

Neuartige photochrome Systeme: Tetra-, Hexa- und Octahydroindolizine¹⁾

Heinz Dürr^{*a}, Hubert Groß^a, Klaus-Dieter Zils^a, Gerd Hauck^a,
Günter Klauck^a und Horst Hermann^b

Fachbereich 14.1 der Universität Saarbrücken^a,
D-6600 Saarbrücken, und

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie^b,
D-4330 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34 – 36

Eingegangen am 8. März 1983

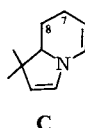
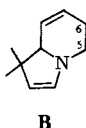
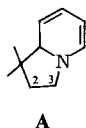
In dieser Arbeit werden neuartige Spiro-tetra- (**5**, **5'**), Spiro-hexa- (**6**) und Spiro-octahydroindolizine (**7**) vorgestellt. Die Synthese von **5**, **5'**, **6a**, **b** und **7** wird beschrieben. Lanthanoidenverschiebungen werden zur Strukturermittlung eingesetzt. UV-Kinetische – insbesondere blitzspektroskopische – Studien zeigen, daß die reversible electrocyclische Reaktion der Tetrahydroindolizine **5** für die Photochromie verantwortlich ist. Eine Ausnahme bildet **5'h**; **6a**, **b** und **7** sind nicht mehr photochrom.

Novel Photochromic Systems: Tetra-, Hexa-, and Octahydroindolizines¹⁾

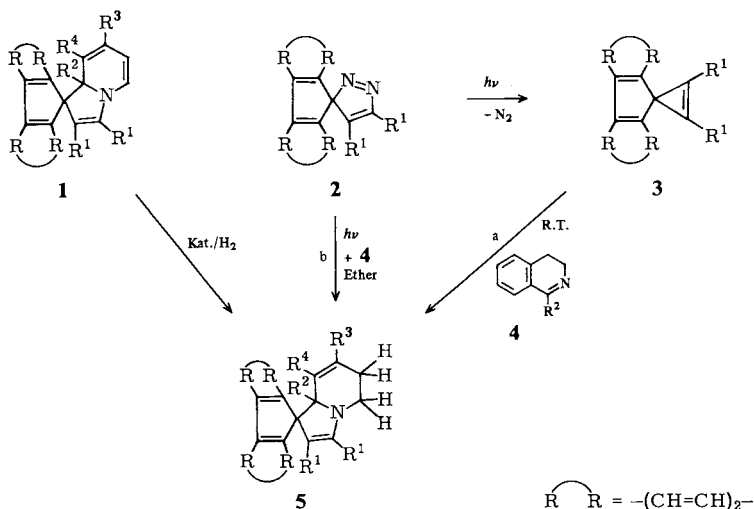
In this paper novel spiro-tetra- (**5**, **5'**), spiro-hexa- (**6**), and spiro-octahydroindolizines (**7**) are presented. The synthesis of **5**, **5'**, **6a**, **b**, and **7** is described. LIS are employed for structure elucidation. UV kinetics – especially flash spectroscopy – demonstrate that a reversible electrocyclic reaction of the tetrahydroindolizines **5** is responsible for the photochromic properties of **5**. **5'h** is an exception, whereas **6a**, **b**, and **7** are not photochromic at all.

Spiro-[1,8a]dihydroindolizine **1**¹⁾ stellen neuartige photochrome Systeme dar, die große Bedeutung für eine potentielle Anwendung auf dem Sektor der optischen Bild- oder Datenaufzeichnung²⁾ sowie bei der Energiekonversion von Sonnenlicht³⁾ besitzen. Die leichte Zugänglichkeit der Indolizine **1**^{1,4)} sowie ihre Eigenschaften warfen die Frage auf, ob partiell hydrierte Derivate von **1** leicht synthetisierbar und außerdem photochrom sind. In diesem Zusammenhang trat das Problem auf, ob die Photochromie von Spiroindolizinen ausschließlich auf einer electrocyclischen Ringschluß-Ringöffnungsreaktion beruht, oder ob auch andere Reaktionstypen Photochromie ergeben würden.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über 1) die Synthese von Spiro-tetra- **5**, Spiro-hexa- **6** und Spiro-octahydroindolizinen **7**, 2) den Nachweis der Photochromie von **5**, und 3) die Abgrenzung der Photochromie auf der Basis struktureller Parameter. Die Synthesen der photochromen Spirodihydroindolizine **1**, ausgehend von Spiropyrzolen **2**⁴⁾ bzw. Spirocyclopropenen **3**^{1,4)}, ließen **2** und **3** auch als Bausteine für die Darstellung von partiell hydrierten Indolizinen attraktiv erscheinen. Möglich sind dabei drei verschiedene Tetrahydroindolizine, nämlich **A**, **B** und **C**.



