

Synthesen und chemisches Reaktionsverhalten von neuen Azapseudophenalenonen, Azapseudophenaleniumsalzen und ihren Fulvenen sowie Fulvalenen¹

Untersuchungen über heterocyclische und carbocyclische
12- π - und 14- π -Molekülsysteme, 53. Mitt.

Richard Neidlein^{a, b, *} und Ulrich Rietdorf^b

^a Pharmazeutisch-Chemisches Institut, Universität Karlsruhe (TH),
D-7500 Karlsruhe, Bundesrepublik Deutschland

^{a, b} Pharmazeutisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg,
D-6900 Heidelberg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 9. November 1981. Angenommen 25. November 1981)

Syntheses and Chemical Reactions of new Azapseudophenalenones, of new Azapseudophenaleniumsalts and of their Fulvenes and Fulvalenes¹. Heterocyclic and Carbocyclic 12- π - and 14- π -Molecular Systems, 53.

Alkylation of the aza-pseudophenalenone **1** with trialkyloxoniumtetrafluoroborates yield the azapseudophenaleniumsalts **2 a**, **2 b**, reactions with C-nucleophiles the compounds **3 a** **3 e**, the dihydro-azapseudophenalenone **4** reacts with malodinitrile-sodium to **5**. **1 b** and **1 d** with tetrachlorocyclopentadiene to the fulvalenes **6 a**, **6 b**, **1 b** was olefinated with *tert.* butyl-cyano-ketene to the *Z*-isomer **7**.

(*Keywords: Aza-pseudophenalenone-fulvalenes; Aza-pseudophenalenone-fulvenes; Aza-pseudophenaleniumsalts; Aza-pseudophenalenones*)

Einleitung

Vor einiger Zeit berichteten wir über Synthesen, chemische und physikalisch-chemische Eigenschaften von Azapseudophenalenonen²⁻⁴, Azapseudohydroxyphenalenonen³, und den Azaalkoxy-pseudo- bzw. Azadialkoxypseudophenaleniumsalzen^{2, 3}, den davon abgeleiteten Fulvenen und Fulvalenen. Darüber hinaus interessierten uns Chemie,

* Meinem lieben Kollegen und Freund, Herrn Prof. Dr. *Werner Heimann*, Karlsruhe, mit herzlichen Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.

Physik und Pharmakologie neuer überbrückter Pseudophenalenone, „donorakzeptor-substituierter“ Annulene⁵ und ihrer Fulvene⁵ sowie Fulvalene als neue Vertreter cyclisch-gekreuzt-konjugierter Molekülsysteme.

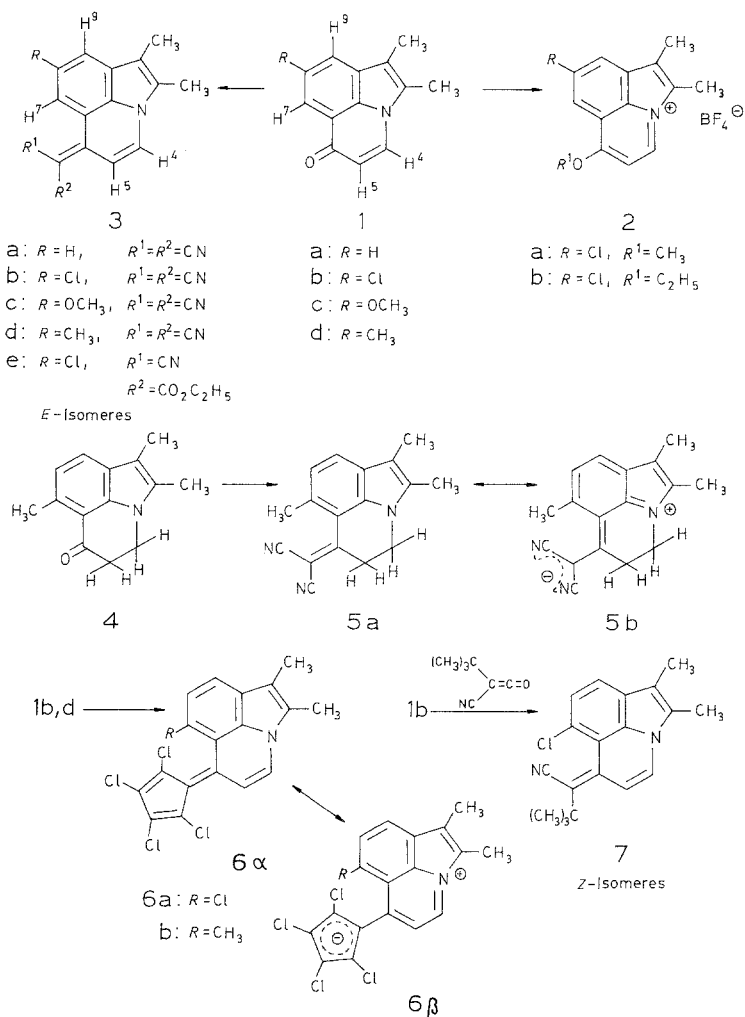
In diesem Zusammenhang hatten wir 1,2-Dimethyl-6*H*-8-chloro-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-6-on (**1 b**) glatt durch Alkylierung mit „Meerweinsalzen“ in die neuen 6-Alkoxy-1,2-dimethyl-8-chloro-pyrrolo(3,2,1-ij)-chinoliniumtetrafluoroborate (**2 a**, **2 b**) überführen und die instrumental-analytischen Eigenschaften von **2 a**, **2 b** eingehend studieren können.

