2 F. Eiden, E.-G. Teupe und H. P. Leister, Arch. Pharm. (Weinheim) *314*, 347 (1981).
3 F. Eiden und H. P. Leister, Arch. Pharm. (Weinheim) *313*, 972 (1980).
4 K. Hamamato, T. Isoshima und M. Yoshioka, Nippon Kagaku Zasshi *79*, 840 (1958); C. A. *54*, 4552 (1960).
5 T. Kato, Y. Yamamato und T. Hozumi, Chem. Pharm. Bull. *21*, 1840 (1973); nach Angaben von E. V. Demlow und A. R. Shamout, Justus Liebigs Ann. Chem. *1982*, 2062, soll sich die Ausbeute an **2** bei der Umsetzung von Acetylaceton mit Diketen durch Zusatz von Trioctylmethylammoniumchlorid erheblich steigern lassen.
6 E. Ziegler und I. Herbst, Monatsh. Chem. *100*, 1325 (1969).
7 S. Ludwinowsky und J. Tambor, Ber. Dtsch. Chem. Ges. *39*, 4037 (1906); K. Hoesch, ibid: *48*, 1122 (1915).

[Ph 894]

Arch. Pharm. (Weinheim) *318*, 340–350 (1985)

2,2'-Bis(indolyl)methane, 8. Mitt.[1]

Darstellung und NMR-spektroskopische Charakterisierung von 2,2'-Bis(methylindolyl)-aryl-methanen

Klaus Dittmann und Ulf Pindur*

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität, Am Hubland, 8700 Würzburg
Eingegangen am 2. Januar 1984

In der Reaktion von 3-Methyl- bzw. 1,3-Dimethylindol **(1a,1b)** sind mit den Arylaldehyden **2** unter salzsaurer Katalyse die Methane **6** und **7** in glatter Reaktion zugänglich. Zwischenprodukte des Reaktionsweges zu **6** und **7** sind nur an einem Beispiel über eine Solvolyse-Reaktion isolierbar. Die Struktureigenschaften der Methane **6** und **7** werden erstmals NMR-spektroskopisch beschrieben.

Bis-(2-indolyl)methanes, VIII[1]: Synthesis and NMR-spectroscopic Investigation of Bis-(methyl-2-indolyl)arylmethanes

The reaction of 3-methyl- or 1,3-dimethylindole **(1a,1b)** with the aromatic aldehydes **2** yields the methanes **6** and **7** on catalysis with hydrochloric acid. Intermediates could be isolated in one case by a solvolytic reaction. The structures of **6** and **7** were elucidated by NMR spectroscopy.

Reaktionsmechanismus zur Bildung der 2,2'-Bis(indolyl)methane 6 und 7 und experimentelle Ergebnisse

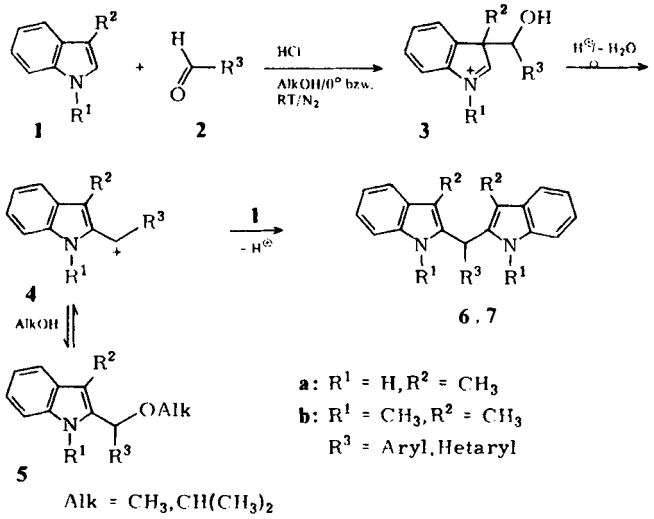
Zielsetzung unserer Arbeit war es, eine mechanistische Klärung über den bisher noch nicht völlig gesicherten Reaktionsweg von 3-substituierten Indolen mit aromatischen Aldehyden unter Proto-