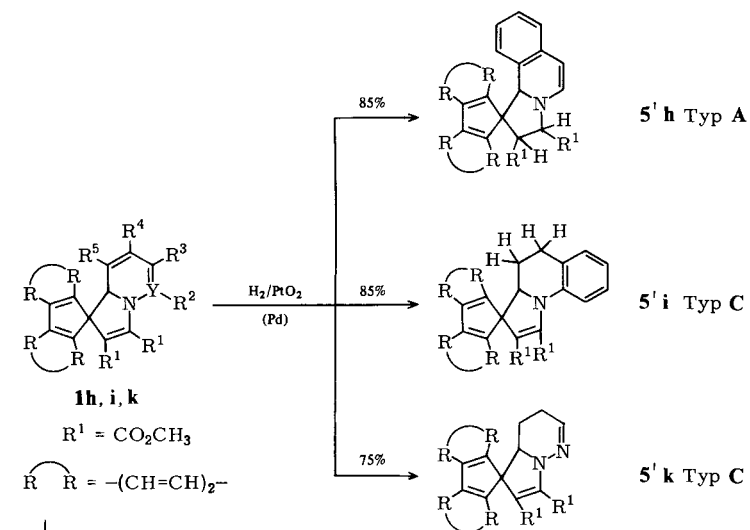
Zunächst wurde die Synthese der 1,5,6,8a-Tetrahydroindolizine **5** (Typ **B**) realisiert. Als Basen wurden hierbei die cyclischen Enamine vom Typ der Dihydroisochinoline **4** ausgewählt. Nach Weg a führte die Umsetzung von Spirocyclopropenen **3**⁵⁻⁸⁾ mit **4** bei Raumtemperatur nach chromatographischer Aufarbeitung in guter bis sehr guter Ausbeute zu den Spiro-tetrahydroindolizinen **5a-c, f**. Die Dicyan-1,5,6,8a-tetrahydroindolizine **5d, e** wurden nach Weg b hergestellt. Photolyse der Spiropyrazole **2**⁹⁻¹³⁾ in 1proz. etherischen Lösungen der Basen **4** lieferte nach Aufarbeitung **5d, e** mit 53 – 56% Ausbeute.



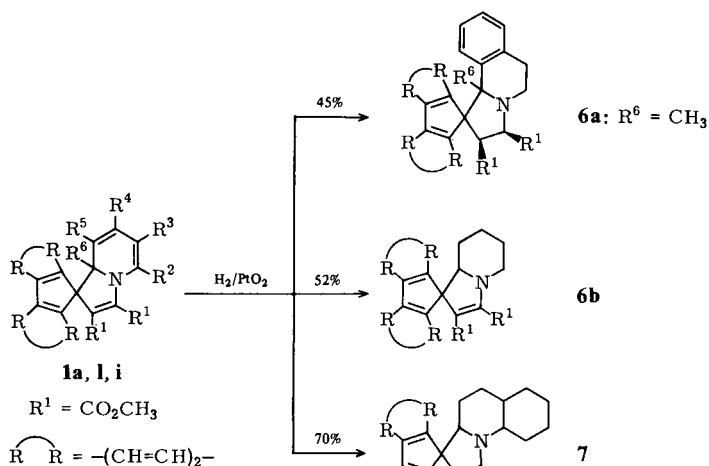
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. an 5 (%)	Synthese nach Weg
a	CO ₂ CH ₃	CH ₃	-(CH=CH) ₂ -		69	a
b	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	-(CH=CH) ₂ -		73	a
c	CO ₂ CH ₃		-CH=C(OCH ₃)-C(OCH ₃)=CH-		95	a
d	CN	C ₆ H ₅	-(CH=CH) ₂ -		56	b
e	CN	CH ₃	-(CH=CH) ₂ -		53	b
f	CO ₂ CH ₃ u. PhCO	CH ₃	-(CH=CH) ₂ -		68	a
g	PhCO	CH ₃	-(CH=CH) ₂ -		58 ^{a)}	a

a) Struktur nicht eindeutig geklärt.

Als alternativer, präparativ weniger variabler Reaktionsweg zu **5** wurde die katalytische Hydrierung der Spiroindolizine **1**⁴⁾ gefunden.



	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Y
h	H	H	$-(\text{CH}=\text{CH})_2-$	C	
i	$-(\text{CH}=\text{CH})_2-$	H	H	H	C
k	H	H	H	H	N



1	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
a	H	H	$-(\text{CH}=\text{CH})_2-$	CH_3	
l	H	H	H	H	H
i	$-(\text{CH}=\text{CH})_2-$	H	H	H	H

Die katalytische Hydrierung von **1h, i, k** wurde dabei in Ethylacetat in Gegenwart von PtO_2 - oder auch Pd-Katalysatoren vorgenommen. Sie verlief in sehr guten Ausbeuten und lieferte in glatter Reaktion die Tetrahydroindolizine **5'h, i, k**. Das bedeutet,

daß auf diese Weise Indolizin-Derivate vom Typ **A** und **C** zugänglich sind. Die Hydrierung zu **5'h** dürfte *cis*-ständige Reste R^1 ergeben¹⁴⁾.

Unter etwas schärferen Reaktionsbedingungen (längere Dauer der katalytischen Hydrierung) kann die Umsetzung in sehr guten Ausbeuten zu Hexa- (**6a, b**) und schließlich zu Octahydroindolizinen (**7**) führen.

Alternative Wege zu Tetrahydroindolizinen: Curtze¹⁵⁾ gelang es, Tetrahydroindolizine vom Typ **A** darzustellen durch Umsetzung von Benzyl- und Fluorenylpyridinium- sowie -isochinoliniumsalzen mit aktivierten Doppelbindungen. Von Eicher¹⁶⁾ wurden Verbindungen vom Typ **B** durch Reaktion von Diphenylcyclopropanon mit 3,4-Dihydroisochinolinen synthetisiert. Bekannt waren bisher Reaktionen tautomeriefähiger acyclischer Imine mit aktivierten Doppelbindungen, dabei muß die Reaktion aber katalysiert werden^{17,18)}.

¹H-NMR-Spektren

Im ¹H-NMR-Spektrum ist bei **6a** das AB-Muster klar erkennbar, bei **5'h** erst nach Zusatz von Tris(dipivalomethanato)europium, Eu(dpm)₃ ($J_{AB} = 10$ Hz). Bei **7** brachte die Anwendung von Eu(dpm)₃ oder Eu(fod)₃ infolge chemischer Zersetzung kein Ergebnis.

