

Synthese von Benz[*cd*]indol-Derivaten, III<sup>1)</sup>

## Versuche zu einer Chanoclavin-Synthese

Hans Plieninger\*, Dieter Schmalz, Jochen Westphal und Alfred Völkl

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 7, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 22. Oktober 1975

(*E*)-3-(1-Acetyl-1,5-dihydrospiro[benz[*cd*]indol-4(3*H*),2'-[1,3]dioxolan]-5-yl)-2-methylacrylsäure-äthylester (9) und ähnliche Benz[*cd*]indol-Derivate werden mit der Zielsetzung einer Chanoclavin-Synthese dargestellt.

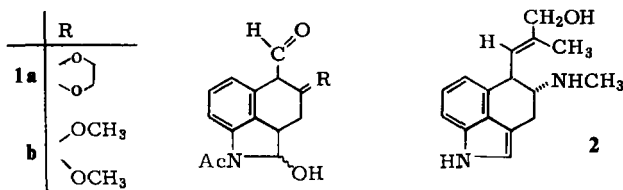
Synthesis of Benz[*cd*]indole Derivatives, III<sup>1)</sup>

## Preliminary Experiments for a Synthesis of Chanoclavine

Ethyl (*E*)-3-(1-acetyl-1,5-dihydrospiro[benz[*cd*]indol-4(3*H*),2'-[1,3]dioxolan]-5-yl)-2-methylacrylate and related benz[*cd*]indole derivatives are synthesized with the aim of a chanoclavine synthesis.

## Versuche über Acetale

Nachdem wir den Benz[*cd*]indolcarbaldehyd **1a** dargestellt hatten<sup>2)</sup>, lag es nahe, daraus Chanoclavin I (**2**) zu synthetisieren. Der Aldehyd **1a** erwies sich überraschenderweise als unbeständig gegenüber Basen, so daß es nicht möglich war, ihn mit dem Carbanion des Phosphonesters **3** (mit NaH erzeugt) zu **7** umzusetzen. Hierbei wird der



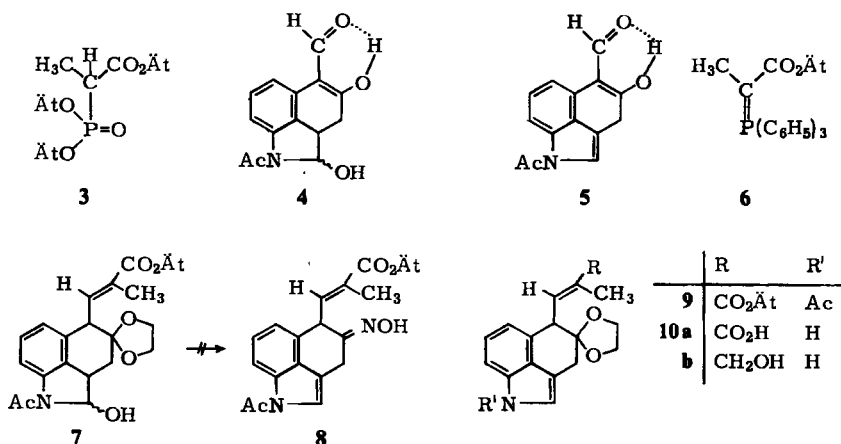
Acetalring durch das Carbanion gespalten, und man erhält den Ketoaldehyd **4**<sup>3)</sup>. Mit NaH allein gelingt diese Spaltung nicht. Mit verd. Natronlauge wurden ähnliche Acetale gespalten, was offenbar eine allgemeine Eigenschaft derartiger  $\beta$ -Formyl-acetale ist<sup>4)</sup>. Die Verbindung **4** kann durch  $H_2O$ -Abspaltung in **5** umgewandelt werden.

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: H. Plieninger und A. Völkl, Chem. Ber. 109, 2121 (1976), vorstehend.

<sup>2)</sup> H. Plieninger und W. Lehnert, Chem. Ber. 100, 2427 (1967).

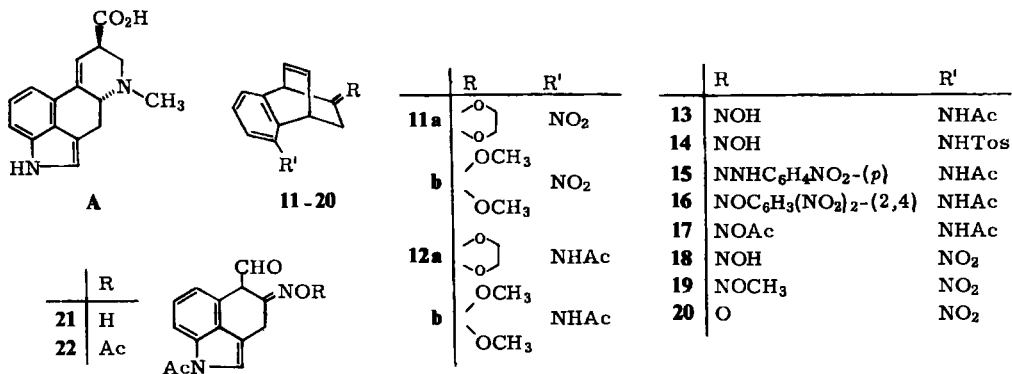
<sup>3)</sup> A. Völkl, Dissertation, Univ. Heidelberg 1968.

<sup>4)</sup> M. Zeltner, Dissertation, Univ. Heidelberg 1974.



Der Aldehyd **1a** ließ sich jedoch ohne Schwierigkeiten mit dem Phosphoran **6** zum gewünschten Ester **7** umsetzen, dessen *E*-Konfiguration durch das NMR-Spektrum gesichert ist<sup>5)</sup>. Jetzt sollte das Acetal mit Hydroxylamin-hydrochlorid in das Oxim **8** umgewandelt werden, eine Reaktion, die z. B. mit Cyclohexanon-äthylenglycolacetal ohne Schwierigkeiten gelingt.

Trotz Variation der Bedingungen ließ sich das Acetal **7** weder direkt in das Oxim **8** umwandeln, noch sauer zum entsprechenden Keton hydrolysieren. In jedem Fall wird zuerst Wasser zum Indolderivat **9** abgespalten, mit stärkerer Säure tritt Zersetzung ein. Der Ester **9** wurde zum Alkohol **10b** reduziert, der sich aber ebenfalls nicht hydrolysieren ließ. Durch alkalische Hydrolyse von **9** kommt man zur entsprechenden Säure **10a**, deren UV-Spektrum zeigt, daß die Doppelbindung nicht in Konjugation zum Indolring getreten ist, wie das in der Lysergsäure-Reihe beobachtet wird (A)<sup>6)</sup>. Wir haben dann entsprechende Umsetzungen mit den wesentlich leichter spaltbaren Dimethylacetalen **11b** und **12b** ausgeführt. Die Versuche wurden aber nicht weitergeführt, nachdem sich zeigte, daß die Wittig-Reaktion nicht einheitlich verlief. Offenbar ist der Aldehyd **1b** besonders unbeständig.



<sup>5)</sup> H. Plieninger, Ch. Wagner und H. Immel, Liebigs Ann. Chem. 743, 95 (1971).

<sup>6)</sup> H. Kobel, E. Schreier und J. Rutschmann, Helv. Chim. Acta 47, 1052 (1964).

### Versuche über Oxime und Phenylhydrazone

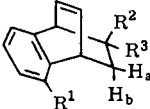
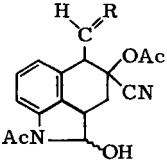
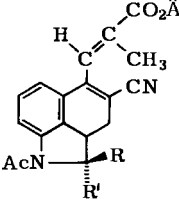
Da die Versuche über die Acetale nicht weiterführten, haben wir das Oxim **8** über die Verbindungen **11a**<sup>2)</sup>, **12a**<sup>2)</sup>, **13** und **21** allerdings mit sehr schlechter Ausbeute gewonnen. **21** konnte nicht charakterisiert werden, wurde aber in **22** umgewandelt. Dieses wurde durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum und das IR-Spektrum charakterisiert. Offenbar erfolgt die Wasserabspaltung zum Acetylindolsystem hier schon bei der Ozonolyse. Reduktionsversuche des Oxims **8** mit LiAlH<sub>4</sub> führten zu einer großen Zahl von Produkten, deren weitere Bearbeitung nicht lohnend schien. Auch Versuche mit dem Tosyloxim **14** führten nicht weiter.

Außer den Oximen **13** und **14** haben wir die Oxim- und Phenylhydrazinderivate **15**–**19** als mögliche Zwischenprodukte der geplanten Chanoclavine-Synthese hergestellt. Sie waren jedoch alle für weitere Synthesen ungeeignet<sup>7, 8)</sup>.

### Versuche über Cyanhydrine

Eine andere Schutzgruppe für die Carbonylgruppe, die eine mögliche Aromatisierung des Ringes im Benz[*cd*]indol-System verhindert, ist ein *O*-acetyliertes Cyanhydrin vom Typ **23**, das sich in guter Ausbeute aus dem Nitroketon **20** gewinnen läßt.