0365-6233/85/0404-0340 $ 02.50/0

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1985

nenkatalyse zu erhalten. Wir untersuchten daher systematisch die Reaktionen der Indole **1a** und **1b** mit mehreren aromatischen Aldehyden **2** variabler Konstitution und Reaktivität. Nach einer Hypothese von *Jackson*[2,3,4] wäre zu erwarten, daß das Aldehyd-Elektrophil unter kinetisch kontrollierter Reaktionsführung primär C-3 am Indol unter Bildung des Indoleninium-Ions **3** angreift. Dieser Ipso-Angriff läßt sich mit Hilfe theoretischer Modelle durch die relativ hohe Grenzelektronenpopulation an der C-3-Position[5] und durch die elektronische Stabilisierung des Übergangskomplexes zu **3** (Erhalt der Benzolkern-Aromatizität im Indol)[6] voraussagen. **3** unterliegt im Zuge der Reaktion einer *Wagner-Meerwein*-Umlagerung und bildet im protonensauren Milieu das Kation **4**, welches mit **1** zu den stabilen Bisindolylmethanen **6** und **7** führt.

Als einzige (reaktionsaufklärenden) Zwischenstufen der Reaktion von **1** mit **2** zu **6** und **7** wurden bisher das thermodynamisch sehr stabile Cyanin **4** (R^1=H,R^2=CH_3,R^3=p-Dimethylaminophenyl)[7] und von uns die Indolylaryl-alkylmethylether **5b** und **5b'** (R^1 und R^2=CH_3, R^3=p-Nitrophenyl) als Solvolyseprodukte des entsprechenden reaktiveren Kations **4** (R^3=p-Nitrophenyl) mit Methanol bzw. Isopropanol isoliert. Ein Indolenin **3**, beweisend für den primären Ipso-Angriff von **2** am Indol, ist auch bei tiefen Temperaturen nicht zu fassen oder abzufangen. Die postulierte *Wagner-Meerwein*-Umlagerung sollte daher im sauren Medium relativ rasch ablaufen, da in den meisten Fällen in glatter Reaktion die stabilen Bisindolylmethane **6** und **7** entstehen.



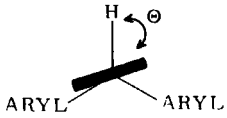
Im Rahmen unserer Experimente konnten wir durch Variation von Indol und Arylaldehyd einige neue Bisindolylmethane **6** und **7** präparativ gewinnen und somit diese bisher nur relativ wenig beschriebene Verbindungsklasse einer NMR-spektroskopischen Untersuchung unterwerfen.

Die Grenzen zur Methanbildung werden durch sterische Effekte der Reaktanden gesteuert. So findet z.B. in der Reaktion von **1b** mit dem Mesitylaldehyd keine Methanbildung mehr statt*). Die hier vorgestellten Methane **6** und **7** sind zum größten Teil elementaranalytisch rein. Bei einigen Verbindungen besteht jedoch erhöhte Oxidations- und Lichtempfindlichkeit, einige zeigen hartnäckigen Lösungsmitteleinschluß, der

allerdings zur Kristallstabilisierung führt. In diesen Fällen wurde die Elementarzusammensetzung der zwar Fourier-NMR-spektroskopisch reinen Verbindungen ausschließlich massenspektrometrisch ermittelt (s. Tab. 3).

^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopische Untersuchungen von *6* und *7*

In der Triphenylmethan-Reihe wird bei Zunahme der Verdrillung der Arylsubstituenten (Abnahme des Torsionswinkels Θ) eine Verschiebung des zentralen Methin-Protons in den ^{1}H-NMR-Spektren nach tieferem Feld beobachtet. Dieser Befund wird durch eine sukzessive Abnahme der diamagnetischen Anisotropie der Arylkerne erklärt[8]. Daraus resultiert, daß ein Vergleich dieser Verschiebungen an verschieden substituierten Triarylmethanen eine Aussage über den Grad der relativen mittleren Verdrillung der Arylkerne zuläßt.