UV- und Blitzspektren

Von den hydrierten Verbindungen zeigten **5a–e** photochrome Eigenschaften. Die Tests auf Photochromie erfolgten durch Bestrahlen einer verdünnten etherischen Lösung der zu untersuchenden Substanz bei Raumtemperatur und auch nach der Kühlung mit flüssiger Luft, wobei die Photochromie beim Auftauen der glasigen Schmelze beobachtet wird (Tab. 1). Bei Raumtemperatur war **5'h** nicht photochrom, es mußte mit flüssiger Luft gekühlt werden, um die Farbe zu beobachten.

Tab. 1. Farben der Tetrahydroindolizine und deren Betaine (in Dichlormethan)

	5: Tetrahydroindolizin	λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	8: Betain	λ_{\max} [nm]	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\tau_{1/2}$ [s]	Θ_r c)
a	farblos	314	—	blaugrün	590 ^{a)}	—	—	0.45
b	farblos	320	9.1	grünlich	470 ^{a, b)} 700 ^{b)}	—	—	—
c	farblos	315	9.6	grünlich	450 ^{a)}	—	—	—
d	gelb	376	6.8	blau	634	2.6	23100	—
e	—	—	—	violett	—	—	—	—
f	farblos	373	10.4	blau	604	8.8	—	—

a) Bei ca. -196°C gemessen. — b) Durch Blitzspektroskopie erhalten. — c) Quantenausbeute der Ringöffnungsreaktion **5** \rightarrow **8**.

Abb. 1 zeigt das UV-Spektrum von **5a**. Wurde **5a** belichtet, danach mit Perchlorsäure in das entsprechende Salz übergeführt und das Spektrum aufgenommen und dann die Probenlösung mit Diethylamin versetzt, so erhielt man ein UV-Spektrum, das identisch ist mit dem von **8a**, dem Photoprodukt von **5a**.

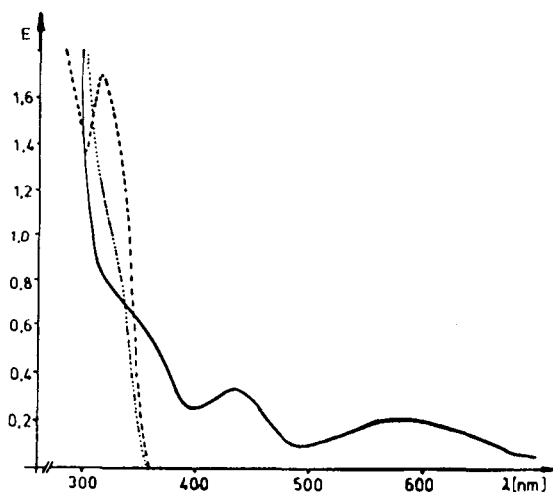


Abb. 1. UV-Spektren von $5a$ in CH_2Cl_2 -----; $8a + HClO_4$; $8a + HClO_4 + HNEt_2$ ———

Von den Polyhydroindolizinen wurden an charakteristischen Vertretern Blitzspektren aufgenommen. In Übereinstimmung mit den oben charakterisierten Tieftemperatur-UV-Studien zeigte die Blitzspektroskopie, daß nur das zu 5 strukturisomere Tetrahydroindolizin $5'h$ photochrome Eigenschaften aufwies. Alle anderen Polyhydroindolizine, d. h. $5'i$, $5'k$, $6a$, b und 7 waren nicht mehr photochrom (s. Tab. 2).

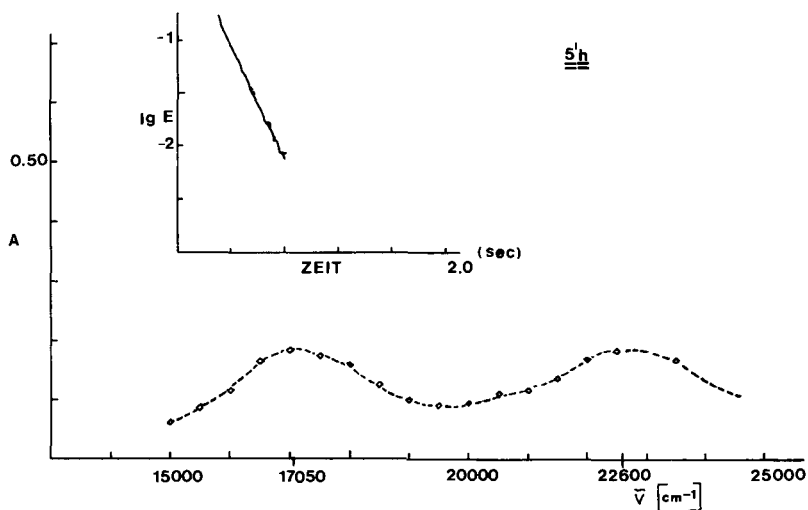


Abb. 2. Blitzspektrum von $5'h$ und Kinetik des thermischen Ringschlusses $9 \rightarrow 5'h$