**23** ist ein Diastereomerenmisch, was man im NMR-Spektrum an zwei Methylsignalen der Acetylgruppe mit etwa gleicher Intensität erkennt. Die Reduktion der Nitrogruppe gelang nach vielen vergeblichen Versuchen<sup>7)</sup> mit Ferrum reductum in Eisessig/Äthanol und führte nach Acetylierung der Aminogruppe erwartungsgemäß zu dem Diastereomerenpaar **24a/b**. Das Gemisch wurde in der Kälte ozonisiert und ergab nach reduktiver Aufarbeitung mit Dimethylsulfid<sup>9)</sup> den Aldehyd **27** als Gemisch mehrerer Diastereomere. Der unbeständige und schlecht charakterisierbare Aldehyd wurde sogleich mit dem Phosphoran **6** umgesetzt. Wir erwarteten hierbei das Benz[*cd*]indol-Derivat **28**, erhielten jedoch überraschenderweise ausschließlich unter Essigsäureabspaltung das Dien-Nitril **29** als Diastereomerenpaar.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>												
<b>23a</b>	NO <sub>2</sub>	OAc	CN												
<b>23b</b>	NO <sub>2</sub>	CN	OAc												
<b>24a</b>	NHAc	OAc	CN	<b>23-26</b>	<b>27:</b> R = O <b>28:</b> R = C(CO <sub>2</sub> Ät)(CH <sub>3</sub> )	<table border="1"> <tr> <td></td> <td>R</td> <td>R'</td> </tr> <tr> <td><b>29a</b></td> <td>H</td> <td>OH</td> </tr> <tr> <td><b>b</b></td> <td>OH</td> <td>H</td> </tr> </table>		R	R'	<b>29a</b>	H	OH	<b>b</b>	OH	H
	R	R'													
<b>29a</b>	H	OH													
<b>b</b>	OH	H													
<b>24b</b>	NHAc	CN	OAc												
<b>25a</b>	NO <sub>2</sub>	H	OH												
<b>25b</b>	NO <sub>2</sub>	OH	H												
<b>26a</b>	NO <sub>2</sub>	H	OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>												
<b>26b</b>	NO <sub>2</sub>	OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H												

Das UV-Spektrum mit  $\lambda_{\max} = 296$  nm ( $\lg \epsilon = 4.05$ ), das IR-Spektrum mit ausgeprägter Nitrilbande bei  $2220$  cm<sup>-1</sup>, ein hochaufgelöstes Massenspektrum, das die Formel C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sicherstellt und insbesondere ein NMR-Spektrum, das in der Disser-

<sup>7)</sup> D. Schmalz, Dissertation, Univ. Heidelberg 1975.

<sup>8)</sup> J. Westphal, Dissertation, Univ. Heidelberg 1971.

<sup>9)</sup> J. J. Pappas, W. P. Keaveney, E. Gancher und M. Berger, Tetrahedron Lett. 1966, 4273.

tation Schmalz<sup>7)</sup> ausführlich auch mit Doppelresonanzeinstrahlung diskutiert wird, lassen an der Struktur **29a/b** keinen Zweifel. Die Essigsäure ist vermutlich infolge des basischen Phosphorans nach einer E<sub>2</sub>-Eliminierung abgespalten worden. Selbst die Gegenwart von Benzoesäure<sup>10)</sup> bei der Wittig-Reaktion verhindert die Essigsäureabspaltung nicht.

Da **29** für weitere Synthesen in Richtung Chanoclovin nicht zu brauchen ist, wurde dieser Syntheseweg ebenfalls verlassen.

### Versuche über Methansulfonsäureester

Eine Möglichkeit, eine Methylaminogruppe in die 4-Position des Benz[cd]indol-Systems einzuführen, sahen wir über die Substitution entsprechender Tosylate oder Mesylate. Wir haben daher das Nitroketon **20** mit NaBH<sub>4</sub> zu den sterisch zugeordneten stereoisomeren Alkoholen **25a/25b** reduziert. Die Zuordnung erfolgt besonders aufgrund der unterschiedlichen Signale für die olefinischen Protonen im NMR-Spektrum. Während **25b** ein breites Multiplett zeigt, findet man für **25a** ein schmales, symmetrisches Multiplett mit drei tripletartigen Hauptsignalen. Da bei der *exo*-Verbindung (*exo* bezügl. des Aromaten) die OH-Gruppe die olefinischen Protonen verschieden stark beeinflussen kann, sind größere Unterschiede in der chemischen Verschiebung für die olefinischen Protonen zu erwarten, was zu einem breiteren Multiplett führt. Man kann also **25b** die *exo*-Struktur zuordnen. **25a/25b** wurde mit Methansulfonylchlorid/Collidin zu **26a/26b** mesyliert. (Die Tosylierung mit Tosylchlorid/Pyridin gelang nicht.)

Die Mesylatgruppe ließ sich nicht gegen die Methylaminogruppe substituieren. Nur unter drastischen Bedingungen mit Natriumazid in siedendem Dimethylformamid gelang in mäßiger Ausbeute die Einführung der Azidogruppe. Da das Azid schlecht charakterisiert ist und Reduktionsversuche zum Amin wenig erfreulich verliefen, wurde auch dieser Plan aufgegeben.

### Spaltungen des bicyclischen Systems

Bei einigen Reaktionen beobachteten wir eine Aufspaltung des bicyclischen Ring-systems:

a) Beim Versuch, das Nitroketon **20** mit Methylamin in Benzol mit MgSO<sub>4</sub> als wasserentziehendem Mittel zum Methylimin umzusetzen, entstand in guter Ausbeute das Säureamidgemisch **30a/31a**. Die Reaktion zeigt eine entfernte Ähnlichkeit mit der „Haller-Bauer-Spaltung“ nicht enolisierbarer Ketone<sup>11)</sup>, jedoch verläuft die hier beobachtete Spaltung unter sehr viel milderen Bedingungen.

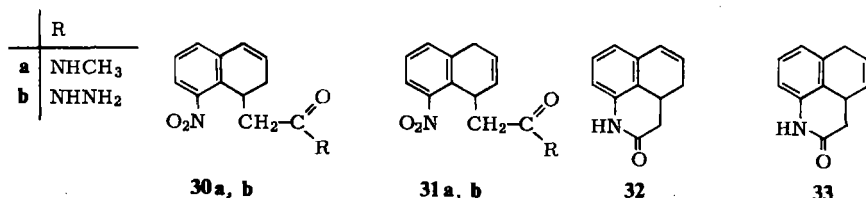
b) Beim Versuch, das Nitroketon **20** zum Hydrazon oder Azin umzuwandeln, entsteht unter Ringspaltung ein Säurehydrazid, was man sofort am IR-Spektrum erkennt. Nach dem NMR-Spektrum handelt es sich praktisch ausschließlich um **31b** neben Spuren an **30b**. Auch hier ist die Reaktion überraschend.

c) Bei der Reduktion von **11b** mit Fe(OH)<sub>2</sub> und Acetylierung (Darstellung von **12b**) bildet sich in untergeordneter Menge ein Gemisch der Säureamide **32** und **33**. Offenbar

<sup>10)</sup> Ch. Rüchardt, S. Eichler und P. Panse, *Angew. Chem.* **75**, 858 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 619 (1963). Ch. Rüchardt, P. Panse und S. Eichler, *Chem. Ber.* **100**, 1144 (1967).

<sup>11)</sup> A. Haller und E. Bauer, *Compt. Rend.* **147**, 824 (1908); K. E. Hamlin und A. W. Weston, *Org. React., Bd. IX*, S. 1, Wiley & Sons, New York, London 1957.

ist die Ketogruppe teilweise auch in der alkalischen Lösung freigeworden und hat zur Spaltung geführt.



Wir danken Fräulein *M. Dezenter* für die Herstellung von Ausgangsmaterial. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für Personal- und Sachmittel gedankt. Die *BASF-Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, hat wieder dankenswerterweise Chemikalien zur Verfügung gestellt. D. Schmalz dankt für ein Stipendium der Graduiertenförderung.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heitzschmikroskop der Firma Bock, Frankfurt, nicht korrigiert. Schmelzpunkte von Isomerenmischungen können nur als Anhaltspunkte, nicht als verbindliche Richtwerte dienen, da die Isomerenzusammensetzungen und damit die Mischschmelzpunkte je nach Art des Reaktionsansatzes schwanken können. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian-Gerät A-60 und Bruker-Gerät HX-90, TMS innerer Standard. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 21 und 221 (KBr-Preßlinge) und Unicam SP-1000 (Nujol). — UV-Spektren: Leitz-Unicam SP 800-UV-Spektrometer. — Massenspektren: Gerät CH der Firma Varian MAT und Gerät der Firma Du Pont CEC 21-110 B. Exakte Massenzahlen wurden mit dem Gerät SM-1A der Firma Varian MAT (70 eV) nach der Peakmatchmethode bestimmt. — Säulenchromatographie: Kieselgel 0.05–0.2 nach Woelm (Merck), Aluminiumoxid nach Brockmann (Merck). — Dünnschichtchromatographie: Kieselgel PF<sub>254</sub> + 366 (Merck), Aluminiumoxid GF<sub>254</sub> Typ E (Merck).