In der Bisindolyl-aryl-methan-Reihe ist dieser Verschiebungseffekt jedoch weniger stark ausgeprägt (s. Tab. 1 am Beispiel von **6**, analoges gilt auch für **7**). Bei diesen Hetarylmethanen sollten die chemischen Verschiebungen der Methinprotonen nicht nur durch den entsprechenden Torsionswinkel Θ der Gleichgewichtskonformation allein, sondern auch durch elektronische Effekte (σ-induktive Effekte, Feldeffekte) beeinflußt

Tab. 1: *^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopische Verschiebungen des zentralen Methinprotons und Methinkohlenstoffs von* **6** *und* **7** *(δ-Skala, $CDCl_3$)*

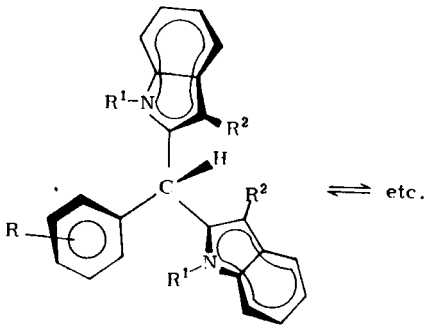
	CH-Methin (^{1}H-NMR)	CH-Methin (^{13}C-NMR)		CH-Methin (^{1}H-NMR)	CH-Methin (^{13}C-NMR)
6a	5.99	40.8	**6i**	6.11	36.1
6b	6.06	–	**6j**	6.07	34.7
6c	5.88	39.9	**6k**	6.61	37.9
6d	6.45	29.8	**6l**	6.22	38.2
6e	6.26	37.1	**7a**	6.32	32.0
6f	5.93	40.6	**7b**	6.09	–
6g	6.06	40.8	**7c**	6.55	39.2
6h	6.40	30.0			

*) Über Abweichungen der Produktbildung vom hier beschriebenen Reaktionsweg beim Einsatz sterisch anspruchsvoller Reaktanden wird in einer weiteren Arbeit berichtet.

werden. Eine Abweichung von der Korrelation der Verschiebungswerte in der Triphenylmethan-Reihe[8] wird besonders bei **6d** und **6e** sowie **6k** und **6l** deutlich (s. Tab. 1), bei denen in dieser Reihenfolge aus sterischen Gründen eine Abnahme des Phenylmethin-Torsionswinkels Θ zu erwarten ist. Eine Übereinstimmung der Verschiebungsrichtung des Methin-Protons mit den Triphenylmethanen besteht bei **6a** und **6b** (Tab. 1).

In den ^{13}C-NMR-Spektren wirkt sich der Substituenteneinfluß der ankondensierten Arene bei **6** und **7** auf die Verschiebung des zentralen Methin-Kohlenstoffs empfindlicher aus. Diese Verschiebungen sollten in erster Linie durch die Ladungsdonor- oder Ladungsakzeptor-Stärke des Arylkerns in der Methanbrücke beeinflußt werden[9,10]. Am Beispiel von **6** (analoges gilt auch für **7**) wird beim 2,4,6-Trimethoxyphenyl- und Pentafluorphenyl-methan (**6d** und **6h**) eine deutliche diamagnetische Verschiebung des Methin-Kohlenstoffs (δ = 29.8 und 30.0 ppm) beobachtet (Tab. 1). **6a** und **6g** zeigen dagegen eine paramagnetische Verschiebung des Methin-Kohlenstoffs (δ = 40.8 ppm, Tab. 1). Die identische Resonanzlage dieses Kohlenstoffs in **6a** (Basismolekül) und **6g** läßt erkennen, daß der elektronische Effekt der Nitrogruppe in **6g** über fünf Bindungen auf die ^{13}C-Verschiebung des Zentralatoms vernachlässigt werden kann. Die ^{13}C-NMR-spektroskopischen Daten des Methinkohlenstoffs von **6** und **7** zeigen eine lineare Korrelation mit den chemischen Verschiebungen der Methylkohlenstoffe strukturverwandter monomethylierter Arene (H_3C-Aren).

Aus den Ergebnissen DNMR-spektroskopischer Untersuchungen in der Triphenylmethan-Reihe abgeleitet[11], sollten auch die Hetarylmethane **6** und **7** in Lösung chirale Propellerkonformationen einnehmen. In der Tat wird bei den sterisch rotationsbehinderten Methanen **6d,6e,7a** und **7c** im Bereich des langsamen Austausches in den ^{1}H-NMR-Spektren im Zeitmittel die Summe diastereomerer Propellerkonformationen beobachtet. Bei **6d,6e** und **7a** sind in den Potentialminima maximal vier, bei **7c** maximal acht diastereomere (Propeller)Stereoisomere zu erwarten[11]. Zufällige Koinzidenzen vereinfachen die Spektren dieser Moleküle im ‚eingefrorenen' Zustand, so daß nur doppelte Resonanzen für die orthoständigen Methylprotonen (bei **6d** und **6e** am Phenylkern, bei **7a** am Phenyl- und Indolkern und bei **7c** am Indolkern) beobachtet werden.