Ergebnisse und Diskussion

Mit äquimolaren Mengen Propan-1,1-dinitril setzten sich die Azapseudophenalenone **1 a—1 d** in Acetanhydrid als Lösungsmittel unter Abspaltung von 1 Mol Wasser zu den Azapseudophenafulvenen **3 a—3 d** um, die jeweils als tiefrot gefärbte Reaktionsprodukte aus der Reaktionslösung ausgefallen waren; in nahezu allen organischen Lösungsmitteln erwiesen sich diese als sehr schwer löslich. In Analogie reagierte Natriumcyan-essigsäureethylester mit **1 b** in Tetrahydrofuran zum *E*-Isomeren **3 e**, während das *Z*-Isomere nicht nachgewiesen werden konnte.

Obwohl die Propandinitrilgruppe der C=O-Gruppe elektronisch äquivalent sein sollte⁶, konnten wir im Protonenresonanzspektrum große Abweichungen feststellen. Für die Verbindungen **3 b** sowie **3 d** — vermessen in Trichlormethan — fanden wir im Vergleich zu den Ketonen **1 b** und **1 d** eine Tieffeldverschiebung für alle Signale außer H-4, das durch das Fehlen der C=O-Gruppe in β -Stellung zu erklären sein dürfte. Die Tieffeldverschiebung erreichte bei den CH₃-Gruppen Werte von 0,05 bis 0,07, im Falle der Aromatenprotonen 0,16 bis 0,87 ppm. Dies darf als deutlicher Hinweis für eine Polarisierung der Dicyano-azapseudophenafulvene **3 a—3 d** gewertet werden, so daß entsprechende mesomere Formen nicht zu vernachlässigen sind. Läßt man die Wasserstoffatome H-4, H-5 und H-7 in **3 a—3 d** außer acht — in den Ketonen sind sie stark dem C=O-Einfluß ausgesetzt —, so beträgt die Tieffeldverschiebung der restlichen Signale der Dicyanoazapseudophenafulvene etwa $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$ der Werte der Tieffeldverschiebungen bei den Azapseudophenalenonen beim Übergang von Trichlormethan zu Trifluoressigsäure als Lösungsmittel. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen von **3 a** und **3 d** mit jenen der entsprechenden Ketone **1 a** und **1 d** — alle Verbindungen wurden in Trifluoressigsäure vermessen —, so war eine Hochfeldverschiebung festzustellen; diese betrug 0,11 bis 0,14 ppm für die CH₃-Gruppen und 0,29 bis 0,95 ppm für die aromatischen H-Atome, wobei H-7 auf Grund des starken Anisotropieeffektes der CN-Gruppe mit einer Tieffeldverschiebung eine Ausnahme machte. Vergleicht man wiederum nur die CH₃-Gruppen und

H-9, so beträgt die Hochfeldverschiebung von **3a** und **3c** im Vergleich zu den in Trifluoressigsäure gemessenen Werten von **1a** und **1c** etwa $3/4$ bis $4/5$ des Wertes, den man beim Übergang von Trifluoressigsäure zu Trichlormethan als Lösungsmittel bei den Azapseudophenalenonen **3a** und **3c** feststellte.



Falls die chemischen Verschiebungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ein hinreichendes Maß für die Polarisierung des Tricyclus **3** sind, kann man aus den in Trichlormethan und Trifluoressigsäure gemessenen Spektren schließen, daß die Verbindungen **3a—3c** zu etwa 20 bis 25% mehr

polarisiert vorliegen als die entsprechenden Azapseudophenalenone **1 a**, **1 b**, **1 c** und **1 d**.