*1-Acetyl-5-formyl-2-hydroxy-1,2,2a,5-tetrahydrobenz[cd]indol-4(3H)-on* (4): Zur Suspension von 60 mg (2.5 mmol) NaH in 5 ml Glycol-dimethyläther werden unter Rühren und Argon 595 mg (2.5 mmol) Phosphonester **3**<sup>12)</sup> in 2 ml Glycol-dimethyläther getropft. Nach der Reaktion beläßt man 20 min unter Argon bei Raumtemp. Dann werden unter kräftigem Rühren 300 mg (1 mmol) **1a**<sup>2)</sup> (siehe auch verbesserte Vorschrift bei **7**) in 5 ml Glycol-dimethyläther zugetropft. Die Farbe schlägt dabei von hellgelb nach dunkelbraun um. Danach rührt man 2 h bei Raumtemp., gießt anschließend in eine eiskalte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung, säuert bis pH 5 an, setzt Essigester zu, wäscht die organische Phase wiederholt mit Wasser, trocknet über MgSO<sub>4</sub> und engt ein. 140 mg (54%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 208°C (Äthanol/Wasser). — IR (KBr): 3300 (OH), 1630–1640 cm<sup>-1</sup> (C=O).

*1-Acetyl-5-formyl-1,5-dihydrobenz[cd]indol-4(3H)-on* (5): 120 ml Toluol, 60 ml Eisessig und 300 mg Oxalsäure werden bis zum Sdp. 104°C erhitzt. Dann fügt man 130 mg (0.5 mmol) **4** zu und destilliert weitere 20 min langsam weiter. Man dampft i. Vak. ab, nimmt mit Essigester auf, neutralisiert mit Natriumhydrogencarbonat, wäscht mit Wasser, trocknet mit MgSO<sub>4</sub> und engt i. Vak. ein. 108 mg hellgelbe Kristalle (90%), Schmp. 203–205°C (Methanol). — IR (KBr): 3350 (breit, OH), 1665, 1620 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (241.3) Ber. C 69.71 H 4.56 N 5.81 Gef. C 69.70 H 4.57 N 5.72

(*E*)-3-(1-Acetyl-2-hydroxy-1,2,2a,5-tetrahydrospiro[benz[cd]indol-4(3H),2'-[1,3]dioxolan]-5-yl)-2-methylacrylsäure-äthylester (**7**): Hierzu wird das nicht sehr stabile Ausgangsmaterial **1a** nach

<sup>12)</sup> A. Arbusow und A. Dunin, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**, 295 (1914) [C. **1914**/I. 2, 2156].

einer etwas verbesserten Vorschrift als der bereits beschriebenen<sup>2)</sup> hergestellt: 494 mg (1.82 mmol) **12a**<sup>2)</sup> werden in einem Gemisch aus 10 ml absol. Methylenchlorid, 10 ml absol. Essigester und 30 ml absol. Methanol bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit der äquimolaren Menge an ca. 5proz. Ozon behandelt. Der Endpunkt der Ozonolyse wird durch Tüpfeln auf einem Dünnschichtchromatogramm (Verschwinden von **12a**) festgestellt. Man gibt 4 ml Dimethylsulfid zu und läßt 15 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  stehen. Dann wird ca. 2 h bei  $-20^{\circ}\text{C}$  gerührt und das Lösungsmittel bei  $0^{\circ}\text{C}$  abdestilliert. Das zurückbleibende gelbliche, amorphe Rohprodukt **1a** wird in 50 ml absol. Methylenchlorid gelöst. Dazu gibt man 660 mg (1.82 mmol) Ylid **6**<sup>13)</sup>, läßt  $2\frac{1}{2}$  Tage unter Argon im Kühlschrank stehen, engt das Lösungsmittel i. Vak. ein und trennt über eine Säule ( $\text{SiO}_2$ , Äther/Chloroform 2:1). Die Hauptfraktion außer Triphenylphosphinoxid wird aus Äther/Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 422 mg (60% bez. auf **12a**), Schmp.  $119-120^{\circ}\text{C}$ ,  $R_F$  0.26 ( $\text{SiO}_2$ , Äther/Chloroform 2:1).

IR (KBr): 3350 (OH), 1715, 1645  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 1.33$  ppm (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.88 (br. Signal, OH des Hauptisomeren), 2.05 (nicht aufgelöstes d, = $\text{CCH}_3$ ), 2.18 (s, 3- $\text{H}_2$ ), 2.4 (s,  $\text{COCH}_3$ ), 3.35–3.75 (m, 2a-H), 3.88–4.12 (m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , 5-H, OH des Nebenisomeren), 4.25 (q,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 5.73 (dd, 2-H des Hauptisomeren), 6.16 (dd, 2-H des Nebenisomeren), 6.62–7.28 (m, 2 arom. H, Vinyl-H), 7.82 (d, 1 arom. H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_6$  (387.4) Ber. C 65.10 H 6.50 N 3.62 Gef. C 64.84 H 6.71 N 3.63  
Mol.-Masse Ber. 387.168175 Gef. 387.166508

(*E*)-3-(1-Acetyl-1,5-dihydrospiro[benz[cd]indol-4(3H),2'-[1,3]dioxolan]-5-yl)-2-methylacrylsäure-äthylester (**9**): Zu 145 mg (0.38 mmol) **7** in 120 ml absol. Toluol gibt man 60 ml Eisessig und 300 mg Oxalsäure und destilliert ca.  $\frac{3}{4}$  des Lösungsmittels bei  $104^{\circ}\text{C}$ , den Rest i. Vak. ab. Den Rückstand nimmt man mit gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung/Essigester auf. Die wäbr. Phase wird noch 2 mal mit Essigester extrahiert, die vereinigten org. Extrakte werden mit Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Danach wird über eine kurze Säule ( $\text{SiO}_2$ , Methylenchlorid/Äther 95:5) getrennt. Aus Äthanol 118 mg (85%) **9** vom Schmp.  $138-140^{\circ}\text{C}$ ,  $R_F = 0.6$  ( $\text{SiO}_2$ , Methylenchlorid/Äther 95:5).

IR (KBr): 1715, 1705  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.26$  ppm (t,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.07 (d,  $J = 1.5$  Hz, = $\text{CCH}_3$ ), 2.58 (s,  $\text{COCH}_3$ ), 3.05 (br. s, 3- $\text{H}_2$ ), 4.03 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4–4.4 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 5-H), 6.7–7.5 (m, 3 Indol-H, Vinyl-H), 8.09 (d, 1 arom. H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_5$  (369.4) Ber. C 68.28 H 6.28 N 3.79 Gef. C 68.24 H 6.54 N 3.63  
Mol.-Masse Ber. 369.157612 Gef. 369.159041

(*E*)-3-(1,5-Dihydrospiro[benz[cd]indol-4(3H),2'-[1,3]dioxolan]-5-yl)-2-methylacrylsäure (**10a**): 168 mg (0.46 mmol) **9** werden 2 h in 40 ml 10proz. methanolischer KOH gekocht. Dann wird i. Vak. eingedampft und mit Wasser/Äther aufgenommen. Man wäscht die wäbr. Phase mit Äther, die vereinigten Ätherphasen nochmals mit Wasser (Äther-Phasen verworfen), engt die vereinigten wäbr. Phasen ein, säuert mit verd. Salzsäure auf pH 5 an, schüttelt 3 mal mit Essigester aus, wäscht die Essigesterphasen 2 mal mit Wasser, trocknet mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dampft i. Vak. ein und filtriert über eine kurze Säule ( $\text{SiO}_2$ , Methylenchlorid/Äther 1:1). Aus Methylenchlorid/Äther 80 mg (59%) farblose Nadeln, Zers.-P.  $215^{\circ}\text{C}$ ,  $R_F = 0.35$  ( $\text{SiO}_2$ , Methylenchlorid/Äther 1:1) (van Urk positiv).

IR (KBr): 3380 (NH), um 2900 (br. OH), 1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 90 MHz):  $\delta = 2.13$  ppm (schlecht aufgelöstes d, = $\text{CCH}_3$ ), 3.18 (d, 3- $\text{H}_2$ ), 4.09 (s,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.37 (d,  $J = 10$  Hz, 5-H), 6.6–7.35 (m, 4 Indol-H, Vinyl-H). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 221.5$  nm ( $\lg \epsilon = 4.64$ ), 278 (3.84), 285 (3.87), 293 (3.84).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4$  (299.3) Ber. C 68.22 H 5.72 N 4.68  
Gef. C 67.52 H 5.78 N 4.22 Mol.-Masse 299 (MS)

<sup>13)</sup> O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser und P. Zeller, Helv. Chim. Acta 40, 1242 (1957).