6, 7 ⇌ etc.

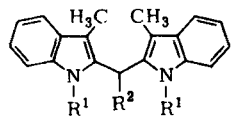
Tab. 2: *Mittlere Isomerisierungsbarrieren der Methane* **6d, 6e, 7a** *und* **7c**

	$\Delta G^{\neq}$ [kJ/mol]	$T_{koal.}$°	beobachtete Signale
6d[a)]	50.0	–29	CH_3O-(o-Methoxy-gruppen des 2,4,6-Trimethoxyphenylkerns)
6e[a)]	72.5	+45	CH_3-(o-Methylgruppen des Mesitylkerns)
7a[a)]	57.3	– 2	CH_3-(Methylgruppen an Indol-C-3)
7c[b)]	>84	>+ 60	CH_3-(Methylgruppen an Indol-C-3)

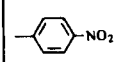
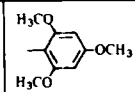
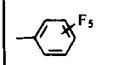
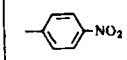
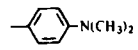
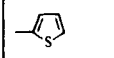
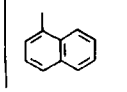
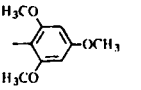
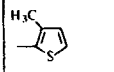
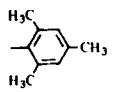
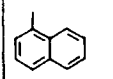
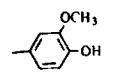
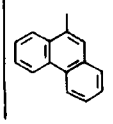
*) Ermittelt durch Anwendung der *Eyring*-Gleichung (Genauigkeit 0.84 kJ/mol)

a) in $CDCl_3$ b) in $CDBr_3$

Die Existenz diastereomerer Propellerkonformationen läßt sich auch mit der ^{13}C- und ^{15}N-NMR-Spektroskopie beweisen. Zur ^{15}N-NMR-spektroskopischen Aufnahme ist **7c** besonders gut geeignet, da in diesem Fall bei Raumtemperatur die Summe langlebiger



$R^1 = H$ **6a-6l**
$R^1 = CH_3$ **7a-7c**

	$R^1 = H$ R^2		$R^1 = H$ R^2		$R^1 = CH_3$ R^2
6a		**6g**		**7a**	
6b		**6h**		**7b**	
6c		**6i**		**7c**	
6d		**6j**			
6e		**6k**			
6f		**6l**			

diastereomerer Konformationen durch zwei ^{15}N-Resonanzen der Indolkerne bei δ = 123.22 und 122.38 ppm (äuß. Stand.: fl. Ammoniak, δ = 0 ppm) widergespiegelt wird.

Durch ^{1}H-NMR-spektroskopische Koaleszenzmessung wurde eine mittlere Potentialschwelle der Propellerstereoisomerisierung von **6d, 6e, 7a** und **7c** abgeschätzt (Tab. 2). Die Barrieren sind bei **6d** und **6e** erwartungsgemäß abgestuft. Die niedere Aktivierungsbarriere bei **6d** wird auf die gewinkelte und flexiblere orthoständige Methoxy-Gruppe zurückgeführt. N-Methylierung beim Übergang von **6d** zu **7a** erhöht die Potentialschwelle um 7 kJ/mol. Beim Methan **7c** ist der Bereich des langsamen Austausches bereits bei Raumtemperatur erreicht. Folglich ist hier die Barriere deutlich erhöht und sollte aufgrund unserer Messungen bis ca. 60° über 84 kJ/mol liegen. Eine exakte Bestimmung dieser Barriere ist mit den uns zur Verfügung stehenden NMR-Techniken noch nicht gelungen.