Um in einem vergleichbaren Molekülsystem die elektronische Beeinflussung des Tricyclus durch die Dicyano-methylen-Gruppe auszuschließen, stellten wir das Dicyano-methylen-derivat **5** der entsprechenden Dihydroverbindung **4** dar und verglichen die Spektren mit jenen von **4**. Obwohl auch bei **5** noch eine Konjugation mit einem Teil des Tricyclus möglich sein dürfte, so ist die Tieffeldverschiebung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Vergleich zum Dihydroazapseudophenalenon **4** nicht zu beobachten. Die entsprechenden Signale in **4** sowie **5** differieren um maximal 0,01 ppm, so daß man bei **5** keine höhere Polarität als im Falle von **4** annehmen dürfte. Dies bestätigte erneut die Annahme, daß die Dicyanomethylengruppe der C=O-Gruppe elektronisch äquivalent sein sollte⁶.

Substituierte Cyclopentadiene reagierten nach *Prinzbach*⁷ sowie nach *Murata*⁸ mit dem carbocyclischen Phenalenon zu entsprechenden Pentaphenafulvalenen. Diese cyclisch-gekreuzt-konjugierten Verbindungen sollten besonders gut geeignet sein, in einem mehrcyclischen Molekülsystem Ladungen zu stabilisieren.

In Analogie zum Phenalenon reagierten **1 b** und **1 d** in Essigsäureanhydrid mit Tetrachloreyclopentadien zu den Pentapseudo-aza-phenafulvalenen **6 a** und **6 b**, welche als stabile dunkelblaue Kristalle aus der Reaktionslösung ausgefallen waren. Die Protonenkernresonanzspektren von **6 a** sowie **6 b** sind jenen von **3 b—3 d** sehr ähnlich; sie zeigten im Vergleich zu den entsprechenden Ketonen **1 b**, **1 d** eine Hochfeldverschiebung, wenn man Trifluoressigsäure als Lösungsmittel verwendete; mit Trichlormethan als Lösungsmittel hingegen zeigte sich eine Tieffeldverschiebung, so daß im Falle von **6 a**, **6 b** ebenfalls eine stärkere Polarisierung des Moleküls im Vergleich zu **1 b** sowie **1 d** postuliert werden muß. Carbocyclische Phenalenone^{9, 10} und Heteropseudophenalenone^{11–13} lassen sich mit verschiedenen Ketenen leicht unter gleichzeitiger Eliminierung von CO_2 an der polaren C=O-Gruppe olefinieren. Wurde daher das aus 2,5-Diazido-3,6-bis(1,1-dimethylethyl)-2,5-cyclohexadien-1,4-dion^{12–15} erzeugte *tert.* Butyl-cyanoketen mit **1 b** zur Reaktion gebracht, so bildete sich unter gleichzeitiger Eliminierung von CO_2 das *tert.* Butyl-cyano-aza-pseudophenafulven **7**, das nur als *Z*-Isomeres vorlag, wie entsprechende $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen¹¹ ergaben.

Dank

Der BASF Aktiengesellschaft, dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemie — sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. A. Hotzel, Apotheker R. Lörwald und F. Beran für die Massenspektren, den

Herren Dr. *W. Kramer* und Dr. *G. Schäfer* für die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren, Frau *B. Weingärtner*, Frau *B. Gotta* und Herrn *D. Holzmann* für die IR- und UV-Spektren sowie für die C,H,N-Elementaranalysen, der Bayer AG und der Hoechst AG für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Schmp.: nicht korr., Schmelzpunktmikroskop Reichert (Wien) und automatisches Schmelzpunktbestimmungsgerät FP 61 der Firma Mettler (Gießen/Lahn) bei Angabe des Temperaturanstiegs. — Massenspektren: Varian MAT 311 und MAT 44. — ^1H -NMR-Spektren: Varian T-60-A und Bruker HX 90 E. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 177 und 325. — UV-Spektren: DMR 10 Carl Zeiss, Oberkochen. — Die Elementaranalysen wurden mit einem automatisch arbeitenden C,H,N-Analysator der Firma Heraeus, Hanau, ausgeführt. — Für SC-Trennungen wurde Kieselgel 60 „Merck“ (Korngröße 0,063–0,2 mm), für DC-Dickschichtplatten „Merck“ (20 × 20 cm, 1,75 mm Beschichtung) Kieselgel 60 PF₂₅₄ „Merck“ verwendet.