Tab. 2. UV- und Blitzspektren von 5'h – k

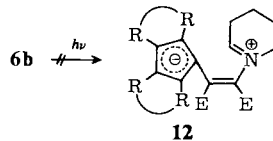
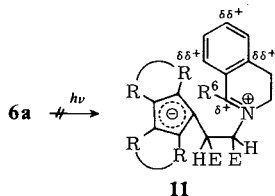
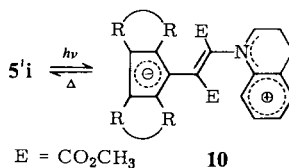
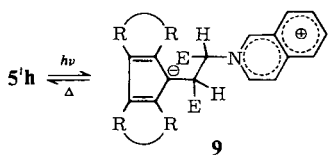
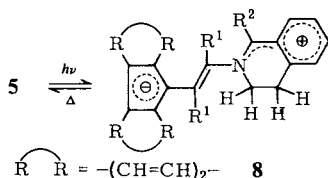
	Tetrahydroindolizine λ_{\max} [nm] ($\epsilon \cdot 10^{-4}$)	Betaine λ_{\max} [nm]	photochrom ^{a)} $t_{1/2}$
5'h	311 (12.1) 265 (19.4) 228 (25.8)	587 ^{b)} 442 ^{b)}	+ ^{b)}
5'i			—
5'k			—

a) Durch Tieftemperatur-UV-Messung. — b) Blitzspektroskopie.

In Abb. 2 ist das Blitzspektrum sowie die Zerfallskinetik der Farbform von 5'h wiedergegeben. Die Reaktion ist eindeutig 1. Ordnung. Die aus der Reaktionsgeschwindigkeit berechnete Halbwertszeit ist in Tab. 1 aufgeführt.

Diskussion

In der vorliegenden Untersuchung sollte studiert werden, inwieweit das Dihydroindolizin-System **1** hydriert werden kann, ohne daß die photochromen Eigenschaften verloren gehen. Man findet folgendes: Wird in **1** eine der Doppelbindungen hydriert, so werden die Verbindungen **5**, **6** und **7** farblos, im UV-Spektrum resultiert eine Verschiebung des Absorptionsmaximums der Indolizine wie auch der Betaine zu niedrigeren Wellenlängen.



Wesentlich für das Auftreten der Photochromie bei **5** ist die Ausbildung der mesomeriestabilisierten Betainstruktur vom Typ **8**. Ausgehend von den Tetrahydroindolizinen **5** ist die Konjugation des Betains **8** über die Doppelbindung noch ausreichend, um Photochromie bei Raumtemperatur zu gewährleisten. Wird die zentrale Doppelbindung hydriert unter Erhalt des Isochinolinium-Systems, so kommt man, ausgehend von **5'h**, zum Tetrahydroindolizin **9**. Trotz unterbrochener Konjugation ist **5'h** noch photochrom, wenn auch die Betainform **9** nur bei tiefer Temperatur oder mit Hilfe der Blitzspektroskopie zu beobachten ist. Hier scheint die Stabilisierung der positiven Teilladung im Heterocyclus auszureichen, um Photochromie zu ermöglichen.

Warum allerdings das zu **5'h** isomere **5'i** nicht mehr photochrom ist, bleibt unklar (eine sehr kurzlebige Form **10** kann jedoch nicht ausgeschlossen werden). In **6a** und **b** und insbesondere in **7** sind jedoch die Chromophore derart reduziert, daß die ringoffenen Formen **11** und **12** nicht mehr farbig sind. Es bleibt darüber hinaus offen, ob in **6** und **7** überhaupt eine photochemische Ringöffnung abläuft.

Zusammenfassend kann festgestellt werden: 1) Die Photochromie bei Spiro-dihydroindolizinen **1** beruht auf der electrocyclischen Ringöffnung eines 6π -Systems¹⁹; 2) kann die positive Ladung in einem 6-Ringaromaten wie in **8** stabilisiert werden, so sind auch Tetrahydroindolizine photochrom; und 3) die einzige bis jetzt bekannte Ausnahme zu diesen Regeln stellt die photoinduzierte Ringöffnung **5'h** \rightarrow **9** dar, die auf einem einfachen σ -Bindungsbruch beruhen dürfte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. J. Knabe für die Überlassung einiger Dihydrochinoline gedankt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Apparat der Fa. Büchi, Smp.-20. – IR-Spektren: Spektrophotometer IR-4320 der Fa. Beckman und Spektrometer Leitz Unicam SP 200. – UV/VIS-Spektren: Cary 14-Spektrometer der Applied Physics Corp. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 und Bruker WH 90, TMS als innerer Standard. – Massenspektren: 70 eV, Gerät 311 der Fa. Varian-MAT. – Elementaranalysen nach der Ultramikroschnellmethode von Walisch²⁰.

Der Reaktionsverlauf wurde im allgemeinen dünnschichtchromatographisch (DC-Mikrokarten SI F der Fa. Riedel-de Haën AG) verfolgt. Säulenchromatographische Trennungen wurden an MN-Kieselgel 60 (0.05–0.2 mm) der Fa. Macherey, Nagel & Co. vorgenommen. Die Blitzspektren wurden in CHCl₃ aufgenommen, $c \approx 10^{-4}$ mol/l. Die Lösungen wurden mit Argon gespült, die Küvette hatte eine Länge von 5 cm. Die Blitzenergie betrug 25 J. Als Gerät wurde ein Eigenbau²¹) verwandt.

