

## Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 16<sup>1)</sup>

### Ein neuer Weg zu $\delta$ -Carbolinen durch templatgesteuerte Mehrfachcyclisierung von Alkenyl-, Dienyl- sowie Thienylcarben-Komplexen mit Arylisocyaniden

Rudolf Aumann\*<sup>a</sup>, Heinrich Heinen<sup>a</sup>, Carl Krüger<sup>b</sup> und Yi-Hung Tsay<sup>b</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster<sup>a</sup>,  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster, und  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>b</sup>,  
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim/Ruhr

Eingegangen am 28. Mai 1986

$\delta$ -Carbolinone 5 können verblüffend einfach durch Kondensation von Alkenyl- bzw. Dienylcarben-Komplexen 1 mit Phenylisocyanid hergestellt werden. Als Zwischenstufen treten Ketenimin-Komplexe auf, von denen eine Kristallstrukturanalyse zeigt, daß der Ligand über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs koordiniert ist. Aus einem Thienylcarben-Komplex 7 wurde ein Thieno- $\delta$ -carbolin 9 erhalten und spektroskopisch sowie kristallographisch untersucht.

#### Organic Syntheses via Transition Metal Complexes, 16<sup>1)</sup>

#### A Novel Route to $\delta$ -Carbolines via Template Induced Multiple Cyclisation of Alkenyl-, Dienyl-, or Thienylcarbene Complexes with Aryl Isocyanides

We report on a surprisingly facile synthesis of  $\delta$ -carbolinones 5 via the condensation of alkenyl- or dienylcarbene complexes 1 with phenyl isocyanide. Ketenimine complexes of which the ligand is coordinated through the lone pair on nitrogen are intermediates of this reaction. We also obtained a thieno- $\delta$ -carbolin 9 from the corresponding thienylcarbene complex 7 and determined its structure by spectroscopic means and an X-ray analysis.

Wir beschrieben kürzlich eine templatgesteuerte Cyclisierung von Carben-Komplexen mit Arylisocyaniden zu Indolen<sup>1)</sup>. Nach unserem Verfahren lassen sich auch Mehrfachcyclisierungen zu  $\delta$ -Carbolinen durchführen, die nunmehr in einem „Eintopfverfahren“ aus Alkenyl- 1 oder Thienylcarben-Komplexen 7 und Arylisocyaniden 2 verblüffend einfach zugänglich sind.

Wir haben früher gezeigt, daß Carbenkomplexe mit Isocyaniden zu Ketenimin-Komplexen 3 reagieren<sup>2)</sup>. Eine Kristallstrukturanalyse des N-Cyclohexyl-Derivats 3' (Abb. 1) bestätigt unsere Annahme, daß der Ketenimin-Ligand über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs koordiniert ist.

3 addiert Phenylisocyanid unter Cyclisierung zum Indol-Komplex 4<sup>1)</sup>. Daß diese Umwandlung innerhalb der Ligandsphäre erfolgt, wurde nicht explizit nachgewiesen; es gelang jedoch, einen zu 4 analogen Pyrrol-Komplex kristallin zu isolieren<sup>3)</sup>.