8-Chlor-6-methoxy-1,2-dimethylpyrrolo[3,2,1-ij]chinoliniumtetrafluorborat (**2a**)

Zu einer Lösung von 23 mg (0,1 mmol) 8-Chlor-1,2-dimethyl-6*H*-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-6-on (**1b**) in 5 ml Dichlormethan gibt man 15 mg (0,1 mmol) Trimethylxoniumtetrafluorborat in 5 ml Dichlormethan. Man rührt 6 h, saugt die Kristalle ab, wäscht mit Dichlormethan nach und trocknet im Exsikkator; gelbe Kristalle. Ausb.: 30 mg (90%); Schmp.: 201 °C (Zers.). IR (KBr): 3 105, 3 080, 2 928 (CH), 1 565, 1 550, 1 530, 1 490, 1 424 (C=C), 1 399, 1 385, 1 360, 1 303, 1 250, 1 218, 1 148, 1 060 (BF_4^-), 875, 831, 782, 752, 666, 618 cm^{-1} . — ^1H -NMR (90 MHz, CF_3COOD): δ = 2,49 (s, 3 H, C¹-CH₃), 2,71 (s, 3 H, C²-CH₃), 4,51 (s, 3 H, OCH₃), 7,54 (d, $J_{4,5}$ = 6,9 Hz; 1 H, H⁵), 8,23 (s, 1 H, H⁹), 8,45 (s, 1 H, H⁷), 9,11 (d, 1 H, H⁴).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BClF}_4\text{NO}$ (333,52). Ber.: C 50,41, H 3,90, N 4,20.

Gef.: C 50,62, H 3,44, N 4,30.

8-Chlor-6-ethoxy-1,2-dimethylpyrrolo[3,2,1-ij]chinoliniumtetrafluorborat (**2b**)

Aus 23 mg (0,1 mmol) **1b** und 21 mg (0,11 mmol) Triethylxoniumtetrafluorborat erhält man **2b** in Analogie zu **2a**; gelbe Kristalle. Ausb.: 34 mg (98%); Schmp.: 252 °C. IR (KBr): 3 010, 2 980, 2 935 (C=H), 1 650, 1 620, 1 610, 1 562, 1 526, 1 485, 1 468 (C=C), 1 395, 1 341, 1 324, 1 302, 1 250, 1 223, 1 060 (BF_4^-), 872, 852, 830, 635 cm^{-1} . — ^1H -NMR (90 MHz, CF_3COOD): δ = 1,79 (t, $J_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ = 7,0 Hz, 3 H, CH₂-CH₃), 2,48 (s, 3 H, C¹-CH₃), 2,70 (s, 3 H, C²-CH₃), 4,77 (q, 2 H, CH₂-CH₃), 7,54 (d, $J_{4,5}$ = 6,3 Hz, 1 H, H⁵), 8,22 (s, 1 H, H⁹), 8,43 (s, 1 H, H⁷), 8,91 (d, 1 H, H⁴). — MS (100 eV, 290 °C): m/e (%) = 262 (27, $^{37}\text{Cl-M}^+$), 261 (49), 260 (40, $^{35}\text{Cl-M}^+$), 235 (20), 243 (49), 233 (80), 232 (76), 231 (100), 230 (75), 229 (30), 219 (18), 218 (58), 217 (59), 216 (78), 206 (16), 204 (43). — $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClNO}$ (260,0838); massenspektrometr.: 260,0826.

(1,2-Dimethyl-6*H*-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-6-yliden)-propandinitril (**3a**)

Eine Lösung von 20 mg (0,1 mmol) 1,2-Dimethyl-6*H*-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-6-on (**1a**) und 7 mg (0,1 mmol) Propandinitril in 10 ml Essigsäureanhydrid wird 80 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand se mit Benzol als Elutionsmittel gereinigt: rote

Kristalle (Acetanhydrid). — Ausb.: 14 mg (57%); Schmp.: 300 °C. — IR (KBr): 3 110, 3 070, 2 930, 2 864 (CH), 2 201, 2 182 (CN), 1 634, 1 608, 1 554, 1 521, 1 482, 1 450 (C=C), 1 400, 1 386, 1 340, 1 318, 1 280, 1 224, 1 200, 1 183, 1 114, 1 094, 1 059, 1 033, 1 017, 991, 952, 941, 910, 863, 822, 795, 750, 692, 675, 624 cm^{-1} . — UV (Methanol): λ max ($\lg \epsilon$) = 245 (3,63), 258 sh (3,59), 284 (3,19), 450 (3,88), 464 sh nm (3,86). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CF_3COOD): δ = 2,41 (s, 3 H, $\text{C}^1\text{-CH}_3$), 2,57 (s, 3 H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$), 6,95 (d, $J_{4,5} = 7,3$ Hz, 1 H, H^5), 7,56 (t, $J_{7,8} = J_{8,9} = 7,7$ Hz, 1 H, H^8), 7,93 (d, 2 H, H^4 , H^9), 8,57 (d, 1 H, H^7). — MS (100 eV, 15 °C): m/e (%) = 246 (21), 245 (100, M^+), 244 (55), 231 (11), 230 (50).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (245,27). Ber.: C 78,35, H 4,52, N 17,13.
Gef.: C 78,45, H 4,59, N 16,89.