Experimenteller Teil

^{1}H-NMR-Spektren: Jeol JNM C 60 HL, Jeol FX 100; *^{13}C-NMR-Spektren:* Varian XL 100 und Jeol FX 100; *^{15}N-NMR-Spektrum:* Jeol FX 100; *MS:* LKB-Producter LKB 2091; Varian MAT CH7; *Elementaranalysen:* Carlo Erba Strumentazione Mod. 1106; *Schmp.:* Heiztischmikroskop der Fa. Reichert und Mettler Fp 1 (unkorr.).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Bis(3-methyl-2-indolyl)-aryl-methane **6** *und Bis(1,3-dimethyl-2-indolyl)-aryl-methane* **7**

0.03 Mol **1a** oder **1b** und 0.015 mol Arylaldehyd werden in 150–375 ml Methanol oder Isopropanol (**6j, 6l, 7**) gelöst. Unter Inertgasatmosphäre werden bei 0° (bei **6g, 6l** bei RT) pro 100 ml Alkohol langsam 37.5 ml konz. Salzsäure zugegeben und ca. 12–18 h bei RT lichtgeschützt gerührt. Danach wird vorsichtig unter Eiskühlung mit verd. Ammoniaklösung alkalisiert, der Niederschlag mit ca. 500 ml Wasser gewaschen und portionsweise mit wenig tiefgekühltem Alkohol gespült bis das Filtrat nahezu farblos ist. Zur Isolierung von **6j** wurde ohne Alkoholwaschung aufgearbeitet. Die meist oxidations- und lichtempfindlichen Rohmethane werden zügig aus Ethanol oder Methanol gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, Ethylacetat oder Toluol kristallisiert. Eine absolute Reinisolierung von **6f** gelang infolge erhöhter Labilität nicht. Im Falle von **6a, 6l** und **6g** wird hartnäckiger Lösungsmitteleinschluß beobachtet.

(1,3-Dimethyl-2-indolyl)-(4-nitrophenyl)-methoxymethan **5b** *und (1,3-Dimethyl-2-indolyl)-(4-nitrophenyl)-isopropyloxymethan* **5b'**

Aus **1b** und 4-Nitrobenzaldehyd nach der allgemeinen Vorschrift zur Darstellung von **6** und **7**. In salzsaurem Methanol: **5b** Hauptprodukt, **7b** Nebenprodukt. Rohausbeute 4.05 g (87 % bez. auf **5b**). TSC-Trennung (Kieselgel, n-Hexan/Ether 100 + 20). In salzsaurem Isopropanol: **7b** Hauptprodukt, **5b'** Nebenprodukt. Rohausbeute 3.6 g (85 % bez. auf **7b**). TSC-Trennung (Kieselgel, Petrolether/Ether 65 + 35 oder Petrolether/Toluol 1 + 2).

Tab. 3: *Experimentelle und analytische Daten von* **6, 7, 5b** und **5b'**

Verbdg.	Ausb. (% d. Th.)	Schmp.° (LM)	Summenformel (Molmasse)	MS Fragmentierung (70 eV)	Analyse: Ber.: Gef.: C	H	N
6a	53	160–161 (Ethanol/Wasser)	$C_{25}H_{22}N_2$	350(77%,$M^{\oplus}$), 335(10%), 273 (11%), 257(14%), 221(19%),	Lösungsmitteleinschluß[13]		
			(350.5)	220(100%), 219(49%), 218(45%),			
	44[12]	162–163[12] (Ethanol)		217(19%), 206(11%), 205(10%), 204(40%), 175(10%,$M^{2\oplus}$), 144 (8%), 131(11%), 130(22%), 128(10%).			
6b	45	130–132 (Ethanol/Wasser)	$C_{26}H_{24}N_2$	364(59%,$M^{\oplus}$), 349(22%), 273 (16%), 257(16%), 235(20%),	85.7	6.64	7.7
			(364.5)	234(78%), 233(25%), 232(23%), 220(17%), 219(23%), 218(100%), 217(27%), 182(12%,$M^{2\oplus}$), 144 (12%), 136(14%), 131(12%), 130(25%), 128(11%).	85.5	6.58	7.3
6c	77	214 (Ethanol)	$C_{27}H_{27}N_3$	393(79%,$M^{\oplus}$), 378(21%), 273(8%), 272(19%), 263(35%), 262(95%),	82.4	6.91	10.7
			(393.5)	257(91%), 256(30%), 247(100%), 218(73%), 217(45%), 130(25%).	82.6	6.79	10.3
		213–214 (Ethanol/Wasser)					
6d	60	216–218 (Subl. + Zers., Ethanol/Wasser)	$C_{28}H_{28}N_2O_3$		76.3	6.41	6.4
			(440.5)		76.6	6.41	6.0
6e	26	201–202 (Ethanol/Wasser)	$C_{28}H_{28}N_2$		85.7	7.19	7.1
			(392.5)		85.3	7.22	6.9