(E)-3-(1,5-Dihydrospiro[benz[cd]indol-4(3H),2'-[1,3]dioxolan]-5-yl)-2-methylallylalkohol (**10b**): 169 mg (0.46 mmol) **9** in 15 ml absol. THF werden zu einer Suspension von 30.5 mg (0.8 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 10 ml absol. THF getropft. Danach kocht man 1 h unter Rückfluß, versetzt mit Essigester zur  $\text{LiAlH}_4$ -Zerstörung, destilliert unter kontinuierlichem Wasserzusatz die organischen Lösungsmittel ab, extrahiert die wäbr. Phase 3 mal mit Essigester, wäscht mehrmals mit Wasser, trocknet mit  $\text{MgSO}_4$  und destilliert das Lösungsmittel ab. Die braune, nicht kristalline Masse wird über eine Säule ( $\text{SiO}_2$ , Äther) gereinigt. Die Hauptfraktion bleibt nach Abzug des Lösungsmittels als weißer Schaum zurück, der unter Argon aufbewahrt werden muß, da er sich sonst blau verfärbt. Ausb. 96 mg (73%),  $R_F = 0.38$  ( $\text{SiO}_2$ , Äther), 0.65 ( $\text{SiO}_2$ , Essigester) (van Urk positiv). — IR (KBr): 3410 (breit, NH, OH),  $1600\text{ cm}^{-1}$  (Indol).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$  (285.4) Mol.-Masse Ber. 285.136485 Gef. 285.135061

5-Nitro-3,4-dihydro-1,4-ätheno-2(1H)-naphthalinon (**20**): Man kocht 4.225 g (16.3 mmol) **11a**<sup>2)</sup> in 80 ml Äthanol 2 h mit 120 ml 2 N HCl unter Rückfluß, destilliert i. Vak. ab, nimmt mit Essigester auf, wäscht mit Wasser säurefrei, trocknet mit  $\text{MgSO}_4$  und dampft i. Vak. ab. Aus Äthanol 3.149 g (90%) Kristalle vom Schmp. 128–130°C,  $R_F = 0.8$  ( $\text{SiO}_2$ , Petroläther/Äther 1:2). Stimmt mit der unter<sup>2)</sup> beschriebenen Verbindung überein.

IR (KBr): 1720 (C=O),  $1515\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , 60 MHz):  $\delta = 2.1$  ppm (m, 3-H<sub>2</sub>), 4.47 (m, 1-H), 5.28 (m, 4-H), 6.6–6.95 (m, 2 olefin. H), 7.15–8 (m, 3 arom. H).

2,2-Dimethoxy-5-nitro-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-äthenonaphthalin (**11b**): 215 mg (1 mmol) **20** in 25 ml absol. Methanol kocht man mit 121 mg (1.1 mmol) Dimethylsulfit und 3–4 Tropfen Acetylchlorid 12 h unter Rückfluß. Danach macht man mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  alkalisch, destilliert das Lösungsmittel ab, nimmt mit Essigester/Wasser auf und extrahiert die wäbr. Phase noch 2 mal mit Essigester. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und abdestilliert. Es bleibt ein helles, spontan kristallisierendes Öl zurück. Ausb. 250 mg (96%), Schmp. 87–88°C (Methanol),  $R_F = 0.82$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Benzol).

IR (KBr):  $1515\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.8$  ppm (m, 3-H<sub>2</sub>), 3.13 und 3.26 (2s, 2OCH<sub>3</sub>), 4.3 (m, 1-H), 4.95 (m, 4-H), 6.58 (m, 2 olefin. H), 7.05–7.9 (m, 3 arom. H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_4$  (261.3) Ber. C 64.36 H 5.79 N 5.36 Gef. C 64.44 H 5.87 N 5.19

5-Acetylamino-2,2-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-äthenonaphthalin (**12b**): 2.171 g (8.3 mmol) **11b** in 300 ml Methanol werden zu einer Suspension von 28 g (100 mmol)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in 200 ml Wasser und 75 ml konz. Ammoniak gegeben. Man rührt ca. 40 h bei Raumtemp., dampft dann i. Vak. zur Trockne ein, gibt zum schwarzen Rückstand einige Spatelspitzen  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , pulverisiert alles und füllt es in eine Soxlethülse. Dann wird 4 h mit über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  destilliertem Essigester extrahiert. Die Essigesterlösung wird nun mit Wasser gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die zurückgebliebene bräunliche Masse wird in 20 ml Pyridin gelöst. Man gibt 15 ml Acetanhydrid zu, läßt 12 h stehen, engt dann i. Vak. weitgehend ein, übergießt mit einem Überschub an eiskalter 10proz. Natronlauge, extrahiert 3 mal mit Essigester, wäscht mit Wasser, trocknet mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und wenig  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und engt i. Vak. ein. Der Rückstand wird über eine präp. Dünnschichtplatte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Essigester) getrennt. Die mittlere Zone mit  $R_F = 0.66$  wird eluiert und das erhaltene Öl durch Anreiben mit wenig Äther kristallisiert. 1.482 g (65.5%), Schmp. 125–127°C.

IR (KBr): 3280 (NH),  $1660\text{ cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.73$  ppm (d, 3-H<sub>2</sub>), 2.1 (breites s, COCH<sub>3</sub>), 3.1 und 3.24 (2s, 2OCH<sub>3</sub>), 3.85–4.3 (m, 1-, 4-H), 6.53 (m, olefin.H), 7.1 (br. Signal, 3 arom. H), 7.6 (br. Signal, NH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_3$  (273.3) Ber. C 70.31 H 7.01 N 5.12 Gef. C 70.42 H 7.43 N 4.96

(8-Amino-1,2- bzw. -1,4-dihydro-1-naphthyl)essigsäure-lactam (Gemisch 32/33): Bei der präp. Dünnschichtchromatographie des vorhergegangenen Versuches wird die Zone mit  $R_F = 0.61$

eluiert. Man erhält blaßgelbe Kristalle, die sich beim Stehenlassen an der Luft zersetzen. Ausb. 384 mg (25%), Schmp. 189–190°C. — IR (KBr): 3190 (NH), 1675  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz, A = 32, B = 33):  $\delta = 2\text{--}2.8$  ppm (m,  $\text{COCH}_2$  in A/B, 2- $\text{H}_2$  in A), 3.25–4 (m, 4- $\text{H}_2$  in B, 1-H in A/B), 5.6–7.35 (m, 3 arom. H, 2 olefin. H in A/B), 9.18 (br. Signal, NH in A/B). — MS:  $m/e = 185$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 170 (12), 156 (24), 154 (26), 143 (26), 127 (22), 115 (23).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$  (185.2) Ber. C 77.81 H 5.99 N 7.56 Gef. C 77.02 H 6.02 N 7.47

*5-Acetylamino-3,4-dihydro-1,4-ätheno-2(1H)-naphthalinon*

a) 2.71 g (10 mmol) **12a**<sup>2)</sup> werden in 250 ml 2 N HCl 2 h unter Rückfluß gekocht, danach macht man sodaalkalisch und extrahiert 3 mal mit Essigester. Die vereinigten Essigesterphasen werden 2 mal mit Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und abdestilliert. Das zurückbleibende dunkle Öl (5-Amino-3,4-dihydro-1,4-ätheno-2(1H)-naphthalinon) wird mit 50 ml Pyridin und 50 ml Acetanhydrid 12 h bei Raumtemp. stehengelassen. Danach wird auf Eis gegossen und 3 mal mit Essigester extrahiert. Die vereinigten Essigesterauszüge werden nacheinander mit 0.2 N HCl, gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und abdestilliert. Aus Essigester/Petroläther 1.95 g (86%) farbloses kristallines Pulver vom Schmp. 112–113°C,  $R_F = 0.23$  ( $\text{SiO}_2$ , Methylenchlorid/Äther 1:1), 0.55 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Essigester).

IR (KBr): 3260 (sehr breit, NH), 1720, 1660  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.9\text{--}2.25$  ppm (m, 3- $\text{H}_2$ ,  $\text{COCH}_3$ ), 4.2–4.55 (m, 1-, 4-H), 6.67 (m, 2 olefin. H), 7.15 (br. s, 3 arom. H), 7.98 (br. Signal, NH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$  (227.3) Mol.-Masse Ber. 227.094623 Gef. 227.094014

b) Durch entsprechende Behandlung von 5-Amino-3,4-dihydrospiro[1,4-äthenonaphthalin-2(1H),2'-[1,3]dioxolan]<sup>2)</sup>.

c) Durch Reduktion von **20** mit  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , wie bei **12b** beschrieben, und anschließende Umsetzung des Rohamins mit Acetanhydrid/Pyridin, wie zuvor beschrieben.