*5',6'-Dihydro-10b'-methylspiro[fluoren-9,1'(10b'H)-pyrrolo[2,1-a]isochinolin]-2',3'-dicarbonsäure-dimethylester (5a)*²²): Gemäß der Darstellung von **5b** wurden 500 mg (1.63 mmol) Spirocyclopropen **3a** in 40 ml Ether mit 240 mg (1.63 mmol) frisch destilliertem 3,4-Dihydro-1-methylisochinolin umgesetzt. Nach 4stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde aufgearbeitet. Ausb. 510 mg (69%) farblose Kristalle vom Schmp. 208 °C. – IR (KBr): 2990 (C–H), 1750 und 1690 (C=O), 1595 cm⁻¹ (C=C). – UV (CHCl₃): λ_{\max} = 314 nm (ϵ = 9967). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.26 und 4.06 (s; je 3 H, CO₂CH₃), 1.81 (s; 3 H, CH₃), 3.11 (dd, J_{AB} = 2 Hz; 2H, 5'-H), 3.59 (m; 2H, 6'-H), 6.00–7.75 (m; 12H, Aromaten-H). – MS: m/e = 451 (M^+ , 89%), 436 ($M - CH_3$, 100),

392 (M - CO₂CH₃, 72), 377 (M - CO₂CH₃ - CH₃, 87), 333 (M - 2 CO₂CH₃, 59), 318 (M - 2 CO₂CH₃ - CH₃, 15), 247 (M - 2 CO₂CH₃ - C₉H₈N - CH₃, 37), 189 (M + H - 2 CO₂CH₃ - C₉H₈N - CH₃, 68).

C₂₉H₂₅NO₄ (451.5) Ber. C 77.1 H 5.6 N 3.1 Gef. C 76.9 H 5.6 N 3.0

*5',6'-Dihydro-10b'-phenylspiro[fluoren-9,1'(10b'H)-pyrrolo[2,1-a]isochinolin]-2',3'-dicarbonsäure-dimethylester (5b)*²²: 306 mg (1.00 mmol) Spirocyclopropen **3a** in 50 ml trockenem Ether wurden mit 300 mg (1.44 mmol) 3,4-Dihydro-1-phenylisochinolin versetzt. Es trat sofort eine tiefe Grünfärbung auf. Die Lösung wurde 3 d bei Raumtemp. im abgedunkelten Kolben gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der rotbraune Rückstand aus Ether/Pentan umkristallisiert, und es wurden 374 mg (73%) farblose Kristalle vom Schmp. 248 °C (Zers.) isoliert. - IR (KBr): 3010, 2920 (C-H), 1735 und 1685 (C=O), 1590 (C=C), 1490, 1440, 1370 cm⁻¹. - UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 320 nm (ε = 9.1 · 10³); Betain: λ_{max} = 470 nm. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.18 und 4.11 (s; je 3H, CO₂CH₃), 2.70–3.10 (m; 2H), 3.50–3.72 (m; 2H), 5.84 (d, J = 8 Hz; 1H, Aromaten-H), 6.25–7.85 (m; 16H, Aromaten-H).

C₃₄H₂₇NO₄ (511.6) Ber. C 79.84 H 4.89 N 2.74 Gef. C 79.77 H 5.18 N 2.76

*5',6'-Dihydro-8',9'-dimethoxy-10b'-(2-thienyl)spiro[fluoren-9,1'(10b'H)-pyrrolo[2,1-a]isochinolin]-2',3'-dicarbonsäure-dimethylester (5c)*²²: 306 mg (1.00 mmol) Spirocyclopropen **3a** in 50 ml trockenem Ether wurden mit 297 mg (1.00 mmol) 3,4-Dihydro-6,7-dimethoxy-1-(2-thienyl)-isochinolin versetzt. Die sich gelbgrün färbende Lösung wurde 14 h bei Raumtemp. im abgedunkelten Kolben gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurden aus dem schwach rosa gefärbten Rückstand durch Umkristallisieren aus Ether/Pentan 520 mg (95%) farblose Kristalle vom Schmp. 265 °C isoliert. - IR (KBr): 3200, 2990, 2970 (C-H), 1740 und 1680 (C=O), 1580, 1510 cm⁻¹. - UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 314 nm (ε = 9.65 · 10³); Betain: λ_{max} = 450 nm. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.24 und 4.13 (s; je 3H, CO₂CH₃), 3.37 und 3.74 (s; je 3H, OCH₃), 2.85–3.20 (m; 2H), 3.50–3.70 (m; 2H), 5.98 (s; 1H, Thiophen-H), 6.20–6.50 (m; 2H, Thiophen-H), 6.80–7.70 (m; 8H, Aromaten-H).

C₃₄H₂₉NO₆S (577.7) Ber. C 74.59 H 4.91 N 2.42 Gef. C 74.39 H 5.00 N 2.45

3'-Benzoyl-5',6'-dihydro-10b'-methylspiro[fluoren-9,1'(10b'H)-pyrrolo[2,1-a]isochinolin]-2'-carbonsäure-methylester (5f): 1.00 g (2.8 mmol) Spirocyclopropen **3f** (R¹ = CO₂CH₃ und PhCO) wurde in 30 ml Ether unter Eiskühlung mit 0.50 g (3.40 mmol) 3,4-Dihydro-1-methylisochinolin in 5 ml Dichlormethan versetzt und 45 min unter Lichtausschluß gerührt. Der ausgefallene hellbraune Feststoff wurde abfiltriert und aus Ether in der Kälte umkristallisiert. Es wurden 0.95 g (68%) eines farblosen Pulvers vom Schmp. 242 °C erhalten. - IR (KBr): 3040, 3000, 2900, 1740 (C=O), 1600 (Aromat), 1540, 1480, 1440, 1370, 1340 cm⁻¹. - UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 373 nm (ε = 10.4 · 10³); Betain: λ_{max} = 604 nm. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.70–6.63 (m; 17H, Aromaten-H), 3.81 (mc, J = 7 Hz; 2H, 5'-H), 3.32 (s; 3H, CO₂CH₃), 3.17–2.64 (m; 2H, 6'-H), 1.89 (s; 3H, CH₃).