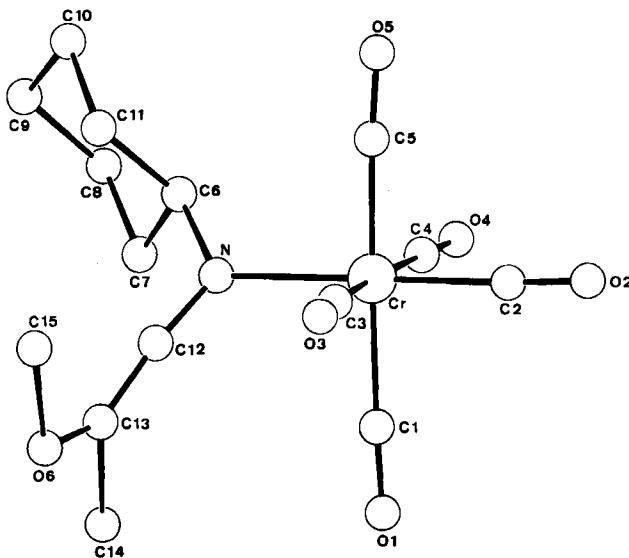
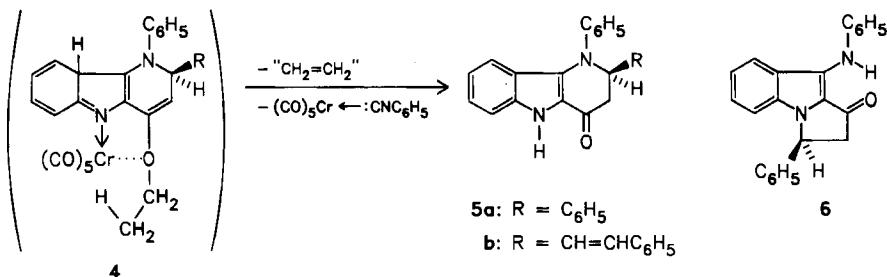
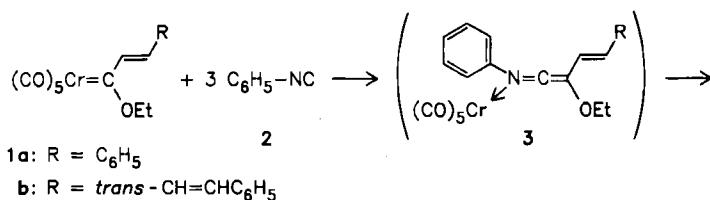
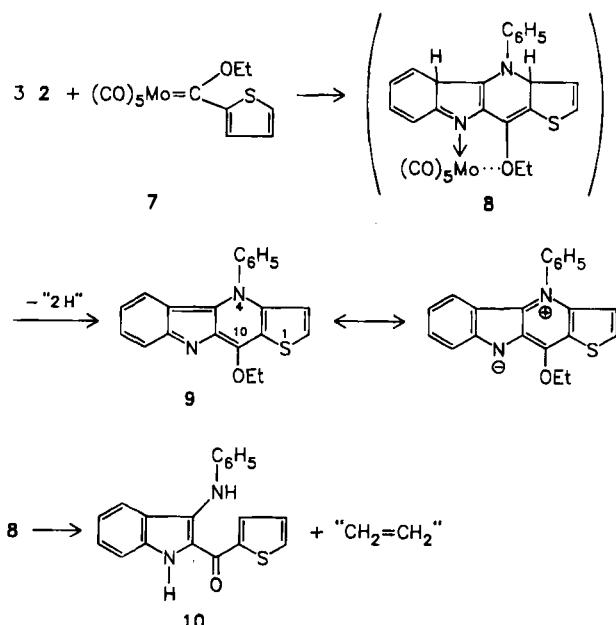


Abb. 1. Molekülstruktur von  $(CO)_5Cr[cC_6H_{11}-N=C=C(OCH_3)CH_3]$  3' (Strukturdaten und Beschreibung s. u.)

4 wandelt sich offensichtlich spontan zum  $\delta$ -Carbolinon 5 um. Als treibende Kraft hierfür kommt die Ausbildung einer C=O-Gruppe in Betracht. Die Abspaltung der Ethylgruppe wird durch Chelatisierung begünstigt. Möglicherweise entstehen Ethylen und ein Metallhydrid, von dem der Wasserstoff auf das  $\alpha$ -C-Atom der C=O-Gruppe übertragen wird. Wasser scheint die Reaktion nicht zu beeinflussen; zumindest erhält man in trockenem Petrolether angenehrt gleiche Ausbeuten wie in feuchtem THF.

Die Strukturen der leuchtend gelben, an Tageslicht deutlich fluoreszierenden  $\delta$ -Carbolinone **5** wurden spektroskopisch ermittelt: Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5a** ( $25^\circ\text{C}$ , 300 MHz) zeigt ein AB-System bei  $\delta = 3.06$  und  $3.40$ , wobei  $^2J = -17.1$  Hz auf die Nachbarschaft eines  $\pi$ -Systems ( $\text{C}=\text{O}$ ) hinweist. Die vier Linien des AB-Systems sind durch das Methinproton bei  $25^\circ\text{C}$  in Dublette von jeweils  $^3J = 5.7$  Hz aufgespalten. Wir folgern daraus, daß die  $\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe pseudoaxial, die  $N-\text{C}_6\text{H}_5$ -Gruppe pseudoäquatorial angeordnet ist. Bei  $-50^\circ\text{C}$  wird diese Aufspaltung unterschiedlich ( $^3J = 5.8$  und  $3.8$  Hz), was ebenso wie die auffallende Tieffeldverschiebung des NH-Signals von  $8.78$  ( $25^\circ\text{C}$ ) auf  $10.30$  ppm ( $-50^\circ\text{C}$ ) durch Verfestigung der H-Brücken auf ein allmähliches Einfrieren der konformativen Beweglichkeit des Sechsringes hindeutet. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten sprechen gegen eine Pyrrolo[1,2-*a*]indol-Struktur **6**, die als Alternative zu **5** in Betracht gezogen wurde.