(8-Chlor-1,2-dimethyl-6-H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-6-yliden)-propandinitril (**3b**)

Aus 23 mg (0,1 mmol) **1b**, 7 mg (0,1 mmol) Propandinitril erhält man **3b** in Analogie zu **3a**: rote Nadeln (Benzol/Ligroin 1:1). — Ausb.: 9 mg (32%); Schmp.: 300—303 °C. — IR (KBr): 3 118, 3 075, 2 925 (CH), 2 208 (CN), 2 198 (CN), 1 632, 1 598, 1 550, 1 515, 1 472, 1 438 (C=C), 1 394, 1 378, 1 365, 1 353, 1 335, 1 292, 1 266, 1 218, 1 193, 1 143, 1 132, 1 113, 1 084, 986, 888, 860, 838, 828, 814, 776, 682 cm^{-1} . — UV (Methanol): λ max ($\lg \epsilon$) = 251 (4,21), 264 (4,11), 459 (4,35), 482 nm (4,35). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 2,29 (q, $J_{\text{CH}_3\text{-CH}_3} = 0,9$ Hz; 3 H, $\text{C}^1\text{-CH}_3$), 2,49 (q, 3 H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$), 6,95 (d, $J_{4,5} = 7,5$ Hz; 1 H, H^4), 7,62 (d, 1 H, H^5), 7,75 (d, $J_{7,9} = 1,4$ Hz; 1 H, H^9), 8,79 (d, 1 H, H^7). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CF_3COOD): δ = 2,39 (s, 3 H, $\text{C}^1\text{-CH}_3$), 2,58 (s, 3 H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$), 7,18 (d, $J_{4,5} = 7,4$ Hz, 1 H, H^5), 7,92 (d, $J_{7,9} = 1,3$ Hz, 1 H, H^9), 8,04 (s, 1 H, H^4), 8,76 (d, 1 H, H^7). — MS (100 eV, 195 °C): m/e (%) = 281 (34, $^{37}\text{Cl-M}^+$), 280 (29), 297 (100, $^{35}\text{Cl-M}^+$), 278 (36), 266 (10), 264 (28). — $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ClN}_3$ (279,0558); massenspektrometr.: 279,0561.

(8-Methoxy-1,2-dimethyl-6-H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-6-yliden)-propandinitril (**3c**)

a) Eine Lösung von 23 mg (0,1 mmol) **1c**, 29 mg (0,12 mmol) 2,5-Diazo-3,6-dicyano-2,5-cyclohexadien-1,4-dion¹² in 10 ml wasserfreiem Benzol werden unter Stickstoffatmosphäre 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird i. Vak. eingedampft, auf einer Kieselgelplatte mit Dichlormethan entwickelt und die rote Fraktion mit Dichlormethan soxhletiert. Nach Abziehen des Elutionsmittels erhält man rote Kristalle, die man aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb.: 9 mg (33%); Schmp.: 278—279 °C.

b) Aus 7 mg (0,03 mmol) **1c** und 2 mg (0,03 mmol) Propandinitril erhält man **3c** in Analogie zu **3a**; rote Kristalle aus Acetonitril. Schmp., Mischschmp. und IR stimmen mit dem Produkt nach Methode a) überein. Ausb.: 7 mg (85%); Schmp.: 279 °C. — IR (KBr): 3 120, 2 928, 2 860 (CH), 2 215, 2 198 (CN), 1 640, 1 610, 1 568, 1 559, 1 523, 1 482 (C=C), 1 395, 1 386, 1 341, 1 306, 1 285, 1 249, 1 228, 1 195, 1 176, 1 050, 985, 858, 800, 730 cm^{-1} . — UV (CH_3CN): λ max ($\lg \epsilon$) = 299 (3,42), 454 (4,42), 475 nm (4,43). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CF_3COOD): δ = 2,39 (s, 3 H, $\text{C}^1\text{-CH}_3$), 2,56 (s, 3 H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$), 4,08 (s, 3 H, OCH_3), 7,08 (d, $J_{4,5} = 7,0$ Hz, 1 H, H^5), 7,67 (s, 1 H, H^9), 7,99 (d, 1 H, H^4), 8,24 (s, 1 H, H^7). — MS (100 eV, 15 °C): m/e (%) = 276 (21), 275 (96, M^+), 274 (11), 261 (17), 260 (85), 259 (100), 246 (11), 232 (33).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (275,29). Ber.: C 74,17, H 4,76, N 15,26.
Gef.: C 74,74, H 4,80, N 15,32.