*5-Acetylamino-3,4-dihydro-1,4-ätheno-2(1H)-naphthalinon-oxim (13)*: Zu 1.366 g (6 mmol) 5-Acetylamino-3,4-dihydro-1,4-ätheno-2(1H)-naphthalinon in 300 ml 70proz. wäbr. Äthanol gibt man 2.16 g (26.3 mmol) NaOAc sowie 2 g (28.8 mmol)  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , jeweils in 50 ml 70proz. wäbr. Äthanol, kocht 2 h auf dem Wasserbad unter Rückfluß, dampft i. Vak. ab und nimmt mit Essigester/Wasser auf. Die wäbr. Phase wird 2 mal mit Essigester, die vereinigten org. Phasen werden einmal mit Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus Benzol 741 mg (51%) eines kristallinen Gemisches ohne einheitlichen Schmelzpunkt.

Die Mutterlauge, welche ebenfalls noch Gemisch enthält, kann über ein präp. DC ( $\text{SiO}_2$ , Methylenchlorid/Äther 1:1) getrennt werden. Aus der Zone mit  $R_F = 0.16$  eluiert man 83.5 mg (6%) einer kristallinen Verbindung vom Schmp. 229–231°C (bei schnellem Erhitzen, sonst Zersetzung), wahrscheinlich (*E*)-Oxim **13**<sup>14)</sup>.

IR (KBr): 3250 (sehr breit, OH), 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton, 60 MHz):  $\delta = 2.1$  ppm (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.34 (d, 3- $\text{H}_2$ ), 4.35–4.6 (m, 1-, 4-H), 6.66 (m, 2 olefin. H), 7–7.5 (m, 3 arom. H), 9.2 (s, NH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  (242.3) Mol.-Masse Ber. 242.105521 Gef. 242.105324

Aus der Zone mit  $R_F = 0.08$  eluiert man 16.5 mg (1%) einer nicht kristallinen Verb., wahrscheinlich (*Z*)-Oxim **13**<sup>14)</sup> (siehe bei 17). Arbeitet man in absol. Äthanol, so erhält man fast ausschließlich das (*E*)-Oxim **13**.

*1-Acetyl-4-hydroxyimino-1,3,4,5-tetrahydrobenz[cd]indol-5-carbaldehyd (21)*: 121 mg (0.5 mmol) (*E*)-**13** in 50 ml absol. Methanol werden bei  $-70^\circ\text{C}$  bis zur beginnenden Blaufärbung mit ca.

<sup>14)</sup> Mit (*E*)-Oxim wird das Oxim bezeichnet, bei dem der Rest mit der höheren Priorität (C-1) entgegen der OH- oder OR-Gruppe steht.



5proz. Ozon behandelt. Der Ozonüberschuß wird noch in der Kälte mit  $N_2$  vertrieben. Man gibt 1 ml Dimethylsulfid zu, läßt 2 h stehen und läßt in einem Eis/Kochsalz-Bad innerhalb 12 h auf Raumtemp. erwärmen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. bleiben 124 mg (97%) einer braunen, nicht kristallinen Masse mit  $R_F = 0.4$  zurück ( $SiO_2$ , Methylenchlorid/Äther 1:1). Charakterisierung als **22**.

*4-Acetoxyimino-1-acetyl-1,3,4,5-tetrahydrobenz[cd]indol-5-carbaldehyd (22)*: 86 mg (0.34 mmol) Rohprodukt **21** werden in 5 ml Pyridin und 5 ml Acetanhydrid aufgenommen. Aufarbeitung wie bei 5-Acetylamino-3,4-dihydro-1,4-ätheno-2(1H)-naphthalinon. Man reinigt durch präp. DC ( $SiO_2$ , Methylenchlorid). Ausb. 48 mg (48%), Schmp. 204–207°C,  $R_F = 0.76$  ( $SiO_2$ , Methylenchlorid/Äther 1:1). — IR (KBr): 1725, 1670, 1630  $cm^{-1}$  (C=O). — UV (Methanol):  $\lambda_{max} = 240$  nm, 292, 304.

$C_{16}H_{14}N_2O_4$  (298.3) Mol.-Masse Ber. 298.095349 Gef. 298.093793

*(E)-3-(1-Acetyl-4-hydroxyimino-1,3,4,5-tetrahydrobenz[cd]indol-5-yl)-2-methylacrylsäure-äthylester (8)*: 71 mg (0.28 mmol) Rohzonisierungsprodukt **21** wird zusammen mit 181 mg (0.5 mmol) Ylid **6** in 35 ml absol. Äthanol 24 h bei Raumtemp. belassen. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt 3 mal an präp. Dünnschichtplatten ( $SiO_2$ , Methylenchlorid/Äther 1:1) chromatographiert. Aus Benzol/Cyclohexan (1:1) 23 mg (25%) gelbliche, leicht mit Triphenylphosphinoxid verunreinigte Kristalle vom Schmp. 182–186°C (Zers.),  $R_F = 0.33$  ( $SiO_2$ , Methylenchlorid/Äther 1:1). — IR (KBr): 3250 (sehr breit, OH), 1625  $cm^{-1}$  (C=O). — UV (Methanol):  $\lambda_{max} = 242$  nm, 293, 304.

$C_{19}H_{20}N_2O_4$  (340.4) Mol.-Masse Ber. 340.142297 Gef. 340.142432

*5-(p-Toluolsulfonylamino)-3,4-dihydro-1,4-ätheno-2(1H)-naphthalinon*: 500 mg (2.18 mmol) 5-Amino-3,4-tetrahydrospiro[1,4-äthenonaphthalin-2(1H),2'-[1,3]dioxolan]<sup>21</sup> werden in 50 ml Äthanol und 90 ml 2 N HCl 2 h unter Rückfluß gekocht. Danach wird i. Vak. zur Trockne eingedampft. Die schwach bräunlichen Kristalle werden in 10 ml Pyridin gelöst. Man gibt 1 g (5.25 mmol) Tosylchlorid zu und läßt 3 Tage stehen. Dann gibt man ca. 10 ml Wasser zu, engt i. Vak. weitgehend ein, nimmt mit Essigester/Wasser auf, extrahiert die wäbr. Phase noch 2 mal mit Essigester und wäscht die vereinigten Essigesterazüge mit gesätt.  $NaHCO_3$ -Lösung und mit Wasser, trocknet mit  $Na_2SO_4$  und etwas  $K_2CO_3$  und dampft i. Vak. ab: Gelbes Öl, das beim Anreiben mit Äther auskristallisiert. Ausb. 615 mg (83%), Schmp. 175–177°C,  $R_F = 0.92$  ( $SiO_2$ , Methylenchlorid/Äther 1:1).

IR (KBr): 3240 (NH), 1720 (C=O), 1340, 1165  $cm^{-1}$  ( $SO_2N$ ). — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.8$  ppm (m, 3-H<sub>2</sub>), 2.38 (s, CH<sub>3</sub>), 4.3–4.7 (m, 1-, 4-H), 6.54 (m, 2 olefin. H), 6.75–7.7 (m, 7 aromat. H, NH).

$C_{19}H_{17}NO_3S$  (339.4) Ber. C 67.23 H 5.05 N 4.14 S 9.45  
Gef. C 67.02 H 5.14 N 3.94 S 9.73

*5-(p-Toluolsulfonylamino)-3,4-dihydro-1,4-ätheno-2(1H)-naphthalinon-oxim (14)*: 1.98 g (5.84 mmol) der vorstehend beschriebenen Verbindung, 2.2 g (26.8 mmol) NaOAc und 2.03 g (29.2 mmol)  $NH_2OH \cdot HCl$  werden in 300 ml 80proz. Äthanol 6 h unter Rückfluß gekocht. Dann wird i. Vak. das Lösungsmittel abgedampft und mit Essigester/Wasser aufgenommen. Die wäbr. Phase wird noch 2 mal mit Essigester extrahiert, die vereinigten Essigesterazüge werden mit Wasser gewaschen, mit  $Na_2SO_4$  und etwas  $K_2CO_3$  getrocknet und i. Vak. abgedampft. Man reinigt durch präp. DC ( $SiO_2$ , Äther/Methylenchlorid 1:1), eluiert die Zone mit  $R_F = 0.7$  und kristallisiert aus wenig Äther um. 1.515 g (73%) Kristalle vom Schmp. 174–178°C (Zers. ab 167°C).

IR (KBr): 3465, 3225 (NH, OH), 1330, 1160  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2\text{N}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 2.08$  ppm (m, 3- $\text{H}_2$ ), 2.4 (s,  $\text{CH}_3$ ), 4.3–4.6 (m, 1-, 4-H), 6.52 (m, 2 olefin. H), 6.65–7.7 (m, 7 aromat. H, NH, OH).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (354.4) Ber. C 64.39 H 5.12 N 7.90 S 9.05

Gef. C 64.03 H 5.09 N 7.65 S 8.71 Mol.-Masse 354 (MS)

*5-Acetylamino-3,4-dihydro-1,4-ätheno-2(1H)-naphthalinon-(4-nitrophenylhydrazon)* (15): Zu 635 mg (2.8 mmol) 5-Acetylamino-3,4-tetrahydro-1,4-ätheno-2(1H)-naphthalinon in 100 ml Äthanol gibt man eine Lösung von 500 mg (3.3 mmol) *p*-Nitrophenylhydrazin in 50 ml Äthanol, die mit 2 N HCl auf  $\text{pH} \approx 3$  angesäuert worden ist. Man kocht kurz auf, verdünnt dann mit 100 ml Wasser und läßt über Nacht im Kühlschrank stehen. Es fällt ein schmutzig-rotbrauner Niederschlag aus, von dem dekantiert wird. Der Alkohol wird i. Vak. weitgehend abgedampft. Daraufhin fällt ein roter Niederschlag aus, welcher abgesaugt wird. Ausb. 276 mg (27%), Schmp. 142–144°C,  $R_F = 0.38$  ( $\text{SiO}_2$ , Essigester).