Carbolinone erhielten wir nicht nur bei Kondensation von **2** mit Alkenyl-**1**, sondern überraschenderweise auch mit reaktiven Arylcarben-Komplexen, wenngleich in nur geringer Ausbeute. Die mehrstufige Reaktion läßt sich jedoch bequem im „Eintopfverfahren“ durchführen, was diesen Nachteil etwas ausgleicht; so kristallisiert z. B. bei Umsetzung des Thienylcarben-Komplexes **7** mit drei Äquivalenten **2** in Petrolether der orange Tetracyclus **9** direkt aus der Reaktionsmischung.



Als Hauptreaktion tritt der Zerfall von **8** zum 2-Thenoylindol **10**<sup>1)</sup> und (vermutlich) Ethylen (s.o.) ein.

An der Bildung von **9** sind zwei Cyclisierungsschritte beteiligt, von denen der zweite einer Dienonimin/Dihydropyridin-Umwandlung<sup>4)</sup> entspricht. Der Molyb-

dänrest erleichtert diese Umwandlung und ermöglicht die Einbeziehung eines aromatischen Systems, da einerseits durch die Chelatisierung sterisch günstige Voraussetzungen für die Bildung von **8** geschaffen und andererseits die Rearomatisierung durch das Metall begünstigt wird.

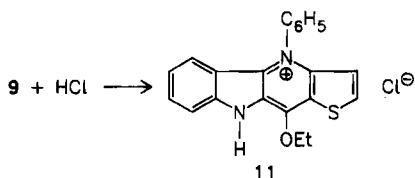
Die Strukturzuordnung von **9** anhand spektroskopischer Daten war schwierig. Das Massenspektrum zeigt lediglich, daß **9** durch Kondensation zweier Phenylisocyanid- mit einer Ethoxythienylcarben-Einheit unter Verlust zweier H-Atome entstanden ist. Aus dem Protonenkopplungsmuster der Verbindung wird deutlich, daß sowohl am *N*-Phenyl- als auch am 2-Thienylrest Wasserstoffatome substituiert wurden. Die *ortho*-Protonen der zweiten *N*-Phenylgruppe zeigen keine Hochfeldverschiebung durch einen +M-Effekt ( $H_{ortho}$ :  $\delta = 7.54$ ), was auf anderweitige Beanspruchung des freien Elektronenpaares hindeutet. Im IR-Spektrum fehlen erwartungsgemäß vNH-Banden. Das Resonanzsignal der  $OCH_2$ -Gruppe ist (durch Anisotropie-Effekte) auffallend stark nach tiefem Feld ( $\delta = 5.77$ ) verschoben und zeigt keine diastereotope Aufspaltung. Aufgrund dieser Daten ordnen wir **9** ver-suchsweise ein Thieno[3,2-*b*]-δ-carbolin-Gerüst zu.

Im Einklang mit dem überwiegend aromatischen Charakter von **9**, der den Beitrag polarer Grenzstrukturen zum Grundzustand erfordert, zeigt sich ein starker Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage der  $^1H$ -NMR-Signale (Tab. 1). Die Hochfeldverschiebung der Thienyl- sowie der  $N-C_6H_5$ -Protonen in Benzol um 0.66–0.88 ppm führen wir auf Anisotropie-Effekte bei Adduktbildung mit dem Sechsring-Stickstoff als Zentrum zurück.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen der Protonenresonanzsignale von **9** und **11** in  $CDCl_3$  und  $C_6D_6$  ( $\delta$ -Werte,  $25^\circ C$ ; a) **9** in  $CDCl_3$ ; b) **9** in  $C_6D_6$ ; c) Änderung der Chemischen Verschiebungen von **9** beim Austausch von  $CDCl_3$  gegen  $C_6D_6$ ; d) **11** in  $CDCl_3$ ; e) Änderung der Chemischen Verschiebungen bei Protonierung von **9**

	Thienyl		$N-C_6H_5$		jeweils ABCD von $C_6H_4$				$OCH_2$	$CH_3$
a)	7.58	6.83	7.54	7.73	7.86	7.34	6.69	6.38	5.77	1.64
b)	6.70	6.23	6.80	7.07	8.33	7.43	6.83	6.60	6.03	1.60
c)	+0.88	+0.60	+0.74	+0.66	-0.47	-0.09	-0.14	-0.22	-0.26	+0.04
d)	7.98	6.98	7.63	7.86	8.44	7.55	6.95	6.29	5.57	1.73
e)	-0.40	-0.15	-0.09	-0.13	-0.58	-0.21	-0.26	+0.09	+0.20	-0.09

Erwartungsgemäß reagiert der Fünfring-Stickstoff von **9** basisch. Entsprechend fällt bei Zugabe von HCl zu einer THF-Lösung von **9** ein gelbes Salz **11** aus, dessen  $^1H$ -NMR-Spektrum den gleichen Habitus wie das von **9** aufweist



(s. Exp. Teil). Bei der Protonierung wird das dem Fünfring-Stickstoff benachbarte Proton erwartungsgemäß (um 0.58 ppm, Tab. 1) nach tieferem Feld verschoben.