(1,2,8-Trimethyl-6-H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-6-yliden)-propandinitril (3d)

Eine Lösung von 23 mg (0,1 mmol) **1d** und 7 mg (0,1 mmol) Propandinitril in 10 ml Essigsäureanhydrid wird 7 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand in Dichlormethan gelöst, an 2 g Kieselgel adsorbiert und erneut zur Trockne eingengt. Nach DC-Reinigung mit Benzol als Elutionsmittel erhält man aus Methylbenzol/Ligroin (1:2) orangefarbene Kristalle. — Ausb.: 24 mg (93%); Schmp.: > 300 °C (sublimiert ab 210 °C). — IR (KBr): 2922, 2861 (CH), 2210, 2195 (C≡N), 1638, 1602, 1556, 1521, 1478 (C=C), 1382, 1340, 1302, 1281, 1265, 1228, 1173, 983, 855, 799, 729, 608 cm⁻¹. — UV (Methanol): λ max (lg ε) = 247 (3,69), 290 (3,04), 454 (3,82), 469 nm (3,80). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2,30 (s, 3 H, C¹-CH₃), 2,47 (s, 3 H, C²-CH₃), 2,57 (s, 3 H, C⁸-CH₃), 6,91 (d, J_{4,5} = 7,5 Hz; 1 H, H⁵), 7,62 (d, H⁴), 7,62 (s, 1 H, H⁹), 8,61 (s, 1 H, H⁷). — MS (100 eV, 150 °C): m/e (%) = 260 (14), 259 (67, M⁺), 258 (18), 244 (12), 230 (2), 216 (3), Basepeak 40. — ¹H-NMR (90 MHz, CF₃COOD): δ = 2,40 (s, 3 H, C¹-CH₃), 2,57 (s, 6 H, C²-CH₃, C⁸-CH₃), 6,94 (d, J_{4,5} = 6,9 Hz, 1 H, H⁵), 7,79 (s, 1 H, H⁹), 7,95 (d, H⁴), 8,36 (s, 1 H, H⁷). — C₁₇H₁₃N₃ (259,1110); massenspektrometr.: 259,1113.

Cyano(8-chlor-1,2-dimethyl-6-H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-6-yliden)essigsäure-ethylester (3e) (E-Isomer)

Eine Lösung von 23 mg (0,1 mmol) **1b**, 14 mg Natriumcyanoessigsäureethylester in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden 24 h unter Rückfluß erhitzt. Der Rückstand wird vom Lösungsmittel befreit, so an Kieselgel mit Trichlormethan/Propanon (95:5) als Elutionsmittel gereinigt und aus Acetonitril umkristallisiert; orangefarbene Kristalle. — Ausb.: 14 mg (43%); Schmp.: > 300 °C. — IR (KBr): 3130, 3080, 2985, 2945, 2860 (CH), 2198 (CN), 1690, 1672, 1630, 1597, 1554, 1520, 1462, 1418, 1367, 1338, 1292, 1270, 1238, 1204, 1171, 1152, 1109, 1034, 972, 900, 888, 862, 829, 780, 760, 668, 635, 625 cm⁻¹. — UV (Methanol): λ max (lg ε) = 251 (4,18), 273 (4,16), 290 sh (3,77), 463 sh (4,40), 482 nm (4,42). — ¹H-NMR (90 MHz, CF₃COOD): δ = 1,41 (t, J_{CH₂-CH₃} = 7,1 Hz, 3 H, CH₂-CH₃), 2,58 (s, 3 H, C¹-CH₃), 2,79 (s, 3 H, C²-CH₃), 4,48 (q, 2 H, CH₂-CH₃), 8,38 (s, 1 H, H⁹), 8,52 (s, 1 H, H⁷), 8,56 (d, J_{4,5} = 5,7 Hz, 1 H, H⁵), 9,46 (d, 1 H, H⁴). — MS (100 eV, 130 °C): m/e (%) = 328 (9, ³⁷Cl-M⁺), 327 (6), 326 (27, ³⁵Cl-M⁺), 283 (4), 281 (13), 256 (10), 254 (27), 253 (10), 58 (100). — C₁₈H₁₅ClN₂O₂ (326,0821); massenspektrometr.: 326,0819.

(4,5-Dihydro-1,2,3-trimethyl-6-H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-6-yliden)propan-dinitril (5a)

Eine Lösung von 213 mg (1 mmol) 4,5-Dihydro-1,2,8-trimethyl-6-H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-6-on (**4**), 66 mg (1 mmol) Propandinitril und 10 Tropfen Pyridin werden in 50 ml Trichlormethan unter N₂-Atmosphäre 12 h zum Sieden erhitzt. Das Rohprodukt wird nach Abdestillieren des Lösungsmittels DC auf Kieselgel mit Trichlormethan als Elutionsmittel gereinigt: dunkelrote Nadeln (Diethylether). — Ausb.: 204 mg (78%); Schmp.: 171—173 °C. — C₁₇H₁₅N₃ (261,1266); massenspektrometr.: 261,1260. — IR (KBr): 3028, 3930, 2860 (CH), 2221, 2208 (CN), 1549, 1500, 1412 (C=C), 1389, 1348, 1310, 1284, 1240, 1216, 1202, 1190, 979, 890, 850, 760, 700, 640 cm⁻¹. — UV (Methanol): λ max (lg ε) = 222 (4,71), 295 (4,50), 449 nm (4,32). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2,22 (s, 3 H, C¹-CH₃), 2,33 (s, 3 H, C²-CH₃), 2,46 (s, 3 H, C⁸-CH₃), 3,30 (t, J_{4,5} = 6,7 Hz, 2 H, H⁴), 4,09 (t, 2 H, H⁵), 7,47 (s, 1 H, H⁹), 7,97 (s, 1 H,

