

Selektive Synthesen zu 1'-aryl-, 1'-hetaryl- und 1'-alkylsubstituierten 3-Vinyliindolen

Ulf Pindur* und Ludwig Pfeuffer

Institut für Pharmazie, Universität Mainz, D-6500 Mainz,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 11. August 1986. Angenommen 18. September 1986)

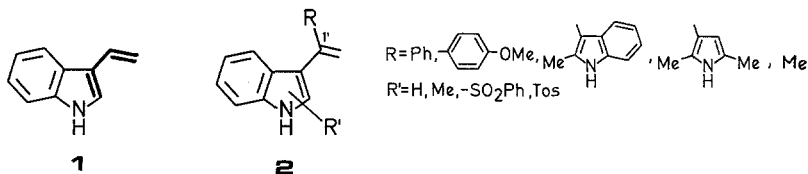
Selective Synthesis of 1'-Aryl-, 1'-Hetaryl- and 1'-Alkylsubstituted 3-Vinyliindoles

Selective methods for deriving 1'-aryl-, 1'-indolyl-, 1'-pyrrolyl- and 1'-methyl-substituted 3-vinyliindoles **2** are described. In all cases the precursors were 3-acyliindoles. The new compounds are synthetically useful synthons for annelation of the indole skeleton.

(Keywords: 3-Vinyliindoles; 1'-Donorsubstituted; Selective synthesis)

Einleitung

3-Vinyliindole **1** sind synthetisch interessante Synthone zur flexiblen Synthese von Carbazolderivaten und einigen Naturstoffen [1—3], wobei insbesondere die [4 + 2]-Cycloaddition nach konvergenter Strategie zur regiokontrollierten [b]-Anellierung des Indolgerüsts im Vordergrund steht [2, 4]. Wir interessieren uns in erster Linie für 1'-donor-substituierte 3-Vinyliindole vom Typ **2** als enophile Komponenten für Cycloadditionen [5, 6]. In der vorliegenden Studie werden daher effiziente Synthesen einiger ausgewählter Verbindungen **2** aufgezeigt.

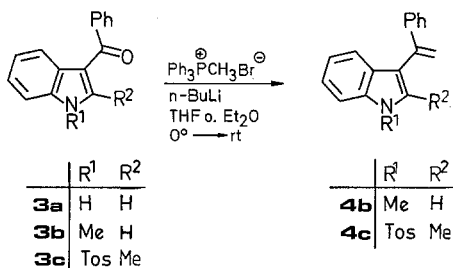


Zur Gewinnung von **2** mit Aryl-, Hetaryl- und Alkylfunktionalität an der 1'-Stellung können im Prinzip verschiedene Synthesestrategien

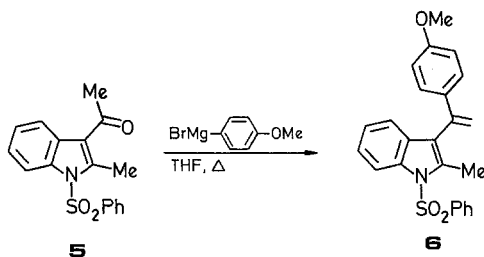
realisiert werden: Die *Wittig*-Olefinierung [1] an 3-Aroylindolen [7], die nukleophile Addition von Arylgrignard- [8], Aryllithium- [9] bzw. Alkyllithium-Agenzien an 3-Acetylindolen und die Indol/3-Acetylindol- bzw. Indol/Keton-Kondensation [1, 10]. Das synthetische Potential dieser Konzepte ist mit Ausnahme der Indol/Keton-Kondensationsvariante [10] jedoch noch nicht weitreichend ausgelotet [8, 9, 11]. Zur Synthese unsymmetrischer 1,1-Bisindolylethene **2** ($R = \text{Indolyl}$) und pyrrolsubstituierter Derivate **2** müssen spezielle Verfahren eingesetzt werden. Es ist daher lohnend, leistungsfähige Methoden zu 1'-donorsubstituierten 3-Vinylindolen neu zu entwickeln oder allgemeine Konzepte speziell am Indolsystem zu erproben.

Ergebnisse und Diskussion

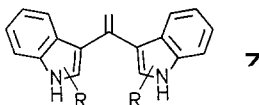
Für eine erfolgreiche *Wittig*-Olefinierung mit Triphenylmethylenphosphoran sind infolge der NH-Azidität unsubstituierter 3-Aroylindole [7], wie z. B. **3a** ungeeignet. Demgegenüber lassen sich z. B. die N-geschützten Indole **3b** und **3c** [12, 13] unter milden Bedingungen in guten Ausbeuten (96, 32%) zu **4b** und **4c** olefinieren.



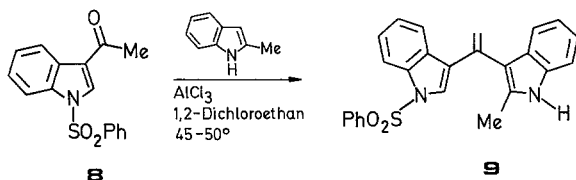
Die Vinylindole **4b** und **4c** sind auch durch nukleophile Addition von Phenylmagnesiumbromid an die entsprechenden 3-Acetylindole zugänglich. Dieses Verfahren haben wir zur Gewinnung des uns interessierenden 3-Vinylindols **6** erprobt. So setzt sich das 3-Acetylindol **5** [12, 13] mit dem *Grignard*-Reagenz glatt zum 4-Methoxyphenylderivat **6** (78%) um.



