

5-Chlor-3.3-dimethyl-2-benzoylcarbamoylmethylen-2.3-dihydro-indol (**5d**): Aus der in der Hitze hergestellten Lösung von **4a** in Dimethylformamid kristallisierte nach Zugabe von wenig Wasser in der Kälte **5d** vom Schmp. 210°.

C₁₉H₁₇ClN₂O₂ (340.8) Ber. C 66.96 H 5.03 N 8.22 Gef. C 66.7 H 5.00 N 8.3

7-Chlor-3.3-dimethyl-2-methylen-1-benzoylcarbamoyl-2.3-dihydro-indol (**4b**): Zu 1.5 g **1d** in 3 ccm Äther wurden 1.5 ccm **3b** gegeben. Es schied sich sofort ein kristalliner Niederschlag ab, der sich allmählich vermehrte. Nach 2 Tagen wurden 2.0 g (75%) **4b** abgesaugt, die nach Waschen mit Äther und dann mit Methanol bei 182° schmolzen.

C₁₉H₁₇ClN₂O₂ (340.8) Ber. C 66.96 H 5.03 N 8.22 Gef. C 66.5 H 5.16 N 8.2

²⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

7-Chlor-3.3-dimethyl-2-benzoylcarbamoylmethylen-2.3-dihydro-indol (5e): Aus einer konz. Lösung von **4b** in Dimethylsulfoxid kristallisierte **5e** beim Verdunsten. Schmp. 205°.

$C_{19}H_{17}ClN_2O_2$ (340.8) Ber. C 66.96 H 5.03 N 8.22 Gef. C 66.5 H 4.99 N 8.2

5-Chlor-3.3-dimethyl-2-methylen-1-chloracetylcarbamoyl-2.3-dihydro-indol (4c): 1.5 g **1c** wurden in 5 ccm Äthylchlorid mit 1 ccm *Chloracetylisocyanat* (**3d**) versetzt. Am nächsten Tag wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.8 g (75%) vom Schmp. 113°.

$C_{14}H_{14}Cl_2N_2O_2$ (313.2) Ber. C 53.69 H 4.51 N 8.95 Gef. C 53.2 H 4.51 N 9.3

1.3-Dioxo-5.5-dimethyl-1.2.3.5-tetrahydro-pyrimido[3.4-a]indol (6a): Zu 1.6 g **1a** in 5 ccm Äthylchlorid wurden 1.5 ccm **3b** und 0.5 ccm Triäthylamin gegeben. Nach 5 Stdn. hatten sich 1.5 g (66%) **6a** abgeschieden, die abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert wurden. Schmp. 225°.

$C_{13}H_{12}N_2O_2$ (228.2) Ber. C 68.41 H 5.30 N 12.27 Gef. C 68.6 H 5.30 N 12.3

1.3-Dioxo-2.5.5-trimethyl-1.2.3.5-tetrahydro-pyrimido[3.4-a]indol (6c): 500 mg **6a** wurden mit 0.5 ccm Methanol angefeuchtet und mit einer äther. *Diazomethan*-Lösung aus 2 g Nitrosomethylharnstoff³⁾ versetzt. Nach 1 Stde. wurde das überschüss. *Diazomethan* und ein Teil des Äthers i. Vak. entfernt und der Niederschlag abgesaugt. Ausb. 400 mg (75%) **6c** vom Schmp. 198° (aus Acetonitril).

$C_{14}H_{14}N_2O_2$ (242.3) Ber. C 69.40 H 5.83 N 11.56 Gef. C 69.2 H 5.68 N 11.5

7-Chlor-1.3-dioxo-5.5-dimethyl-1.2.3.5-tetrahydro-pyrimido[3.4-a]indol (6b): 2.0 g **1c** in 5 ccm Äther wurden mit 1.6 ccm **3b** und 0.5 ccm Triäthylamin versetzt. Die Lösung trübte sich nach wenigen Min. Nach 2 Tagen wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 1.5 g (55%) vom Schmp. 295° aus Methanol.

$C_{13}H_{11}ClN_2O_2$ (262.7) Ber. C 59.44 H 4.22 N 10.67 Gef. C 59.3 H 4.42 N 10.7

7-Chlor-1.3-dioxo-2.5.5-dimethyl-1.2.3.5-tetrahydro-pyrimido[3.4-a]indol (6d): 500 mg **6b** wurden mit 0.5 ccm Methanol befeuchtet und mit der äther. *Diazomethan*-Lösung aus 2 g Nitrosomethylharnstoff übergossen. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel i. Vak. bis auf ca. 2 ccm verdampft, der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Ausb. 500 mg (95%) vom Schmp. 210° (aus Äthanol).

$C_{14}H_{13}ClN_2O_2$ (276.7) Ber. C 60.76 H 4.73 N 10.13 Gef. C 60.5 H 4.69 N 10.3

1-Oxo-3-thioxo-5.5-dimethyl-1.2.3.5-tetrahydro-pyrimido[3.4-a]indol (6e)

a) 1.6 g **1a** wurden mit der Lösung von 1.8 g *Diäthylcarbamoylisoithiocyanat* (**3g**) in 2 ccm *Pyridin* 3 Stdn. gekocht. Nach Abdampfen des *Pyridins* i. Vak. wurde der ölige Rückstand in 2 ccm siedendem Äthanol gelöst. Nach Erkalten kristallisierten 1.4 g (57%) glänzende gelbe Nadeln vom Schmp. 256°.