C₃₄H₂₇NO₂ (497.6) Ber. C 82.07 H 5.47 N 2.82 Gef. C 81.79 H 5.43 N 2.62

Umsetzung von 3g mit 3,4-Dihydro-1-methylisochinolin: 1.50 g (3.8 mmol) Spirocyclopropen **3g** wurden mit 0.80 g (5.51 mmol) 3,4-Dihydro-1-methylisochinolin in 50 ml Ether umgesetzt. Die sofort entstandene tiefblaue Lösung färbte sich nach 4 h Rühren bei Raumtemp. dunkelrot. Einengen der Lösung und Anreiben mit einem Glasstab ergaben 1.20 g (58%) rote Kristalle, die nochmals aus Ether umkristallisiert wurden. Schmp. 178 °C (Zers.). - IR (KBr): 3040, 3000, 2920, 1645 (C=O), 1620 (Aromat), 1580, 1475, 1430, 1355, 1330, 1300 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.38–6.77 (m; 22H, Aromaten-H), 3.60–3.33 (m; 1H, 6'-H), 3.24–2.92 (m; 1H, 6'-H),

2.72 (mc, $J = 2$ Hz; 2H, 5'-H), 1.16 (s; 3H, CH₃). – MS: $m/e = 438$ ($M^+ - \text{COPh}$, 6%), 333 ($M^+ - 2 \text{ COPh}$, 2).

C₃₉H₂₉NO₂ (543.6) Ber. C 86.16 H 5.38 N 2.58 Gef. C 85.56 H 5.54 N 2.54

*5',6'-Dihydro-10b'-phenylspiro[fluoren-9,1'(10b'H)-pyrrolo[2,1-a]isochinolin]-2',3'-dicarbonitril (5d)*²²: 500 mg (1.86 mmol) Spiropyrazol **2d** in 200 ml trockenem Ether wurden mit 900 mg (4.32 mmol) 3,4-Dihydro-1-phenylisochinolin versetzt. Diese Lösung wurde 10 min mit Reinstickstoff gespült und anschließend mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe HPK-125W photolysiert. Nach 30 min war die berechnete Stickstoffmenge entwichen und die Photolyse wurde beendet. Nach Einengen der Lösung fielen in der Kälte tiefblaue Nadeln mit einem Schmp. von 173 °C an. Ausb. 450 mg (56%). – IR (KBr): 3060, 3040 (C–H), 2220w, 2180s (C≡N), 1610, 1600, 1520, 1500, 775, 530 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} = 376$ nm ($\epsilon = 6.76 \cdot 10^3$); **8d** (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} = 634.5$ nm ($\epsilon = 2.63 \cdot 10^4$). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.43$ (t, $J = 7.5$ Hz; 2H), 4.66 (t, $J = 7.5$ Hz; 2H), 7.05–7.85 (m; 17H, Aromaten-H).

*5',6'-Dihydro-10b'-methylspiro[fluoren-9,1'(10b'H)-pyrrolo[2,1-a]isochinolin]-2',3'-dicarbonitril (5e)*²²: 500 mg (1.86 mmol) Spiropyrazol **2d** in 200 ml trockenem Ether wurden mit 1.0 g (6.79 mmol) 3,4-Dihydro-1-methylisochinolin versetzt. Die Lösung wurde mit Reinstickstoff gespült und wie bei **5d** beschrieben photolysiert. Es wurde ein rotviolett Pulver erhalten, das sich als sehr instabil erwies. Schmp. 163 °C (Zers.). Ausb. 408 mg (53%). – IR (KBr): 3080, 3040, 2980, 2960 (C–H), 2280s, 2230m (C≡N), 1700, 1600, 1570, 1450, 1410, 1370 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.12$ (s; 3H, CH₃), 3.41–3.62 (m; 2H), 4.50–4.79 (m; 2H), 7.1–7.9 (m; 12H, Aromaten-H).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydrierung der Verbindungen 1: Die zu hydrierende Substanz **1** wird in wenig Essigsäure-ethylester gelöst und das Reaktionsgefäß mit der gelösten Substanz evakuiert. Nach der Spülung mit Stickstoff wird der Katalysator zugegeben und wieder evakuiert. Dann wird Wasserstoff in den Reaktionskolben geleitet und mit geringem Wasserstoffüberdruck mit der Schüttelapparatur hydriert.

*2',3'-Dihydrospiro[fluoren-9,1'(10b'H)-pyrrolo[2,1-a]isochinolin]-cis-2',3'-dicarbonsäure-dimethylester (5'h)*²²: 1.00 g (2.30 mmol) **1h** wurden in 70 ml Essigsäure-ethylester gelöst und mit 0.40 g Platin(IV)-oxid bis zur Aufnahme von 1 Moläquiv. Wasserstoff hydriert. Nach der Aufarbeitung fielen 0.85 g (85%) eines farblosen Pulvers vom Schmp. 162 °C an. – IR (KBr): 3050 und 2950 (C–H), 1750 und 1745 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.85$ und 3.83 (s; je 3H, CO₂CH₃), 2.60 (m; 1H, 5'-H), 3.20 (m; 1H, 6'-H), 3.77 (dd, $J_{AB} = 10$ Hz; 1H, 3'-H), 4.14 (dd, $J_{AB} = 10$ Hz; 1H, 2'-H), 4.32 (s; 1H, 10b'-H), 6.85–7.90 (m; 12H, Aromaten-H). – MS: $m/e = 437$ (M^+ , 45%), 436 ($M - 1$ H, 23), 435 ($M - 2$ H, 7), 382 ($M - 3$ H – C₄H₄, 52), 322 ($M - 2$ H – C₄H₄ – CO₂CH₃, 20), 189 ($M - H - 2 \text{ CO}_2\text{CH}_3 - \text{Isochinolin}$, 34).