IR (Nujol): 3320, 3260 (NH), 1670 (C=O), 1595 (C=N), 1500  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 60 MHz):  $\delta = 2.11$  ppm (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.34 (m, 3- $\text{H}_2$ ), 4.3–4.55 (m, 4-H), 4.55–4.75 (m, 1-H), 6.72 (m, 2 olefin. H), 6.95–7.35 und 8.08 (m und d, 7 aromat. H), 9.55–9.75 (m, 2NH).

Der schmutzig-rotbraune Niederschlag wird in Essigester gelöst. Man gibt wenig Petroläther hinzu und läßt über Nacht stehen. Es scheiden sich wenige gelbe Kristalle ab, ein 1:1-Assoziat von 15 und Essigsäure-äthylester. Ausb. 84 mg (7%), Schmp. 240–243°C,  $R_F = 0.38$  ( $\text{SiO}_2$ , Essigester).

IR (Nujol): 3320, 3260 (NH), 1720, 1670 (C=O), 1595 (C=N), 1510  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 60 MHz):  $\delta = 1.19$  ppm (t, Ester- $\text{CH}_3$ ), 2.01 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ), 2.13 (s,  $\text{NCOCH}_3$ ), 2.36 (m, 3- $\text{H}_2$ ), 4.05 (q, Ester- $\text{CH}_2$ ), 4.3–4.55 (m, 4-H), 4.55–4.75 (m, 1-H), 6.74 (m, 2 olefin. H), 6.95–7.35 und 8.12 (m und d, 7 aromat. H), 9.55–9.75 (m, 2NH).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_5$  (450.5) Ber. C 63.99 H 5.82 N 12.44 Gef. C 63.92 H 5.91 N 13.00

Bei Zugabe von einer größeren Menge Petroläther zu der Essigesterlösung fallen noch 252 mg (ca. 20%) eines orangegelben Niederschlages aus, ein Gemisch aus 15 und dem Assoziat. Schmp. 148–160°C (Zers.).

*5-Acetylamino-3,4-dihydro-1,4-ätheno-2(1H)-naphthalinon-[O-(2,4-dinitrophenyl)oxim]* (16): 26 mg (1.1 mmol) Natrium werden in 40 ml absol. Äthanol gelöst. Dazu gibt man 242 mg (1 mmol) 13 (Gemisch der Verbindungen mit  $R_F = 0.08$  und 0.16, siehe bei 13) und 250 mg (1.2 mmol) 2,4-Dinitrochlorbenzol, in 40 ml absol. Äthanol, rührt 3 Tage bei Raumtemp., destilliert dann das Lösungsmittel i. Vak. ab und nimmt mit Essigester/ $\text{NaHCO}_3$ -Lösung auf; die Essigesterphase wird mit Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingedampft. Man trennt durch präp. DC ( $\text{SiO}_2$ , Methylchlorid/Äther 1:1). Aus der Zone mit  $R_F = 0.63$  eluiert man eine Substanz, die aus Essigester/Äther umkristallisiert wird, wahrscheinlich die (E)-Verbindung<sup>14)</sup> (siehe bei 17), Ausb. 215 mg (53%), Schmp. 163°C.

IR (Nujol): 3400 (NH), 1690 (C=O), 1605 (C=N), 1530, 1505  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 2.29$  ppm (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.79 (d, 3- $\text{H}_2$ ), 4.41 (m, 4-H), 4.82 (m, 1-H), 6.55–7 (m, 2 olefin. H), 7.15–7.35 (m, 3 aromat. H), 7.4 (br. Signal, NH), 7.95 (d, 1 aromat. H), 8.42 (dd, 1 aromat. H), 8.84 (d, 1 aromat. H). — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 218$  nm, 297.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6$  (408.4) Ber. C 58.82 H 3.95 N 13.72 Gef. C 59.09 H 4.04 N 13.51

Aus der Zone  $R_F = 0.35$  eluiert man eine Substanz, die sich aus Äthanol umkristallisieren läßt, sich aber an Licht und Luft zersetzt, wahrscheinlich die (Z)-Verbindung<sup>14)</sup> (siehe bei 17). Ausb. 30 mg (7%), Schmp. 168–173°C, Zers. ab 160°C. — IR (Nujol): 3270 (NH), 1658 (C=O), 1600 (C=N), 1520  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ). — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} = 218$  nm, 297.

**5-Acetylamino-3,4-dihydro-1,4-ätheno-2(1H)-naphthalinon-(O-acetyl-oxim) (17):** Zu 242 mg (1 mmol) **13** (Gemisch der Verbindungen mit  $R_F = 0.08$  und  $0.16$ , siehe bei **13**) in 10 ml Pyridin gibt man 10 ml Acetanhydrid und läßt über Nacht bei Raumtemp. stehen. Dann gießt man auf Eis, extrahiert 3 mal mit Essigester und wäscht die vereinigten Essigesterextrakte nacheinander mit 0.2 N HCl, gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser, trocknet mit  $\text{MgSO}_4$  und dampft i. Vak. ein und trennt durch präp. DC ( $\text{SiO}_2$ , Methylenechlorid/Äther 1:1). Aus der Zone mit  $R_F = 0.23$  eluiert man eine kristalline Substanz, wahrscheinlich die (*E*)-Verbindung<sup>14,15</sup>, Ausb. 135 mg (48%), Schmp. 90°C.

IR (KBr): 3290 (sehr breit, NH), 1745, 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 2.09$  ppm (s,  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ), 2.26 (s,  $\text{CH}_3\text{CON}$ ), 2.58 (d, 3- $\text{H}_2$ )<sup>15</sup>, 4.32 (m, 4-H), 4.73 (m, 1-H)<sup>15</sup>, 6.5–6.85 (m, 2 olefin. H), 7–7.25 (m, 3 aromat. H), 7.82 (br. s, NH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$  (284.3) Ber. C 67.59 H 5.67 N 9.85 Gef. C 66.77 H 5.86 N 9.71

Aus der Zone mit  $R_F = 0.13$  eluiert man eine kristalline Substanz, wahrscheinlich die (*Z*)-Verbindung<sup>14,15</sup>. Ausb. 20 mg (7%), Schmp. 115°C. — IR (KBr): 3300 (sehr breit, NH), 1750, 1660  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = 2.24$  ppm (s,  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ), 2.28 ( $\text{CH}_3\text{CON}$ ), 2.42 (d, 3- $\text{H}_2$ )<sup>15</sup>, 4.31 (m, 4-H), 5.46 (m, 1-H)<sup>15</sup>, 6.4–6.9 (m, 2 olefin. H), 6.9–7.25 (m, 3 aromat. H), 7.57 (br. s, NH).

**5-Nitro-3,4-dihydro-1,4-ätheno-2(1H)-naphthalinon-oxim (18):** Man gibt zu 215 mg (1 mmol) **20** in 150 ml absol. Äthanol 139 mg (2 mmol)  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  und 156 mg (1.9 mmol) NaOAc, hält 2 h bei 40–50°C, destilliert das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand mit Essigester/Wasser auf und extrahiert noch 2 mal mit Essigester. Die vereinigten Essigesterauszüge werden mit Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und abdestilliert. Man gewinnt eine gelbliche Kristallmasse, die aus Äthanol umkristallisiert wird. Ausb. 224 mg (97%), Schmp. 188–190°C,  $R_F = 0.73$  ( $\text{SiO}_2$ , Methylenechlorid/Äther 1:1). — IR (KBr): 3280 (sehr breit, OH), 1520  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$  (230.2) Mol.-Masse Ber. 230.069137 Gef. 230.069712

**5-Nitro-3,4-dihydro-1,4-ätheno-2(1H)-naphthalinon-(O-methyl-oxim) (19):** 162 mg (0.75 mmol) **20**, 280 mg (3.4 mmol) NaOAc und 325 mg (3.9 mmol)  $\text{NH}_2\text{OCH}_3 \cdot \text{HCl}$  werden in 80 ml 70proz. wäbr. Äthanol 18 h unter Rückfluß gekocht. Weitere Aufarbeitung wie bei **18**. Man erhält schwach gelblich verunreinigte Kristalle, die mit wenig Äthanol gewaschen werden können. Ausb. 174 mg (95%), Schmp. 142–145°C,  $R_F = 0.7$ <sup>16</sup> und schwach 0.82<sup>16</sup> ( $\text{SiO}_2$ , Petroläther/Äther 1:2).