Die Kristallstrukturanalyse von **9**, deren experimentelle Einzelheiten zusammen mit Daten des Ketenimin-Komplexes **3'** in Tab. 2 wiedergegeben sind, bestätigte die aus den spektroskopischen Daten abgeleitete Molekülstruktur (Abb. 2).

Tab. 2. Kristalldaten von **3'** und **9**<sup>a)</sup>

	<b>3'</b>	<b>9</b>
Formel	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> CrNO <sub>6</sub> <sup>a)</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OS <sup>b)</sup>
Molmasse	359.3	344.4
Kristallgröße (mm)	0.25 × 0.40 × 0.43	0.18 × 0.65 × 0.72
<i>a</i> (Å)	30.621 (5)	17.781 (2)
<i>b</i>	9.499 (2)	10.283 (1)
<i>c</i>	12.558 (4)	18.918 (2)
β (°)	101.52 (2)	103.747 (7)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3579.1	3359.9
<i>d</i> <sub>ber.</sub> (g · cm <sup>-3</sup> )	1.33	1.02
μ (cm <sup>-1</sup> )	6.48	8.72
<i>Z</i>	8	8
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	C2 (Nr. 5)
λ (Å)	0.71069	1.54178
Nonius CAD-4 Diffraktometer		
Meßmethode	ω - 2Θ	
Gemessene Reflexe	3224 ( $\pm h \pm k + l$ )	6871 ( $\pm h \pm k + l$ )
<i>R</i> <sub>av</sub>	0.02	0.01
Empirische Absorptionskorrektur	—	min: 0.767 max: 1.369
Unabhängige Reflexe	890	6870
Beobachtete Reflexe	646	4930
Verfeinerte Parameter	208	451
<i>R</i>	0.055	0.066
<i>R</i> <sub>w</sub>	0.070	0.082
max. Restelektronendichte	—	0.60 eÅ <sup>-3</sup>

<sup>a)</sup> Zersetzung des Kristalls während der Messung mit 20proz. Absfall der Intensität der Testreflexe. — <sup>b)</sup> 38 Reflexe im Bereich  $h0l$  mit  $l = 2n + 1$  sind schwach, jedoch eindeutig beobachtet. Die Verfeinerung in der Raumgruppe C2/c bei Annahme von Fehlordnung der Ethoxygruppe liefert unrealistische C-C-Abstände.

Als Besonderheit ist zu erwähnen, daß zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit des Kristalls vorliegen. Beide Moleküle besitzen planare Ringgerüste, die über ein Inversionszentrum in Beziehung zueinander stehen. Diese Pseudo-Symmetrie wird von der Ethoxygruppe an C3 nicht befolgt. Sie bildet in Molekül 1 einen Diederwinkel von 79° mit der Ringebene, wohingegen dieser Winkel in Molekül 2 lediglich 49° beträgt. Im Gegensatz hierzu bilden die Phenyl-

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51818, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ringe am Atom N1 beide einen Interplanarwinkel von  $94^\circ$  mit dem Gerüst. Atomkoordinaten beider unabhängiger Moleküle sind in Tab. 3 wiedergegeben. Tab. 5 enthält einige der über beide Moleküle gemittelten Bindungsabstände. Die gefundene Molekülgeometrie zeigt keine Abweichungen von den Erwartungswerten. Tab. 4 gibt die Atomkoordinaten von 3' wieder.

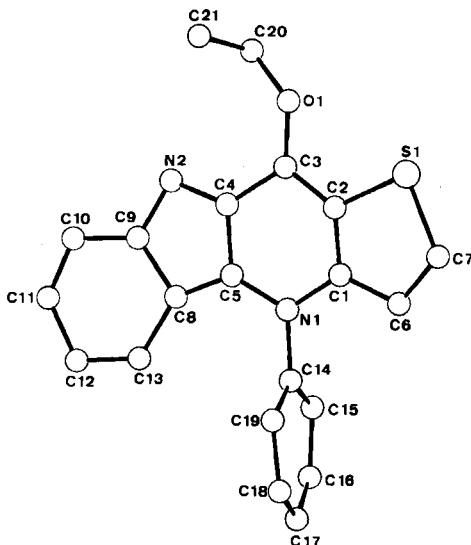


Abb. 2. Molekülstruktur von 9

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

## Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas. —  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (jeweils in  $\text{CDCl}_3$ , Zuordnung durch DR-Experimente bzw. Off-Resonance-, Breitband- oder INEPT- bzw. Gated-Decoupling): Bruker WM 300. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 298 bzw. 457. — Massenspektren: Finnigan MAT 312. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. — Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 100; Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Alufolien Kieselgel 60F 254. — Petroletherfraktion: 40–60°C.