C₂₈H₂₃NO₄ (437.5) Ber. C 76.8 H 5.3 N 3.2 Gef. C 76.6 H 5.4 N 3.1

9',10'-Dihydrospiro[fluoren-9,1'(10a'H)-pyrrolo[1,2-a]chinolin]-2',3'-dicarbonsäure-dimethylester (5'i): 0.80 g (1.84 mmol) **1i** wurden bis zur Aufnahme von 1 Moläquiv. Wasserstoff hydriert. Nach Umkristallisieren aus Ether wurden 0.68 g (85%) eines farblosen Pulvers vom Schmp. 184 °C erhalten. – IR (KBr): 2950 (C–H), 1740 und 1685 (C=O), 1595 cm⁻¹. – ¹H-NMR: $\delta = 3.25$ und 4.06 (s; je 3H, CO₂CH₃), 2.71 (dd, $J_{AB} = 4$ Hz; 2H, 10'-H), 4.54 (dd, $J_{AB} = 4$ Hz; 2H, 11'-H), 5.58 (t, $J = 2$ Hz; 1H, 10a'-H), 7.05–7.87 (m; 12H, Aromaten-H). – MS: $m/e = 437$ (M^+ , 78%), 436 ($M - 1$ H, 9), 435 ($M - 2$ H, 30), 378 ($M - \text{CO}_2\text{CH}_3$, 38), 319 ($M - 2 \text{ CO}_2\text{CH}_3$, 25), 189 ($M - H - 2 \text{ CO}_2\text{CH}_3 - \text{Chinolin}$, 28).

C₂₈H₂₃NO₄ (437.5) Ber. C 76.8 H 5.3 N 3.2 Gef. C 76.7 H 5.4 N 3.0

7',8'-Dihydrospiro[fluoren-9,1'(8a'H)-pyrrolo[2,1-b]pyridazin]-2',3'-dicarbonsäure-dimethylester (5'k)²²⁾: Gemäß der allgemeinen Vorschrift wurden 300 mg (0.78 mmol) **1k** in 40 ml Essigsäure-ethylester gelöst und nach Zugabe von 0.15 g Platin(IV)-oxid bis zur berechneten Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach Abzug des Lösungsmittels wurde der Rückstand an einer kurzen Säule mit Dichlormethan chromatographiert und lieferte nach Umkristallisation aus Ether farblose Kristalle vom Schmp. 190°C. Ausb. 230 mg (75%). — IR (KBr): 2950 (C—H), 1750 und 1700 (C=O), 1615 (C=N), 1600 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.30 und 4.04 (s; je 3H, CO₂CH₃), 1.40 (m; 2H, 8'-H), 2.12 (m; 2H, 7'-H), 4.37 (dd, J_{AB} = 4 Hz; 1H, 6'-H), 6.83 (t, J = 2.5 Hz; 1H, 8a'-H), 7.31–7.86 (m; 8H, Aromaten-H). — MS: m/e = 388 (M⁺, 49%), 387 (M – 1H, 99), 386 (M – 2H, 100), 329 (M – CO₂CH₃, 92), 270 (M – 2 CO₂CH₃, 98), 189 (M + 1H – 2 CO₂CH₃ – N₂C₄H₆, 95).

C₂₃H₂₀N₂O₄ (388.4) Ber. C 71.1 H 5.2 N 7.2 Gef. C 71.1 H 5.3 N 7.2

2',3',5',6'-Tetrahydro-10b'-methylspiro[fluoren-9,1'(10b'H)-pyrrolo[2,1-a]isochinolin]-cis-2',3'-dicarbonsäure-dimethylester (6a): Die Hydrierung von **1a** gemäß der allgemeinen Vorschrift ergab in 45proz. Ausb. ein farbloses Pulver vom Schmp. 162°C. — IR (KBr): 2950 und 2850 (C—H), 1735 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.83 und 3.91 (s; je 3H, CO₂CH₃), 1.62 (s; 3H, CH₃), 2.87 (m; 2H, 5'-H), 3.34 (m; 2H, 6'-H), 4.13 (dd, J_{AB} = 10 Hz; 1H, 3'-H), 4.32 (dd, J_{AB} = 10 Hz; 1H, 2'-H), 5.82–8.30 (m; 12H, Aromaten-H). — MS: m/e = 454 (M + 1H, 29%), 453 (M⁺, 71), 452 (M – 1H, 15), 451 (M – 2H, 22), 439 (M + H – CH₃, 67), 438 (M – CH₃, 100), 394 (M – CO₂CH₃, 59), 335 (M – 2 CO₂CH₃, 18), 320 (M – 2 CO₂CH₃ – CH₃, 64), 205 (M – 2 CO₂CH₃ – 2H – Isochinolin, 65), 190 (M – 2 CO₂CH₃ – CH₃ – 2H – Isochinolin, 59), 189 (M – 2 CO₂CH₃ – CH₃ – 3H – Isochinolin, 44).