IR (KBr): 1515  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 2.4$  ppm (m, 3- $\text{H}_2$ ), 3.77 und ganz schwach 3.83 (2s,  $\text{CH}_3$ )<sup>16</sup>, 4.65 (m, 1-H), 5.18 (m, 4-H), 6.7 (m, 2 olefin. H), 7.1–7.9 (m, 3 aromat. H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$  (244.3) Ber. C 63.93 H 4.95 N 11.47 Gef. C 64.14 H 5.22 N 11.29

**2-Hydroxy-5-nitro-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-ätheno-2-naphthalinoncarbonitril:** Zu 215 mg (1 mmol) **20** in 50 ml absol. THF werden 2 ml 10 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung gegeben. Unter Rühren werden bei ca. –10°C portionsweise 3 ml wasserfreie HCN zugetropft. Man rührt über Nacht unter Kühlung weiter, tropft ebenfalls unter Kühlung nochmals 1 ml HCN zu und rührt noch ca. 1 h. Der End-

<sup>15</sup> Die *E/Z*-Zuordnung trafen wir aufgrund der chemischen Verschiebung der Methin- und Methyleneprotonen. Vgl. hierzu: G. J. Karabatsos und N. Hsi, Tetrahedron **23**, 1079 (1967); W. F. Trager und A. C. Huitric, Tetrahedron Lett. **1966**, 825; R. Haller und W. Ziriakus, Tetrahedron **28**, 2863 (1972); H. Saitô und K. Nukada, Tetrahedron Lett. **1965**, 2117; H. Saitô, K. Nukada und M. Ohno, ebenda **1964**, 2124; H. Saitô und K. Nukada, J. Mol. Spectrosc. **18**, 1 (1965); A. C. Huitric, D. B. Roll und J. R. DeBoer, J. Org. Chem. **32**, 1661 (1967).

<sup>16</sup> Der schwache Fleck mit  $R_F = 0.82$  auf dem DC sowie das schwache Singulett (ca. 10%) bei  $\delta = 3.83$  ppm sind auf das Vorhandensein von ca. 10% (*Z*)-Verbindung zurückzuführen. Das Hauptprodukt ist nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die (*E*)-Verbindung (vgl. 17).

punkt der Reaktion wird durch Tüpfeln auf dem DC (Verschwinden von **20**) ermittelt. Wenn **20** vollständig reagiert hat, gibt man 3 ml Eisessig hinzu, destilliert das THF i. Vak. ab, nimmt mit Äther/Wasser auf, wäscht die Äther-Phase mit Wasser, trocknet mit  $\text{MgSO}_4$  und dampft i. Vak. ab. Aus der zurückbleibenden gelben Essigsäurelösung fallen in der Kälte Kristalle des Diastereomerenmischungs aus, die mit wenig Äther gewaschen werden können. Ausb. 261 mg (89%), Schmp. 161–165°C,  $R_F = 0.47$  und  $0.57$  ( $\text{SiO}_2$ , Petroläther/Äther 1:2).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$  (242.3) Ber. C 64.46 H 4.16 N 11.56 Gef. C 64.41 H 4.28 N 11.62

*2-Acetoxy-5-nitro-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-ätheno-2-naphthalincarbonitril (23a/b)*: Zu 532 mg (2.2 mmol) der vorstehend beschriebenen Verbindung in 3 ml Triäthylamin gibt man 1 Spatelspitze 4-(Pyrrolidino)pyridin<sup>17)</sup> und 2 ml Acetanhydrid und läßt 1 h bei Raumtemp. stehen. Danach wird mit Äther/Wasser aufgenommen, die wäbr. Phase noch 2 mal mit Äther extrahiert, die vereinigten Ätherphasen werden mit 0.2 N HCl, gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und danach mit Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, mit etwas Aktivkohle geklärt und i. Vak. abdestilliert. Es bleiben Kristalle zurück, die mit wenig Äther gewaschen werden können. Ausb. 523 mg (84%), Schmp. 142–145°C,  $R_F = 0.64$  und  $0.73$  ( $\text{SiO}_2$ , Petroläther/Äther 1:2).

IR (KBr): 1740 (C=O), 1525  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1-2.9$  ppm (m, 3- $\text{H}_2$ ), 1.88 und 2.12 (2s,  $\text{O}_2\text{CCH}_3$ ), 4.7–4.95 (m, 1-H), 5–5.3 (m, 4-H), 6.3–8 (m, 2 olefin. H, 3 arom. H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$  (284.3) Ber. C 63.38 H 4.25 N 9.85 Gef. C 63.60 H 4.12 N 9.82

*2-Acetoxy-5-acetylamino-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-ätheno-2-naphthalincarbonitril (24a/b)*: 149 mg (0.53 mmol) **23a/b** werden in 50 ml Äthanol mit 500 mg Ferrum reductum und 2.5 ml Eisessig 2 h unter Rückfluß und Rühren gekocht. Man filtriert ab, engt i. Vak. weitgehend ein, gibt dann 5 ml Pyridin und 5 ml Acetanhydrid zu und läßt 2 h bei Raumtemp. stehen. Dann gießt man auf Eis und schüttelt anschließend 3 mal mit Essigester aus. Die vereinigten Essigesterphasen werden mit 0.2 N HCl, gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und i. Vak. abgedampft. Es bleibt ein gelbliches Öl zurück. Aus Essigester/Petroläther 145 mg (93%) Kristalle vom Schmp. 160–165°C,  $R_F = 0.32$  ( $\text{SiO}_2$ , Methylenchlorid/Äther 1:1).

IR (KBr): 3320, 3230 (NH), 1760, 1700, 1660  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 60 MHz):  $\delta = 1.55-2.65$  ppm (m, 3- $\text{H}_2$ ), 1.87 und 2.08 (2s,  $\text{O}_2\text{CCH}_3$ ), 2.08 (s,  $\text{NCOCH}_3$ ), 4.05–4.4 (m, 4-H), 4.45–4.8 (m, 1-H), 6.3–7.4 (m, 2 olefin. H, 3 arom. H), 9.62 (br. s, NH).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$  (296.3) Ber. C 68.91 H 5.44 N 9.45 Gef. C 68.65 H 5.60 N 9.27

*(E)-3-(1-Acetyl-4-cyan-2-hydroxy-1,2,2a,3-tetrahydrobenz[cd]indol-5-yl)-2-methylacrylsäure-äthylester (29a/b)*: 148 mg (0.5 mmol) **24a/b** in 10 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 10 ml absol. Essigester und 30 ml absol. Methanol werden bei  $-78^\circ\text{C}$  mit der äquimolaren Menge an ca. 5proz. Ozon behandelt. Der Endpunkt der Ozonolyse (Verschwinden von **24a/b**) wird durch Tüpfeln auf einem DC festgestellt. Man gibt 3 ml Dimethylsulfid zu und verfährt dann wie bei 7. Man erhält eine gelbliche zähe Masse (**27**), welche ein DNP-Derivat ergibt.  $R_F = 0.27$  ( $\text{SiO}_2$ , Methylenchlorid/Äther 1:1). – IR (Nujol): 3320–3160 (OH), 1755, 1728, 1670  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

Das erhaltene Rohprodukt **27** wird in 50 ml absol. Methylenchlorid mit 181 mg (0.5 mmol) Ylid **6**<sup>13)</sup> wie bei 7 behandelt. Man trennt über eine Säule ( $\text{SiO}_2$ , Methylenchlorid/Äther 1:1) und erhält farblose Kristalle. Aus Essigester 93 mg (53%, bezogen auf **24a/b**), Schmp. 176–179°C,  $R_F = 0.56$  ( $\text{SiO}_2$ , Methylenchlorid/Äther 1:1).

IR (KBr): 3400–3200 (breit, OH), 2220 (C $\equiv$ N), 1720, 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  +  $[\text{D}_2]$ Aceton, 90 MHz):  $\delta = 1.33$  ppm (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.86 (d,  $J = 1$  Hz, = $\text{CCH}_3$ ), 2.4 (s,  $\text{NCOCH}_3$ ), 2.5–3.2 (m, 3- $\text{H}_2$ ), 3.3–3.85 (m, 2a-H), 4.27 (q,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.48 und 5.26 (2d, OH), 5.93 und 6.26

<sup>17)</sup> G. Höfele und W. Steglich, Synthese 1972, 619.

(2dd, 2-H), 6.88, 7.22 und 7.95 (d, dd und d, 3 arom. H), 7.44 (q,  $J = 1$  Hz, Vinyl-H). — HMS:  $m/e = 352.1426$  (ber. für  $C_{20}H_{20}N_2O_4$  352.1423,  $M^+$ ),  $C_{19}H_{20}N_2O_3$  324.1454 (ber. 324.1474),  $C_{18}H_{16}N_2O_2$  292.1226 (ber. 292.1212),  $C_{16}H_{11}N_2O_2$  263.0817 (ber. 263.0820),  $C_{16}H_{13}N_2O$  251.1174 (ber. 251.1184). —  $m/e = 352$  (100%), 334(44), 324(23), 310(27), 309(29), 292(40), 263(32), 251(63), 246(26), 237(100). — UV (Methanol):  $\lambda_{max} = 240$  nm ( $\lg \epsilon = 4.45$ ), 296(4.05).