*1,2,3,5-Tetrahydro-1,2-diphenyl-4*H*-pyrido[3,2-*b*]indol-4-on (5a):* Durch eine Lösung von 352 mg (1.00 mmol) 1a<sup>3)</sup> in 15 ml Petrolether leitet man 1 min Argon und tropft dazu bei 0°C in 10 min unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 309 mg (3.00 mmol) Phenylisocyanid (2) in 20 ml Petrolether. Nach 2 h sind bei 20°C ca. 300 mg eines grün gefärbten Kristallpulvers ausgefallen, das hauptsächlich aus 5a besteht. Anhand von DC-Tests der blaugrünen Lösung lässt sich 1a nicht mehr nachweisen; man beobachtet blaßgelbes  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})\text{Cr}(\text{CO})_3$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$  (Dichlormethan/Petrolether 1:4,  $R_F = 0.7$  bzw. 0.6) sowie einige gelb bis orange Zwischenfraktionen, die jedoch nur wenig Material enthalten. Mit Ether/Dichlormethan (1:1) wandert leuchtend gelbes 5a, das lufempfindlich und säurelabil ist. Zur Isolierung von 5a wird der gesamte Ansatz nach 2 h (20°C) einge-

dampft, in wenig Dichlormethan aufgenommen und durch „Blitzchromatographie“ an Kieselgel (Säule 20 × 2 cm) aufgearbeitet. Ausb. 150–160 mg (44–47%), Schmp. 255°C (gelbe Kristalle aus THF/Ether, –78°C). –  $^1\text{H-NMR}$  (25°C):  $\delta$  = 8.78 (1H, s, NH), 7.33–7.14 (12H, m), 6.82 (2H, m, ab –20°C bildet dieses Signal infolge einer Temperaturdrift ein d und ein t,  $J$  = 8.1 Hz), 5.22 (1H, dd,  $J$  = 5.7 und 5.7 Hz,  $\text{CHC}_6\text{H}_5$ ), 3.40 und 3.06 (je 1H, AB-System,  $J$  = –17.1 Hz, von dem jede Linie in d ( $^3J$  (25°C) = 5.7 und 5.7 Hz;  $^3J$  (–50°C) = 5.8 und 3.8 Hz, s. o.) aufgespalten ist. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 182.16 (s, C=O), 145.64 (s,  $\text{C}^5\text{-N}$ ); 139.85, 139.24 und 138.10 (je s,  $\text{C}^9\text{-N}$ ,  $\text{C}^i\text{-N-C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}^i\text{-C-C}_6\text{H}_5$ ); 129.16, 128.60, 126.88 und 123.51 (je 2C, d,  $\text{C}^o$  und  $\text{C}^m$  von  $\text{C-C}_6\text{H}_5$  und  $N\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 127.85 und 127.56 (je 1C, d,  $\text{C}^o$  von  $\text{C-C}_6\text{H}_5$  und  $N\text{-C}_6\text{H}_5$ ); 124.63, 123.09, 118.93 und 112.84 (je 1C, d,  $\text{C}^{6-9}$ ), 120.62 und 117.82 (je 1C, s,  $\text{C}^{4a}$  und  $\text{C}^{9a}$ ), 67.62 (d,  $\text{CH-C}_6\text{H}_5$ ), 43.16 (t,  $\text{CH}_2$ ). – IR (KBr):  $\nu$  NH 3230 (br.),  $\nu$  C=O 1620  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/z$  = 339 (M + 1, 32%), 338 (80, M $^0$ ), 262 (34), 261 (100, M –  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 234 (36, 261 – HCN), 206 (18), 205 (30, 234 – CHO), 169 (10), 151 (8), 104 (24), 103 (20), 77 (52,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$  (338.4) Ber. C 81.63 H 5.36 N 8.28 Gef. C 81.48 H 5.40 N 8.25

