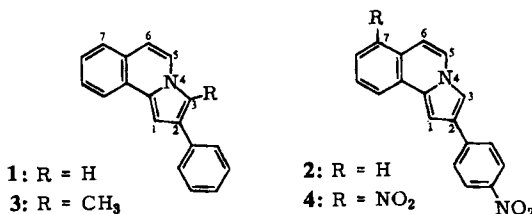


Wolfgang Kiel<sup>1)</sup> und Fritz Kröhnke\*

## Notiz über die Nitrierung des 2-Phenylpyrrolo[2,1-*a*]isochinolins

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen, 6300 Gießen, Ludwigstraße 21  
(Eingegangen am 14. Juli 1972)

Die Nitrierung von 2-Phenylpyrrolo[2,1-*a*]isochinolin (**1**) mit einer äquivalenten Menge an konz. Salpetersäure in konz. Schwefelsäure führt zu **2**. Setzt man zwei Äquivalente Salpetersäure ein, so erfolgt eine Zweitnitrierung am C-Atom 7 von **1** zu **4**.



Das Nitrylkation greift also nicht am elektronenreichen Fünfring von **1** an, denn in saurem Medium findet Protonierung in 1- oder 3-Stellung statt, erkennbar am Auftreten eines Signals für eine Methylengruppe bei 6.05 ppm im NMR-Spektrum<sup>2)</sup> von **1** in Trifluoressigsäure.

Bei den in 3-Stellung unsubstituierten, einfachen Indolizinen erfolgt die Protonierung gewöhnlich in 3-<sup>3)</sup>, bei den 3-substituierten in 1-Stellung<sup>4)</sup>. Das 3-Methyl-2-phenylpyrrolo[2,1-*a*]isochinolin (**3**) wird dagegen, wie wir fanden, in 3-Stellung protoniert; das NMR-Spektrum zeigt das Kopplungsbild eines Quartetts für 3-H bei 6.2 ppm und eines Dubletts für die Methyl-Protonen bei 2.0 ppm. Die Kopplungskonstante beträgt  $J = 7.5$  Hz.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ihre Unterstützung.

### Beschreibung der Versuche

**Mononitrierung von 2-Phenyl- (1) zu 2-(4-Nitrophenyl)pyrrolo[2,1-*a*]isochinolin (2):** 5 mmol **1** werden in 7 ml konz. Schwefelsäure gelöst. Unter Eiskühlung läßt man 300 mg 96proz. Salpetersäure in 3 ml konz. Schwefelsäure zutropfen. Nach 1/2 h gießt man die Lösung auf Eis. Neben wenig **4** erhält man 1.1 g (76%) **2**<sup>5)</sup>. Schmp. und Misch-Schmp. 209°.

**Dinitrierung von 1 zu 7-Nitro-2-(4-nitrophenyl)pyrrolo[2,1-*a*]isochinolin (4):** 5 mmol **1** werden in 7 ml konz. Schwefelsäure gelöst. Unter Eiskühlung läßt man 600 mg 96proz. Salpetersäure in 4 ml konz. Schwefelsäure zutropfen. Nach 1 h gießt man die Lösung auf Eis. Man erhält 1.4 g (82%) **4**<sup>5)</sup>. Schmp. 284–287°, Misch-Schmp. 285–287°.

<sup>1)</sup> Aus der Dissertation W. Kiel, Univ. Gießen 1971.

<sup>2)</sup> Aufgenommen mit einem „Varian A 60“.

<sup>3)</sup> M. Fraser, A. Melera, B. B. Molloy und D. H. Reid, J. chem. Soc. [London] 1962, 3288.

<sup>4)</sup> W. L. F. Armarego, J. chem. Soc. [London] 1964, 4226.

<sup>5)</sup> W. Kiel und F. Kröhnke, Chem. Ber. 105, 3709 (1972); dort werden die Verbindungen **2** und **4** auf anderem Wege dargestellt und als **7d** bzw. **7f** beschrieben.