Fortsetzung **Tab. 3:**

Verbdg.	Ausb. (% d. Th.)	Schmp.° (LM)	Summenformel (Molmasse)	MS Fragmentierung (70 eV)	Analyse: Ber.: Gef.: C	H	N
6f		215–217 (Zers. + Sublim., Rohkristallisat. Ethanol/Wasser)	$C_{26}H_{24}N_2O_2$ (396.5)	396(100%,$M^{\oplus}$), 381(11%), 365 (2%), 273(10%), 266(57%), 265 (75%), 257(18%), 251(14%), 250(65%), 234(29%), 233(17%), 198(9%,$M^{2\oplus}$), 131(9%), 130 (18%).	Lösungsmitteleinschluß[13], oxidationsempfindlich		
6g	77 (Ethanol/Wasser)	231–260 (Zers.,variiert je nach LM und Menge des anscheinend nichtstöchiometr. gegebundenen LM)	$C_{25}H_{21}N_3O_2$ (395.4)	395(18%,$M^{\oplus}$), 365(58%), 265 (25%), 257(26%), 256(17%), 235(31%), 234(73%), 233(37%), 220(18%), 219(100%), 218(21%), 217(23%), 131(20%), 130(27%), 106(10%).	Lösungsmitteleinschluß[13]		
6h	15	180–182 (Ethanol/Wasser)	$C_{25}H_{17}F_5N_2$ (440.4)	440(15%,$M^{\oplus}$), 295(30%), 273 (100%), 130(28%)	68.2 68.3	3.89 3.78	6.4 6.4
6i	82 (aus Methanol unter Einschluß von LM)	136–137 (Ethanol)	$C_{23}H_{20}N_2S$ (356.5)		77.5 77.3	5.65 5.81	7.9 7.8
6j	56	163–164.5 (Methanol)	$C_{24}H_{22}N_2S$ (370.5)	370(74%,$M^{\oplus}$), 355(9,5%), 257 (17%), 256(8%), 241(7%), 240 (29%), 239(14%), 226(9%), 225 (16%), 224(100%), 223(12%), 185(5%), 130(9%)..	77.8 77.8	5.98 6,03	7.6 7.3

Fortsetzung **Tab. 3:**

Verbdg.	Ausb. (% d. Th.)	Schmp.° (LM)	Summenformel (Molmasse)	MS Fragmentierung (70 eV)	Analyse: Ber.: Gef.: C	H	N
6k	63	239–241 (unter Sublimation, Ethanol)	$C_{29}H_{24}N_2$ (400.5)		87.0 87.3	6.04 6.12	7.0 6.8
6l	88 (aus Ethanol/Ethylacetat unter Einschluß von LM[13])	274–276 (unter Sublimation, Ethanol)	$C_{33}H_{26}N_2$ (450.6)	450(100%,$M^{\oplus}$), 435(12%), 321 (16%), 320(62%), 319(52%), 318(43%), 317(16%), 305(17%), 304(52%), 273(14%),257(16%), 225(9%,$M^{2\oplus}$), 130(16%)	88.0 88.0	5.82 5.94	6.2 6.3
					(getr. 48 h/125–130° /0.3 Torr)		
7a	80 (Rohkristallisat aus Ethanol/ Ethylacetat)	221–223 (Subl. + Zers., aus Ethanol/ Toluol nach Filtration über Al_2O_3 bas. FM: Toluol, Ausb. 69% d. Rohkristallisats)	$C_{30}H_{32}N_2O_3$ (468.6)		76.9 76.8	6.88 6.89	6.0 5.7
7b	26 (aus salzsaurem Isopropanol–Ansatz)	247–249 (Subl. + Zers., Toluol/Ethanol)	$C_{27}H_{25}N_3O_2$ (423.5)	423(100%,$M^{\oplus}$), 408(5%), 279 (5%), 278(13%), 261(5%), 232 (17%), 159(6%), 158(28%), 157 (12%), 145(6%), 144(4%), (20 eV-Fragm.)	76.6 76.9	5.95 6.16	9.9 9.8