**1,2,3,5-Tetrahydro-1-phenyl-2-trans-styryl-4H-pyrido[3,2-b]indol-4-on (5b):** 378 mg (1.00 mmol) **1b** werden wie oben mit 309 mg (3.00 mmol) Phenylisocyanid umgesetzt. Durch „Blitzchromatographic“ erhält man 80–100 mg (22–27%) leuchtend gelbes, in Lösung deutlich fluoreszierendes, zersetzungsfähiges **5b**, Schmp. 217°C. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 8.78 (1H, s, NH), 7.37–7.18 (12H, m), 6.78 (2H, m, 1 *o*- und 1 *m*-H von  $N\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 6.56 (1H, d,  $J$  = 15.9 Hz, *trans*-Styryl), 6.46 (1H, dd,  $J$  = 15.9 und 6.0 Hz, *trans*-Styryl), 4.78 (1H, ddd,  $J$  = 6.0, 6.0, 5.1 Hz;  $\text{H}^2$ ), 3.29 (1H, dd,  $J$  = 17.0, 6.0 Hz;  $\text{H}^{3eq}$ ), 2.74 (1H, dd,  $J$  = 17.0, 5.1 Hz;  $\text{H}^{3ar}$ ). – IR (KBr):  $\nu$  C=O 1615  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/z$  = 365 (M + 1, 16%), 364 (48, M $^0$ ), 336 (6, M – CO), 262 (20), 261 (100, M –  $\text{CH=CHC}_6\text{H}_5$ ), 234 (14), 205 (22).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$  (364.5) Ber. C 82.39 H 5.53 N 7.69 Gef. C 82.12 H 5.33 N 7.35

**10-Ethoxy-4-phenyl-4H-thieno[2',3':5,6]pyrido[3,2-b]indol (9):** Für die Synthese müssen genau folgende Reaktionsbedingungen eingehalten werden: In einem verschraubbaren 5-ml-Glasgefäß werden zu einer Suspension von 376 mg (1.00 mmol) Thienylcarben-Komplex **7** in 1 ml trockenem Ether unter lebhaftem Rühren 1 ml einer Lösung von 309 mg (3.00 mmol) **2** in 3 ml trockenem Ether zugesetzt. **7** geht dabei vollständig in Lösung unter Erwärmung und Aufschäumen (Vorsicht). Man setzt die restlichen 2 ml der Isocyanidlösung so rasch zu (ca. 10 min), daß ein Überschäumen der Reaktionslösung zwar vermieden, die Gasentwicklung jedoch zwischendurch nicht zum Stillstand kommt. Das Reaktionsgefäß wird jetzt verschlossen. Nach 3 d bei 25°C sind ca. 70 mg (19%, Schmp. 178°C) orange Kristalle von **9** ausgefallen, die nach dem Dekantieren mehrmals mit Ether gewaschen werden. Die Verbindung läßt sich an Kieselgel selbst mit Ether/Dichlormethan (1:1) nicht chromatographieren. Erst bei Zugabe von ca. 3% Et<sub>3</sub>N zum Laufmittel beginnt sie langsam zu wandern. Die Mutterlauge enthält hauptsächlich rotes **10<sup>11</sup>** ( $R_F$  = 0.9, Kieselgel, Ether/Dichlormethan (1:1) + 3% Et<sub>3</sub>N, charakterisiert durch DC-Vergleich mit authentischem Material).

Alternativ: Zu 1.00 mmol **7** in 20 ml Toluol gibt man innerhalb 10 min bei 0°C unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 3.00 mmol **2** in 30 ml Petrolether. Nach 12 h ist anhand von DC-Tests kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar, hauptsächlich jedoch sind rotes **10** und nur wenig **9** vorhanden.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.58 und 6.83 (je 1H, AB-System,  $J$  = 5.7 Hz, Thienyl), 7.54 und 7.73 (2 bzw. 3H, je m,  $\text{H}^{2b}$  bzw.  $\text{H}^{34,5}$   $\text{N-C}_6\text{H}_5$ ), 7.86 (1H, ddd,  $J$  = 8.7, 1.0, 0.8 Hz), 7.34 (1H, ddd,  $J$  = 8.7, 6.6, 1.2 Hz), 6.69 (1H, ddd,  $J$  = 8.8, 6.6, 1.0 Hz), 6.38 (1H, ddd,  $J$  = 8.8, 1.2, 0.8 Hz), 5.77 (2H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 1.64 (3H, t,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 155.11 und 153.38 (je s, C=N und C–OEt); 140.38, 139.97, 137.42, 132.02, 117.83 und 114.17 (je s); 130.52, 130.41

(2C), 130.33, 127.27, 127.03 (2C), 120.76, 119.57, 116.36 (2C, verbreitert), 70.21 (t, OCH<sub>2</sub>), 15.81 (q, CH<sub>3</sub>). — IR (KBr): kein NH, 1620, 1560 cm<sup>-1</sup> (s). — MS (70 eV): *m/z* = 344 (M<sup>+</sup>, 35%), 316 (100, M — C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 265 (60, 316 — C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>).