$C_{13}H_{12}N_2OS$ (244.2) Ber. C 63.92 H 4.95 N 11.47 Gef. C 64.2 H 5.11 N 11.1

b) 1.6 g **1a** wurden mit 1.4 ccm *Äthoxycarbonylisoithiocyanat* (**3f**) in 2 ccm *Pyridin* 3 Stdn. gekocht. Nach Eindampfen des *Pyridins* i. Vak. wurde der ölige Rückstand durch Kochen mit wenig Methanol gelöst: beim Erkalten kristallisierte **6e**, IR-identisch mit dem unter a) beschriebenen.

1-Oxo-3-thioxo-2.5.5-trimethyl-1.2.3.5-tetrahydro-pyrimido[3.4-a]indol (6f): 500 mg **6e** wurden nach Anfeuchten mit 0.5 ccm Methanol mit der äther. *Diazomethan*-Lösung aus 2 g

³⁾ F. Arndt, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 165 (1943).

Nitrosomethylharnstoff versetzt. Nach einer Stde. wurden 500 mg (90%) **6f** abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. Gelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 262°.

$C_{14}H_{14}N_2OS$ (258.3) Ber. C 65.10 H 5.46 N 10.85 Gef. C 65.1 H 5.41 N 10.8

3.3.5-Trimethyl-2-[benzoylthiocarbamoyl-methylen]-2.3-dihydro-indol (**5g**): 0.9 g **1b** wurden mit 0.75 ccm *Benzoylisothiocyanat* (**3c**) vermischt. Die in 3 Tagen gebildete glasige, rote Masse wurde in siedendem Äthanol gelöst; nach 2 Tagen schieden sich 1.5 g (85%) derbe gelbe Nadeln vom Schmp. 161° aus.

$C_{20}H_{20}N_2OS$ (336.4) Ber. C 71.41 H 5.99 N 8.33 Gef. C 71.5 H 5.89 N 8.3

3-Thioxo-5.5.7-trimethyl-1-phenyl-3.5-dihydro-pyrimido[3.4-a]indol (**7b**)

a) 1.0 g **5g** wurde mit 2 ccm Pyridin 3 Stdn. gekocht; nach Auflösung bildeten sich neue Kristalle. Nach Erkalten wurden 0.7 g (74%) **7b** abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und aus Dimethylformamid umkristallisiert. Gelbe Nadelchen vom Schmp. 290°.

$C_{20}H_{18}N_2S$ (318.4) Ber. C 75.45 H 5.70 N 8.80 Gef. C 75.3 H 5.91 N 8.6

b) 1.7 g **1b** wurden mit 1.5 ccm unverdünntem **3c** 3 Stdn. gekocht. Nach Erkalten schieden sich 0.8 g **7b** aus, die wie bei a) aufgearbeitet wurden und mit dem oben beschriebenen **7b** IR-identisch waren. Die Mutterlauge wurde i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand in 2 ccm heißem Methanol gelöst. Nach Kühlen auf -20° kristallisierten noch weitere 0.2 g **7b**. Gesamtausb. 31%.

3-Thioxo-5.5-dimethyl-1-phenyl-3.5-dihydro-pyrimido[3.4-a]indol (**7a**): 3.2 g **1a** wurden in 4 ccm *Pyridin* mit 3.0 ccm **3c** 4 Stdn. gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde bei $100^\circ/14$ Torr weitgehend eingengt und der ölige Rückstand in 2 ccm siedendem Äthanol gelöst. Nach mehrstdg. Kühlen auf -20° kristallisierten 2.6 g (42%) **7a** aus, die abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und aus Methanol oder Dimethylformamid umkristallisiert wurden. Glänzende gelbe Kristalle vom Schmp. 286°.

$C_{19}H_{16}N_2S$ (304.3) Ber. C 74.98 H 5.30 N 9.21 Gef. C 74.8 H 5.25 N 9.5

Hydrazon 7d: 800 mg **7a** in 8 ccm Äthanol wurden mit 500 mg *Hydrazin-hydrat* 6 Stdn. gekocht. Die nötigenfalls filtrierte Lösung wurde i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand durch Kochen mit Benzol gelöst. Nach Zugabe von etwas Petroläther und Eiskühlung kristallisierten 450 mg (56%) feine gelbe Fasern vom Schmp. 158° (Benzol/Petroläther).

$C_{19}H_{18}N_4$ (302.4) Ber. C 75.47 H 6.00 N 18.53 Gef. C 75.2 H 6.09 N 17.8

7-Chlor-3-thioxo-5.5-dimethyl-1-phenyl-3.5-dihydro-pyrimido[3.4-a]indol (**7c**): Die Mischung von 1.5 g **1c** und 1.3 ccm **3c** in 2 ccm *Pyridin* wurde 3 Stdn. gekocht. Nach Eindampfen des Pyridins i. Vak. wurde der ölige Rückstand in 2 ccm siedendem Methanol gelöst. Nach 1 tägigem Stehenlassen bei -20° hatten sich 1.2 g (45%) gelbe Kristalle von **7c** abgeschieden, die nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 293° schmolzen.

$C_{19}H_{15}ClN_2S$ (338.9) Ber. C 67.34 H 4.46 N 8.27 Gef. C 67.2 H 4.37 N 8.0

7-Chlor-3.3-dimethyl-2-[benzoylthiocarbamoyl-methylen]-2.3-dihydro-indol (**5i**): Bei Wiederholung des vorhergehenden Versuchs mit **1d** anstelle von **1c** wurden 2.0 g (72%) gelbe Kristalle von **5i** erhalten. Schmp. 148° (Äthanol).

$C_{19}H_{17}ClN_2OS$ (356.9) Ber. C 63.94 H 4.80 N 7.86 Gef. C 63.6 H 4.68 N 8.2

[111/72]