Fortsetzung **Tab. 3:**

Verbdg.	Ausb. (% d. Th.)	Schmp.° (LM)	Summenformel (Molmasse)	MS Fragmentierung (70 eV)	Analyse: Ber.: Gef.: C	H	N
7c	49	247–249 (unter starker Sublim., Aceton)	$C_{31}H_{28}N_2$ (428.6)	428(100%,$M^{\oplus}$), 413(16%), 397 (7%), 301(3%), 285(11%), 284 (16%), 283(58%), 282(55%), 281(10%), 271(8%), 270(10%), 269(13%), 268(28%), 267(17%), 214(5%,$M^{2\oplus}$), 159(7%), 158 (43%), 157(9%), 144(13%).	86.9 86.5	6.59 6.61	6.5 6.3
5b	66	147 (Ether/Aceton)	$C_{18}H_{18}N_2O_3$ (310.4)	310(94%,$M^{\oplus}$), 280(19%), 279 (100%), 233(22%), 232(12%), 218(13%), 217(12%), 188(26%), 173(8%), 158(9%).	69.7 69.8	5.85 6.15	9.0 8.8
5b'	8	107 (Ethanol)	$C_{20}H_{22}N_2O_3$ (338.4)	338(94%,$M^{\oplus}$), 280(29%), 279 (100%), 265(10%), 233(26%), 232(19%), 231(11%), 218(17%), 217(19%), 216(12%), 174(37%), 159(11%), 158(75%), 144(14%)	71.0 71.2	6.55 6.66	8.3 8.2

Literatur

1 7. Mitt.: U. Pindur, Arch. Pharm. (Weinheim) *317*, 502 (1984).
2 A.H. Jackson und P. Smith, Tetrahedron *24*, 2227 (1968); D.W. Clack, A.H. Jackson, N. Prasitpan und P.V.R. Shannon, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, *1982*, 909.
3 C.H. Brieskorn und J. Huber, Arch. Pharm. (Weinheim) *312*, 1046 (1979).
4 A. Cipiciani, S. Clementi, G. Giulietti, G. Marino, G. Savelli und P. Linda, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, *1982*, 523.
5 I. Fleming, Grenzorbitale und Reaktionen Organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim–New York 1979.
6 W.A. Remers in W.J. Houlihan, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Indoles Part 1, S. 60, Wiley-Interscience, New York–London 1970.
7 A. Treibs und E. Herrmann, Z. Physiol. Chem. *299*, 181 (1955).
8 H. Kessler, A. Moosmayer und A. Rieker, Tetrahedron *25*, 287 (1969).
9 R. Gompper und H.-H. Vogt, Chem. Ber. *114*, 2884 (1981).
10 K.B. Wiberg, J. Am. Chem. Soc. *101*, 2204 (1979).
11 K. Mislow, D. Gust, P. Finocchiario und R.J. Boettcher, Top. Curr. Chem. *47*, 2 (1974).
12 W.E. Noland und D.N. Robinson, Tetrahedron *3*, 68 (1958).
13 P. Bourgeois, J. Mesdouze und E. Philogène, J. Heterocyclic. Chem. *20*, 1043 (1983).

[Ph 895]

Arch. Pharm. (Weinheim) *318*, 350–353 (1985)

Isoindolo[2,1-b]isochinoliniumsalze: Additionsreaktionen mit C- und N-Nucleophilen

Jürgen Dusemund* und Eckhard Kröger

Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin, Königin-Luise-Str. 2+4, 1000 Berlin 33
Eingegangen am 5. Januar 1984

Das Acyliminiumchlorid **2b** reagiert bei Erhalt der tetracyclischen Struktur mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu Hemiamidal **1b**, mit Natriumsulfamid zum Amidal **1c** und mit Aceton zu **1d**.

Isoindolo[2,1-b]isoquinolinium Salts: Addition Reactions with C- und N-Nuceleophiles

The acyliminium chloride **2b** reacts with (2,4-dinitrophenyl)hydrazine, sodium sulfamide and acetone to yield the hemiamidal **1b**, the amidal **1c** and the acetonyl compound **1d**, respectively.

Aus dem Carbinolamid **1a** konnten wir in THF mit Perchlorsäure **2a** und mit Thionylchlorid **2b** darstellen[1].

0365–6233/85/0404–0350 $ 02.50/0

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1985