H⁷). — ¹H-NMR (90 MHz, CF₃COOD): δ = 1,80 (s, 3 H, C¹-CH₃), 2,65 (s, 3 H, C²-CH₃), 2,94 (s, 3 H, C⁸-CH₃), 3,65 (t, J_{4,5} = 6,0 Hz, 2 H, H⁴), 4,77 (t, 2 H, H⁵), 7,84 (s, 1 H, H⁹), 8,38 (s, 1 H, H⁷). — MS (100 eV, 15 °C): m/e (%) = 262 (20), 261 (100, M⁺), 260 (78), 259 (20), 246 (48), 172 (33).

C₁₇H₁₅N₃ (261,31). Ber.: C 78,13, H 5,79, N 16,08.

Gef.: C 77,62, H 5,92, N 16,00.

8-Chlor-1,2-dimethyl-6-(2,3,4,5-tetrachlorcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin (6a)

Zu einer Lösung von 23 mg (0,1 mmol) **1b** in 10 ml Essigsäureanhydrid gibt man 21 mg (0,1 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopenta-1,3-dien und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Man läßt abkühlen, zieht das Lösungsmittel i. V. am Rotationsverdampfer ab und trennt über eine Säule mit Trichlormethan/2-Propanon (9 : 1) als Elutionsmittel; dunkelblaue Kristalle. — Ausb.: 15 mg (36%); Schmp.: > 350 °C. — IR (KBr): 3 100, 2 928 (CH), 1 635, 1 595, 1 534, 1 488, 1 470, 1 422 (C=C), 1 393, 1 371, 1 358, 1 338, 1 316, 1 285, 1 260, 1 217, 1 200, 1 168, 1 092, 960, 888, 876, 852, 811, 780, 749, 725, 712, 685, 612 cm⁻¹. — UV (Methanol): λ max (lg ε) = 295 (4,11), 580 nm (4,23). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2,31 (s, 3 H, C¹-CH₃), 2,50 (s, 3 H, C²-CH₃), 7,54 (d, J_{4,5} = 7,5 Hz; 1 H, H⁴), 7,69 (d, J_{7,9} = 1,5 Hz; 1 H, H⁹), 7,79 (d, 1 H, H⁵), 8,13 (d, 1 H, H⁷). — MS (100 eV, 225 °C): m/e (%) = 422 (4), 421 (22), 420 (17), 419 (65), 417 (100), 415 (63, ³⁵Cl-M⁺), 381 (11), 379 (12), 349 (17), 348 (15), 347 (52), 346 (25), 345 (58), 344 (19). — C₁₈H₁₀Cl₅N (414,9244); massenspektrometr.: 414,9251.

1,2,8-Trimethyl-6-(2,3,4,5-tetrachlor-2,4-cyclopentadien-1-yliden)-6H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin (6b)

Aus 7 mg (0,03 mmol) 1,2,8-Trimethyl-6H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-6-on (**1d**) und 7 mg (0,03 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien in 10 ml Acetanhydrid analog **6a**; dunkelblaue Kristalle. — Ausb.: 10 mg (76%); Schmp.: > 300 °C. — IR (KBr): 2 928, 2 857 (CH), 1 739, 1 641, 1 600, 1 556, 1 536, 1 495, 1 463 (C=C), 1 379, 1 338, 1 322, 1 290, 1 272, 1 220, 1 180, 1 138, 1 075, 960, 934, 868, 819, 740, 720 cm⁻¹. — UV (CH₃CN): λ max (lg ε) = 290 sh (3,75), 582 nm (3,80). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2,28 (s, 3 H, C¹-CH₃), 2,46 (s, 3 H, C²-CH₃), 2,57 (s, 3 H, C⁸-CH₃), 6,37 (d, J_{4,5} = 7,6 Hz, 1 H, H⁵), 7,60 (s, 1 H, H⁹), 7,83 (d, 1 H, H⁴), 7,92 (s, 1 H, H⁷). — MS (100 eV, 180 °C): m/e (%) = 399 (3,4), 397 (7), 395 (5), 327 (2), 325 (2), 231 (12), 211 (100). — C₁₉H₁₃Cl₄N (394,9804); massenspektrometr.: 394,9803.