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>OS (344.5) Ber. C 73.23 H 4.68 N 8.13 Gef. C 72.89 H 4.74 N 7.71

Tab. 3. Atomkoordinaten von 9,  
 $U_{eq} = \frac{1}{3} \sum \sum U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$

ATOM	X	Y	Z	U <sub>eq</sub>
S1	0.0618(1)	0.2500	0.3154(1)	0.064
O1	-0.0398(2)	0.3299(4)	0.1730(2)	0.060
N1	-0.1410(2)	0.1035(4)	0.3093(2)	0.040
N2	-0.2134(3)	0.2526(4)	0.1355(2)	0.048
C1	-0.0633(4)	0.1393(5)	0.3280(3)	0.060
C2	-0.0369(3)	0.2167(5)	0.2812(3)	0.049
C3	-0.0753(3)	0.2569(5)	0.2138(3)	0.048
C4	-0.1594(3)	0.2277(4)	0.1967(2)	0.036
C5	-0.1879(3)	0.1500(4)	0.2466(2)	0.037
C6	-0.0101(3)	0.0976(5)	0.3896(3)	0.050
C7	0.0593(4)	0.1613(7)	0.3955(4)	0.073
C8	-0.2625(3)	0.1318(4)	0.2181(2)	0.039
C9	-0.2785(3)	0.1964(5)	0.1488(3)	0.054
C10	-0.3523(3)	0.2080(5)	0.1031(3)	0.047
C11	-0.4095(3)	0.1474(6)	0.1233(3)	0.057
C12	-0.4057(3)	0.0841(6)	0.1896(3)	0.061
C13	-0.3333(3)	0.0761(5)	0.2336(3)	0.049
C14	-0.1719(3)	0.0210(4)	0.3563(2)	0.038
C15	-0.1710(4)	-0.1105(5)	0.3446(3)	0.062
C16	-0.2086(3)	-0.1945(4)	0.3846(3)	0.049
C17	-0.2332(3)	-0.1446(5)	0.4457(3)	0.056
C18	-0.2288(4)	-0.0170(6)	0.4583(3)	0.071
C19	-0.2011(4)	0.0742(5)	0.4122(3)	0.061
C20	-0.0612(4)	0.3572(9)	0.0982(4)	0.100
C21	-0.1041(4)	0.4755(9)	0.0929(5)	0.101
S2	0.4382(1)	0.3812(2)	0.1854(1)	0.068
O2	0.5400(2)	0.3012(4)	0.3248(2)	0.076
N3	0.6420(3)	0.5230(4)	0.1886(2)	0.046
N4	0.7152(2)	0.3737(4)	0.3666(2)	0.042
C31	0.5663(3)	0.4905(5)	0.1727(2)	0.038
C32	0.5340(3)	0.4148(5)	0.2209(3)	0.048
C33	0.5833(3)	0.3670(5)	0.2877(3)	0.045
C34	0.6566(3)	0.4083(5)	0.3071(3)	0.049
C35	0.6878(3)	0.4833(5)	0.2538(3)	0.048
C36	0.5063(4)	0.5132(6)	0.1049(3)	0.064
C37	0.4360(3)	0.4718(6)	0.1117(3)	0.063
C38	0.7717(3)	0.4972(5)	0.2857(3)	0.043
C39	0.7813(3)	0.4292(4)	0.3544(2)	0.033
C40	0.8561(4)	0.4282(5)	0.3996(3)	0.060
C41	0.9194(3)	0.4830(5)	0.3751(3)	0.059
C42	0.8998(3)	0.5505(6)	0.3069(3)	0.061
C43	0.8282(3)	0.5614(5)	0.2593(3)	0.048
C44	0.6718(3)	0.6142(5)	0.1414(3)	0.052
C45	0.6972(4)	0.5621(5)	0.0845(3)	0.059
C46	0.7286(4)	0.6381(6)	0.0417(3)	0.059
C47	0.7285(4)	0.7751(6)	0.0545(3)	0.067
C48	0.6987(5)	0.8230(7)	0.1059(4)	0.091
C49	0.6781(4)	0.7458(5)	0.1561(3)	0.067
C50	0.5818(4)	0.233(1)	0.3943(4)	0.110
C51	0.5492(5)	0.2460(9)	0.4506(4)	0.112

Tab. 4. Atomkoordinaten von 3'

