

$\delta'_X = 11,7$ ppm. In dieser Lösung ist die Komplexbildung maximal, wenn auch nicht vollständig und der gemessene Wert deshalb etwas zu niedrig.

Tabelle 1: NMR-Spektroskopische Messung der chemischen Verschiebung der Amidprotonen im System 1-Methylbarbital-Dimethylacetamid-Chloroform bei 35°

C_Y [Mol/l]	C_Z [Mol/l]	gemessen δ [ppm]	c_Y [Mol/l]	berechnet δ_X [ppm]
0,51	0,298	9,63	0,203	12,46
0,51	0,485	9,73	0,188	11,68
0,51	0,705	10,03	0,157	11,87
0,51	0,975	10,23	0,111	11,99

} $\delta_X = 12,0 \pm 0,3$

Beschreibung der Versuche

Die Messungen im nahen IR führten wir mit einem Spektralphotometer PM Q II, Zeiss, Oberkochen, das mit einer Bleisulfidzelle ausgestattet war, durch. Das Küvettengehäuse war temperiert; die Temperatur wurde mit einem in die Meßlösung eintauchenden Thermistor kontrolliert. Schichtdicke der Küvetten: 10 cm. Die NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Varian Typ A 60 A bei 35° aufgenommen (TMS als innerer Standard).

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Anschrift: Prof. Dr. H. Loth, 6 Frankfurt, Georg-Voigt-Str. 14

[Ph 873]

H. J. Roth und H.-E. Hagen

Tetrahydroindol-4-one aus cyclischen β -Dicarbonyl-Verbindungen

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bonn
(Eingegangen am 11. Mai 1970)

Cyclische β -Diketone lassen sich mit Desylanilin zu 1,2,3-Triphenyl-4,5,6,7-tetrahydroindol-4-onen kondensieren.

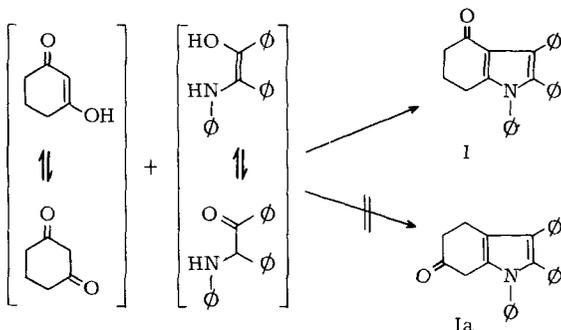
Tetrahydro-indole-4-ones from Cyclic β -Dicarbonyl Compounds

Cyclic β -diketones and desylaniline are condensed to 1,2,3-triphenyl-4,5,6,7-tetrahydro-indole-4-ones.

Wendet man das kürzlich von uns beschriebene Verfahren¹⁾ der Kondensation cyclischer Ketone mit Desylanilin auf cyclische β -Dicarbonylverbindungen an, so entstehen Tetrahydroindol-4-one bzw. homologe und isostere Verbindungen. Die Kondensationsprodukte von drei 6gliedrigen β -Dicarbonylverbindungen werden hier beschrieben:

Dihydroresorcin, Dimedon und 6,6-Pentamethylen-tetrahydropyran-dion-(2,4).

Wird Dihydroresorcin mit Desylanilin und katalytischen Mengen Ameisensäure erhitzt, so entsteht eine kristalline Substanz I, die im IR eine ausgeprägte Carbonylbande bei 1695 cm^{-1} zeigt. Ein Kondensationsprodukt aus 1 Mol β -Dicarbonylverbindung und 2 Mol Desylanilin scheidet deshalb und auf Grund der Elementaranalyse aus. Die aus energetischen Gründen wenig wahrscheinliche Möglichkeit Ia ist durch die langwellige Verschiebung der Carbonylabsorption, die auf die Konjugation mit einem Aromaten schließen läßt, ebenfalls ausgeschlossen.



Die Umsetzung von Dimedon liefert die analoge Verbindung II.

Um zu prüfen, ob auch labilere β -Dicarbonylverbindungen der beschriebenen Kondensation zugänglich sind, wird das bei anderer Gelegenheit synthetisierte 6,6-Pentamethylen-tetrahydropyran-dion-(2,4)²⁾ auf gleiche Weise umgesetzt. Auch hier entsteht – allerdings in vergleichsweise mäßiger Ausbeute – das erwartete Produkt III, wie Analyse und IR-Spektrum zeigen.



Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für eine Sachbeihilfe.

1 H. J. Roth et al., *Angew. Chem.* **80**, 1002 (1968).

2 H. J. Roth und G. Langer, *Arch. Pharmaz.* **301**, 801 (1968).

Beschreibung der Versuche*1,2,3-Triphenyl-4,5,6,7-tetrahydro-indol-4-on (I)*

2,3 g Cyclohexandion-(1,3) und 5,7 g Desylanilin (je 0,02 Mol) werden mit 0,2 g Ameisensäure (85 %) solange am Rückfluß erhitzt, bis sich die Schmelze dunkelbraun verfärbt; dann wird wenig DMF zugesetzt. Beim Erkalten setzt Kristallisation ein. Der Kristallkuchen wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus DMF umkristallisiert. Ausbeute 4,85 g (65 %). Schmp. 171°. Feine weiße Nadeln; löslich in DMF, wenig löslich in niederen Alkoholen, unlöslich in Wasser.

$C_{26}H_{21}NO$ (363,5)	Ber.: C 85,92	H 5,82	N 3,86
	Gef.: C 85,76	H 5,83	N 4,04

1,2,3-Triphenyl-6,6-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-indol-4-on (II)

Darstellung analog I aus 1,4 g Dimedon (0,01 Mol) und 2,9 g Desylanilin (0,01 Mol). Ausbeute 3,0 g (70,1 %). Schmp. 227° (DMF). Feine weiße Nadeln; löslich in DMF, wenig löslich in niederen Alkoholen, unlöslich in Wasser.

$C_{28}H_{25}NO$ (391,5)	Ber.: C 84,65	H 6,39	N 3,58
	Gef.: C 84,80	H 6,55	N 3,87

5-Oxa-6,6-pentamethylen-1,2,3-triphenyl-4,5,6,7-tetrahydro-indol-4-on (III)

3,6 g 6,6-Pentamethylen-tetrahydropyran-dion-(2,4) (0,02 Mol) und 5,8 g Desylanilin (0,02 Mol) werden analog I umgesetzt. Nach dem Erkalten wird zusätzlich etwas Methanol zugesetzt. Ausbeute: 2,65 g (31 %). Schmp. 238° (DMF/Methanol). Feine weiße Nadelchen, löslich in DMF, wenig löslich in niederen Alkoholen, unlöslich in Wasser.

$C_{30}H_{27}NO_2$ (433,6)	Ber.: C 83,11	H 6,28	N 3,23
	Gef.: C 82,90	H 6,24	N 3,16