Z-2-(8-Chlor-1,2-dimethyl-6H-pyrrolo[3,2,1-ij]chinolin-6-yliden)-3,3-dimethylbutannitril (7) (Z-Isomer)

23 mg (0,1 mmol) **1b** und 25 mg (0,08 mmol) 2,5-Diazido-3,6-bis(1,1-dimethylethyl)-2,5-cyclohexadien-1,4-dion^{14, 15} werden in 20 ml trockenem Methylbenzol unter N₂-Atmosphäre 6 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert und das Rohprodukt se an Kieselgel mit Benzol als Elutionsmittel gereinigt; rote Nadeln aus Ligroin. — Ausb.: 10 mg (30%); Schmp.: 176—178 °C. — IR (KBr): 2 970, 2 925 (CH), 2 178 (CN), 1 772, 1 632, 1 570, 1 518, 1 464 (C=C), 1 372, 1 333, 1 290, 1 276, 1 220, 1 084, 966, 872, 851, 800, 700, 676 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1,45 [s, 9 H, C(CH₃)₃], 2,19 (s, 3 H,

Cl-CH_3), 2,36 (s, 3 H, $\text{C}^2\text{-CH}_3$), 6,55 (d, $J_{4,5} = 8,2$ Hz; 1 H, H^4), 7,16 (d, 1 H, H^5), 7,44 (d, $J_{7,9} = 1,5$ Hz; 1 H, H^9), 8,84 (d, 1 H, H^7). — MS (100 eV, 200 °C): m/e (%) = 312 (33, $^{37}\text{Cl-M}^+$), 311 (34), 310 (54, $^{15}\text{Cl-M}^+$), 309 (25), 297 (59), 295 (100), 269 (30), 267 (39). — $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ClN}_2$ (310,1232); massenspektrometr.: 310,1226.

Literatur

- ¹ *Rietdorf U.*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1981.
- ² a) Diplomarbeit *Kramer W.*, Heidelberg 1977. — b) *Neidlein R., Kramer W.*, J. Chem. Res. (S) **1977**, 77; J. Chem. Res. (M) **1977**, 885.
- ³ a) Dissertation *Moller F.*, Heidelberg, 1979. — b) *Neidlein R., Moller F.*, Justus Liebig's Ann. Chem. **1980**, 971. — c) *Neidlein R., Moller F.*, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **313**, 977 (1980). — d) *Neidlein R., Heid H.*, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **312**, 801 (1979).
- ⁴ a) *Neidlein R., Rietdorf U.*, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **315**, im Druck. — b) *Neidlein R., Rietdorf U.*, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **315**, im Druck.
- ⁵ a) *Neidlein R., Zeiner H.*, Angew. Chem. **92**, 199 (1980); Int. Ed. Engl. **19**, 204 (1980). — b) *Neidlein R., Zeiner H.*, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **313**, 970 (1980). — c) *Neidlein R., Zeiner H.*, Chem. Ber., im Druck. — d) *Neidlein R., Zeiner H.*, Chem. Ber., im Druck. — e) *Neidlein R., Zeiner H.*, Angew. Chem. **93**, 1117 (1981); Int. Ed. Engl. **20**, 1032 (1981). — f) *Neidlein R., Zeiner H.*, Helv. Chim. Acta, im Druck.
- ⁶ *Wallenfels K.*, Chimia **20**, 303 (1966).
- ⁷ *Prinzbach H., Woischnik E.*, Angew. Chem. **81**, 901 (1969); Int. Ed. Engl. **8**, 801 (1969).
- ⁸ *Murata I., Nakazawa I., Okazaki M.*, Tetrahedron Lett. **1969**, 1921.
- ⁹ *Gompper R., Studeneer A., Elser W.*, Tetrahedron Lett. **1968**, 1019.
- ¹⁰ *Morita N., Asao T.*, Chem. Lett. **1975**, 71.
- ¹¹ *Neidlein R., Cepera K. F.*, Chem. Ber. **111**, 1824 (1978).
- ¹² *Neidlein R., Bernhard E.*, Angew. Chem. **90**, 395 (1978); Int. Ed. Engl. **17**, 369 (1978).
- ¹³ *Hotzel A., Neidlein R., Schulz R., Schweig A.*, Angew. Chem. **92**, 751 (1980); Int. Ed. Engl. **19**, 739 (1980).
- ¹⁴ *Moore H. W., Weyler W., Sheldon H. R.*, Tetrahedron Lett. **1969**, 3947.
- ¹⁵ *Moore H. W., Weyler W.*, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 2812 (1971); J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4132 (1970).