C₂₉H₂₇NO₄ (453.5) Ber. C 76.8 H 6.0 N 3.1 Gef. C 76.8 H 6.1 N 3.1

5',6',7',8'-Tetrahydrospiro[fluoren-9,1'(8a'H)-indolizin]-2',3'-dicarbonsäure-dimethylester (6b): Gemäß der allgemeinen Hydriervorschrift wurden 2.03 g (5.26 mmol) **1l** in 80 ml Essigsäure-ethylester gelöst. Nach Zugabe von 0.40 g Platin(IV)-oxid (0.60 g Palladium) wurde bis zum berechneten Verbrauch an Wasserstoff hydriert. Aufgearbeitet wurde, indem der Katalysator abgetrennt und das Lösungsmittel abgezogen wurde. Umkristallisiert aus Ether ergaben sich 1.07 g (52%) farblose Kristalle vom Schmp. 170°C. — IR (KBr): 2995 (C—H), 1785 und 1740 (C=O), 1590 cm⁻¹ (C=C). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 327 nm (ε = 10880). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.22 und 3.97 (s; je 3H, CO₂CH₃), 3.00 (m; 2H, 8'-H), 3.72 (m; 1H, 8a'-H), 0.81–1.83 (m; 6H, C₃H₆N), 7.22–7.83 (m; 8H, Aromaten-H). — MS: m/e = 389 (M⁺, 31%), 388 (M – 1H, 100), 387 (M – 2H, 49), 386 (M – 3H, 4), 330 (M – CO₂CH₃, 98), 189 (M – 2 CO₂CH₃ – C₅H₉N, 56).

C₂₄H₂₃NO₄ (389.5) Ber. C 74.0 H 6.0 N 3.6 Gef. C 73.8 H 6.0 N 3.4

2',3',4a',5',6',7',8',8a',9',10'-Decahydrospiro[fluoren-9,1'(10a'H)-pyrrolo[1,2-a]chinolin]-cis-2',3'-dicarbonsäure-dimethylester (7): Wurde **1i** bis zur Aufnahme von 4 Moläquivv. Wasserstoff hydriert, so ergab sich ein farbloses Pulver von **7** (70%) vom Schmp. 83°C. — IR (KBr): 2950 (C—H), 1760 und 1740 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.07 und 3.87 (s; je 3H, CO₂CH₃), 1.24 und 1.64 (m; 11H, NC₉H₁₁), 0.62 (d, J = 4 Hz; 1H, 6'-H), 2.72 (d, J = 4 Hz; 1H, 5'-H), 2.50 (s; 1H, 8a'-H), 3.72 (dd, J_{AB} = 10 Hz; 1H, 3'-H), 4.09 (dd, J_{AB} = 10 Hz; 1H, 2'-H), 7.33–7.93 (m; 8H, Aromaten-H), 8.70 (m; 1H, 8'-H). — MS: m/e = 445 (M⁺, 14%), 444 (M – 1H, 3), 443 (M – 2H, 5), 386 (M – CO₂CH₃, 29), 189 (M – H – 2 CO₂CH₃ – Chinolin, 17).

C₂₈H₃₁NO₄ (445.6) Ber. C 75.5 H 7.0 N 3.1 Gef. C 75.7 H 6.9 N 2.8

Wurde **5'i** bis zur Aufnahme von 3 Moläquivv. Wasserstoff hydriert, so wurde **7** mit 65% Ausb. erhalten.

- 1) 10. Mitteil.: Photochrome Systeme; 9. Mitteil.: *H. Dürr, H. Groß und W. Rettig*, J. Photochem., im Druck.
- 2) *G. A. Delzenne*, Adv. Photochem. **11**, 1 (1979).
- 3) *E. Schumacher*, Chimia **32**, 193 (1978); *H. D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schlecker und R. Weitz*, Angew. Chem. **91**, 696 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 652 (1979).
- 4) *H. Groß und H. Dürr*, Angew. Chem. **94**, 204 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 216 (1982); *G. Hauck und H. Dürr*, Angew. Chem. **91**, 1010 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 945 (1979).
- 5) *H. Dürr, R. Sergio und W. Schmidt*, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1132.
- 6) *H. Dürr und B. Weiß*, Angew. Chem. **87**, 674 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 646 (1975).
- 7) *H. Dürr, B. Ruge und T. Ehrhardt*, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 214.
- 8) *H. Dürr und V. Fuchs*, Tetrahedron Lett. **1976**, 214.
- 9) *H. Dürr und R. Sergio*, Chem. Ber. **107**, 2027 (1974).
- 10) *H. Dürr, H. Kober, R. Sergio, W. Schmidt und V. Formacek*, Chem. Ber. **107**, 2037 (1974).
- 11) *H. Dürr, R. Sergio und W. Gombler*, Angew. Chem. **84**, 215 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 224 (1972).
- 12) *H. Dürr, S. Fröhlich, B. Schley und H. Weisgerber*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 843.
- 13) *K. D. Zils*, Staatsexamensarbeit, Univ. des Saarlandes 1980.
- 14) *F. Zymalkowski*, Katalytische Hydrierung, Enke Verlag, Stuttgart 1965.
- 15) *J. Curtze, R. Dach, K. H. Duchardt und F. Kröhnke*, Chem. Ber. **112**, 2197 (1979).
- 16) *Th. Eicher und D. Krause*, Tetrahedron Lett. **1979**, 1213.
- 17) *Th. Eicher, J. L. Weber und G. Chatila*, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1203.
- 18) *R. v. Ammon und R. D. Fischer*, Angew. Chem. **84**, 737 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 675 (1972).
- 19) *C. Dorweiler*, unveröffentlichte Ergebnisse von MINDO/3-Rechnungen.
- 20) *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).
- 21) *H. Hermann, F. W. Grevels, A. Henne und K. Schaffner*, J. Phys. Chem. **86**, 5151 (1982).
- 22) *H. Dürr, H. Groß und K. D. Zils*, D. O. S. P 32202671 (1981).

[82/83]