ATOM	X	Y	Z
CR	0.1141(1)	0.0789(3)	0.0668(2)
N	0.1214(7)	-0.151(2)	0.083(1)
O1	0.0202(4)	0.066(2)	0.121(1)
O2	0.1057(6)	0.396(2)	0.049(2)
O3	0.0693(4)	0.081(2)	-0.171(1)
O4	0.1588(5)	0.122(2)	0.307(1)
O5	0.2028(5)	0.115(1)	0.004(1)
O6	0.0341(8)	-0.357(2)	-0.062(2)
C1	0.0548(7)	0.068(2)	0.102(1)
C2	0.1079(7)	0.278(3)	0.057(2)
C3	0.0864(6)	0.074(2)	-0.082(2)
C4	0.1420(5)	0.101(2)	0.219(2)
C5	0.1695(6)	0.095(2)	0.031(2)
C6	0.1641(6)	-0.221(2)	0.141(2)
C7	0.1509(7)	-0.310(3)	0.232(2)
C8	0.1971(8)	-0.378(3)	0.292(2)
C9	0.2185(7)	-0.463(2)	0.213(2)
C10	0.2291(7)	-0.367(3)	0.118(2)
C11	0.1838(7)	-0.306(2)	0.056(2)
C12	0.0891(9)	-0.227(3)	0.040(2)
C13	0.052(1)	-0.299(3)	0.008(3)
C14	0.0199(7)	-0.331(2)	0.099(2)
C15	0.0647(7)	-0.336(2)	-0.159(2)

Tab. 5. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) von 9

S1 — C2	1.73(3)	C1 — C2	1.39(4)
S1 — C7	1.72(8)	C1 — C6	1.43(7)
O1 — C3	1.34(1)	C2 — C3	1.40(6)
N1 — C1	1.37(3)	C3 — C4	1.4(1)
N1 — C5	1.37(1)	C4 — C5	1.45(4)
N2 — C4	1.36(3)	C5 — C8	1.4(1)
N2 — C9	1.37(1)	C8 — C9	1.44(1)

*10-Ethoxy-4-phenyl-9H-thieno[2'3':5,6]pyrido[3,2]indolium-chlorid (11):* Zu einer Lösung von 34 mg (0.10 mmol) 9 in 1 ml THF gibt man einen kleinen Tropfen konz. Salzsäure. Es scheidet sich das gelbe Salz 11 ab, das abzentrifugiert und mehrmals mit wenig THF gewaschen wird. Umkristallisation aus Dichlormethan/Ether (-78°C). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 9.23 (1H, s, NH), 7.98 und 6.98 (je 1H, AB-System, *J* = 5.7 Hz, Thiaryl), 7.63 und 7.86

(2 bzw. 3 H, je m,  $H^{2,6}$  bzw.  $H^{3,4,5}$   $N\text{-C}_6\text{H}_5$ ), 8.44 (1 H, ddd,  $J = 8.7, 1.0, 0.8$  Hz), 7.55 (1 H, ddd,  $J = 8.7, 6.6, 1.2$  Hz), 6.95 (1 H, ddd,  $J = 8.8, 6.6, 1.0$  Hz), 6.29 (1 H, ddd,  $J = 8.8, 1.2, 0.8$  Hz), 5.57 (2 H, q,  $\text{OCH}_2$ ), 1.73 (3 H, t,  $\text{CH}_3$ ). — IR (KBr):  $\nu\text{NH} 3400 \text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{OS}$  (380.9) Ber. C 66.22 H 4.50 N 7.35 Gef. C 66.10 H 4.31 N 6.90

#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 104267-43-8 / **1b:** 104241-64-7 / **2:** 931-54-4 / **3':** 66469-06-5 / **5a:** 104292-05-9 / **5b:** 104292-04-8 / **7:** 101137-02-4 / **9:** 104292-06-0 / **10:** 98481-98-2 / **11:** 104292-07-1

- <sup>1)</sup> 15. Mitteilung: *R. Aumann und H. Heinen*, Chem. Ber. **119**, 2289 (1986).
- <sup>2)</sup> *R. Aumann und E. O. Fischer*, Chem. Ber. **101**, 954 (1968); *C. G. Kreiter und R. Aumann*, ebenda **111**, 1223 (1978).
- <sup>3)</sup> *R. Aumann und E. Kuckert*, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- <sup>4)</sup> *P. Schiess, H. L. Chia und P. Ringelé*, Tetrahedron Lett. **1972**, 313; *P. Schiess, Ch. Monnier, P. Ringelé und E. Sendi*, Helv. Chim. Acta **57**, 1676 (1974). Zusammenstellung in *E. N. Marwell*, Thermal Electrocyclic Reactions, S. 323ff, Academic Press, New York 1980.
- <sup>5)</sup> Vgl. *C. P. Casey und W. R. Brunsvoold*, J. Organomet. Chem. **102**, 175 (1975); **118**, 309 (1976); *W. D. Wulff und S. R. Gilbertson*, J. Am. Chem. Soc. **107**, 503 (1985). Ein besonders einfaches, katalytisches Verfahren zur Darstellung dieser Komplexe wird beschrieben von *R. Aumann und H. Heinen*, Veröffentlichung in Vorbereitung.

[106/86]