$C_{20}H_{20}N_2O_4$  (352.4) Ber. C 68.17 H 5.72 N 7.95 Gef. C 67.34 H 5.55 N 7.88

5-Nitro-1,2,3,4-tetrahydro-1*r*,4*c*-ätheno-2*t*- bzw. -2*c*-naphthalinol (**25a/b**): 500 mg (2.33 mmol) **20** werden in 80 ml absol. Äthanol gelöst. Bei Raumtemp. werden 350 mg  $NaBH_4$  eingerührt. Man rührt noch 2 h weiter, neutralisiert dann mit 2 N HCl und dampft i. Vak. ab. Der Rückstand wird mit Essigester/Wasser aufgenommen und die wäbr. Phase noch 2 mal mit Essigester extrahiert. Die vereinigten Essigesterphasen werden mit Wasser gewaschen, mit  $MgSO_4$  getrocknet und i. Vak. abdestilliert. Das Rohprodukt wird über eine Säule gereinigt ( $SiO_2$ , Petroläther/Äther 1 : 2). Ausb. 464 mg (92%) Öl von **25a/b**. Man kann das Gemisch auch durch präp. DC ( $SiO_2$ , zuerst Petroläther/Äther 1 : 1, dann 1 : 2, dann 1 : 5) trennen. Die Substanz mit  $R_F = 0.28$  ( $SiO_2$ , Petroläther/Äther 1 : 2) ist **25a**, die mit  $R_F = 0.25$  **25b**.

**25a**: Ausb. 168 mg (33%), Schmp. 103–106°C. — IR (KBr): 3465, 3415 (OH), 1510  $cm^{-1}$  ( $NO_2$ ). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.11$  ppm (ddd,  $J = 13, 3$  und 3 Hz, 3- $H_b$ ), 1.41 (br. s, OH), 2.23 (ddd,  $J = 13, 3$  und 8 Hz, 3- $H_a$ ), 3.95–4.4 (m, 1-, 2-H), 4.92 (m, 4-H), 6.37–6.67 (m, 2 olefin. H), 7.1–7.9 (m, 3 arom. H).

$C_{12}H_{11}NO_3$  (217.2) Ber. C 66.35 H 5.10 N 6.45 Gef. C 66.59 H 5.40 N 6.25

**25b**: Ausb. 205 mg (41%), Schmp. 90–91°C. — IR (KBr): 3260 (breit, OH), 1515  $cm^{-1}$  ( $NO_2$ ). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 60 MHz):  $\delta = 1.37$  ppm (ddd,  $J = 13, 3$  und 3 Hz, 3- $H_a$ ), 1.79 (br. s, OH), 2.13 (ddd,  $J = 13, 3$  und 8 Hz, 3- $H_b$ ), 3.8–4.4 (m, 1-, 2-H), 4.96 (m, 4-H), 6.4–6.9 (m, 2 olefin. H), 7.05–7.9 (m, 3 arom. H).

$C_{12}H_{11}NO_3$  (217.2) Ber. C 66.35 H 5.10 N 6.45 Gef. C 66.37 H 5.45 N 6.48

2*t*- und 2*c*-Methylsulfonyloxy-5-nitro-1,2,3,4-tetrahydro-1*r*,4*c*-ätheno-naphthalin (**26a/b**) (Gemisch): Zu 698.5 mg (3.22 mmol) **25a/b** in 10 ml absol. Collidin werden bei ca. –30 bis –40°C unter Rühren portionsweise 2 ml Mesylchlorid getropft. Dann wird noch weitere 40 min unter langsamem Erwärmen auf Raumtemp. weitergerührt. Falls die Umsetzung noch nicht vollständig ist (DC-Prüfung), gibt man langsam noch ein paar Tropfen Mesylchlorid zu, rührt 10 min, gibt dann auf Eis und extrahiert 3 mal mit Essigester/Äther. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit 20proz.  $Cu(NO_3)_2$ -Lösung, 0.2 N HCl, gesätt.  $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, mit  $MgSO_4$  getrocknet, mit Aktivkohle geklärt und i. Vak. abdestilliert. Aus Äther/Petroläther 716 mg (75.5%), Schmp. 145–150°C,  $R_F = 0.73$  ( $SiO_2$ , Petroläther/Äther 1 : 2).

IR (KBr): 1520 ( $NO_2$ ), 1355, 1180  $cm^{-1}$  ( $-SO_2O-$ ). —  $^1H$ -NMR ( $[D_6]DMSO$ , 60 MHz, A = **26a**, B = **26b**):  $\delta = 1.38$  ppm (ddd,  $J = 14, 3$  und 3 Hz, 3- $H_b$  in A), 1.61 (ddd,  $J = 14, 3$  und 3 Hz, 3- $H_a$  in B), 2.22 (ddd,  $J = 14, 3$  und 8.5 Hz, 3- $H_b$  in B), 2.36 (ddd,  $J = 14, 3$  und 8.5 Hz, 3- $H_a$  in A), 3.18 (s,  $CH_3$  in A), 3.22 (s,  $CH_3$  in B), 4.4–5.2 (m, 1-, 2-, 4-H in A/B), 6.4–6.95 (m, 2 olefin. H in B), 6.55–6.75 (m, 2 olefin. H in A), 7.2–7.95 (m, 3 arom. H).

$C_{13}H_{13}NO_5S$  (295.3) Ber. C 52.87 H 4.44 N 4.74 S 10.86

Gef. C 52.71 H 4.70 N 4.62 S 11.08

*N*-Methyl-2-(8-nitro-1,2- und -1,4-dihydro-1-naphthyl)acetamid (**30a/31a**): Zu 177.5 mg (0.83 mmol) **20** in 50 ml trockenem Acetonitril gibt man 2 Spatelspitzen wasserfreies  $MgSO_4$ , leitet unter Rühren solange trockenes Methylamin ein, bis kein Ausgangsmaterial mehr auf dem DC zu erkennen ist, filtriert ab und dampft i. Vak. ab: Gelblich verunreinigte Kristalle, die sich

mit Äther waschen lassen, sich aber beim Aufbewahren an Licht und Luft zersetzen. Ausb. 185 mg (91%), Schmp. 159–162°C,  $R_F = 0.38$  (SiO<sub>2</sub>, Äther).

IR (KBr): 3300 (NH), 1640 (C=O), 1520 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz, A = **30a**, B = **31a**):  $\delta = 2 - 2.9$  ppm (m, CH<sub>2</sub>CO in A/B; 2-H<sub>2</sub> in A), 2.8 (d, CH<sub>3</sub> in B), 2.82 (d, CH<sub>3</sub> in A), 3.45 (br. Signal, 4-H<sub>2</sub> in B), 3.5–3.95 (m, 1-H in A), 4.2–4.65 (m, 1-H in B), 5.7 (m, NH in B), 5.75 (m, NH in A), 5.9–6.7 (m, 2 olefin. H in A), 6–6.2 (m, 2 olefin. H in B), 7.2–7.85 (m, 3 arom. H in A/B).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (246.3) Ber. C 63.40 H 5.73 N 11.38 Gef. C 62.92 H 5.69 N 11.28

2-(8-Nitro-1,2- und -1,4-dihydro-1-naphthyl)acetohydrazid (**30b/31b**): 100 mg (0.47 mmol) **20** werden mit 3 ml 98proz. Hydrazinhydrat übergossen. Man läßt über Nacht stehen, gibt dann 10 ml Wasser zu, läßt 2 Tage im Kühlschrank stehen, saugt die gelblich bis bräunlich gefärbten Kristalle ab und wäscht mehrmals mit Wasser und wenig Methanol. Ausb. 48 mg (42%), Schmp. 143–145°C,  $R_F = 0.1$  (SiO<sub>2</sub>, Essigester).

IR (KBr): 3285 (breit, NH), 1655 (C=O), 1610 (NH), 1525 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]-DMSO, 60 MHz, A = **30b**, B = **31b**)<sup>18)</sup>:  $\delta = 1.85 - 2.6$  (m, CH<sub>2</sub>CO in A/B, 2-H<sub>2</sub> in A), 3.45 (br. Signal, 4-H<sub>2</sub> in B), 3.5–4.6 (m, NH<sub>2</sub> in A/B, 1-H in A), 4.1–4.5 (m, 1-H in B), 5.8–6.8 (m, 2 olefin. H in A), 5.95–6.15 (m, 2 olefin. H in B), 7.25–7.85 (m, 3 arom. H in A/B), 8.6–9.15 (m, NH in A/B).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (247.3) Ber. C 58.29 H 5.30 N 16.99 Gef. C 58.21 H 5.45 N 16.85

<sup>18)</sup> Die Signale für **30b** sind nur sehr schwach.