Im Lichte der Indol/Keton-Kondensation haben wir mehrere symmetrische 3-Vinylindole **7** ($R = R$) mit Orthoessigsäuretriethylester dargestellt [6]. Hier sollen nun erstmals Synthesen zu unsymmetrischen 3-Vinylindolen vom Typ **7** ($R \neq R$) mit gekreuzt konjugierter Dienamin-Elektronenstruktur beschrieben werden.



Das N-geschützte 3-Acetylindol **8**, welches nach *Friedel-Crafts* gut zugänglich ist [7 b, 14], setzt sich mit dem reaktiven 2-Methylindol unter AlCl_3 -Katalyse in guter Ausbeute (66%) zum unsymmetrischen 1,1-Bis-indolylolethen **9** um.

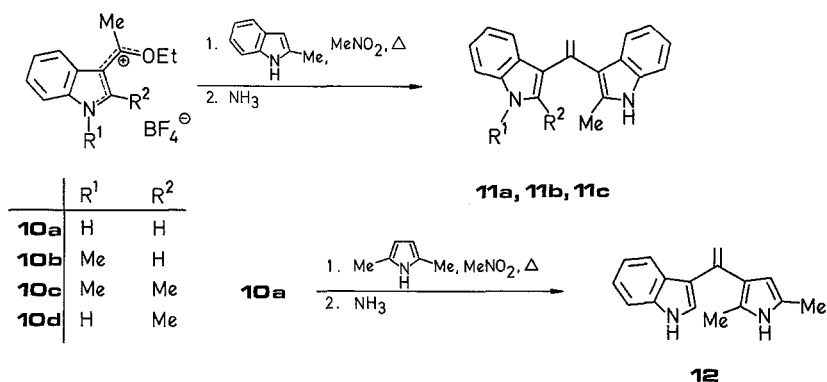


Eine weitere von uns in diesem Zusammenhang realisierte Methode zur Gewinnung neuer unsymmetrischer Verbindungen des Typs **7** und eines 1'-pyrrolylsubstituierten 3-Vinylindols stellt die nukleophile Addition von 3-unsubstituierten Indolen oder 2,5-Dimethylpyrrol an das Kation **10** dar. Dazu sollen exemplarisch einige Reaktionen vorgestellt werden. So reagieren die ambidenten Kationen **10 a**, **10 b**, **10 c** [6, 15] mit dem reaktiven 2-Methylindol unter milden Bedingungen hoch regioselektiv zu den Ethenen **11 a**, **11 b**, **11 c**. Das Kation **10 d** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{CH}_3$) besitzt gegenüber reaktiven Indolen und zahlreichen anderen Nukleophilen keine Carbenium-Reaktivität mehr. Für das Ausbleiben der nukleophilen Austauschreaktion an **10 d** machen wir hyperkonjugative Stabilisierungseffekte ($R^2 = \text{CH}_3$) und eine erleichterte Deprotonierbarkeit an **10 d** verantwortlich, wobei eine olefinische Indolenin- oder Indolochinodimethan-Verbindung im Gleichgewicht entstehen könnte [1].

Am Beispiel der Reaktion mit **10 a** läßt sich durch nukleophilen Austausch mit 2,5-Dimethylpyrrol das 3-Vinylindol **12** auf einfachem Weg erhalten. **12** ist allerdings sehr reaktiv und wird bei Kontakt mit SiO_2 -Adsorbentien leicht polymerisiert.

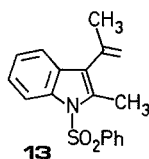
1'-Alkylsubstituierte 3-Vinylindole sind sehr bequem durch nukleophile Addition von Alkylolithiumverbindungen an N-geschützte 3-Ace-

tylindole zugänglich. Hier soll exemplarisch eine Reaktion aufgezeigt werden: 1-Phenylsulfonyl-2-methyl-3-acetylindol wird mit Methyllithium glatt zum 3-Indolyl-carbinol umgesetzt, aus dem durch Al_2O_3 -katalysierte



Dehydratisierung **13** in 78% Reinausbeute erhalten wird. Dieses flexible Verfahren läßt sich problemlos auf weitere Acylindole übertragen und auch mit anderen Alkylolithiumverbindungen durchführen.

Alle hier beschriebenen neuen 3-Vinylindole reagieren als 4 π -Komponente mit zahlreichen Dienophilen zu [4 + 2]-Cycloaddukten und stellen somit synthetisch nützliche Bausteine zur Synthese von 4'-aryl-, hetaryl- und alkyl-substituierten Carbazolen dar, deren Substitutionsmuster nach anderen Darstellungskonzepten nicht so direkt aufbaubar sind. Über die Cycloadditionsprodukte wird in folgenden Arbeiten berichtet werden (vgl. dazu Lit. [4]).



Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Linström-Gerät. Massenspektren: Varian MAT (70 eV). ^1H -NMR-Spektren: Bruker WL 400 (400 MHz); Jeol 60 HL (60 MHz). Elementaranalysen: Carlo Erba Strumentazione. Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Merck). Die Rohausbeuten sind beträchtlich höher (DC-Analyse) als die zur Struktursicherung isolierten reinen Substanzmengen.

1-(1-Methylindol-3-yl)-1-phenyl-ethen (4b)

1.51 g (0.004 mol) Triphenylmethylphosphoniumbromid werden unter N_2 -Atmosphäre in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran suspendiert und bei -35°C

mit 8.75 ml einer 1.6 *M* Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Es wird 2 h bei Rt gerührt und anschließend 1.0 g (0.004 mol) 1-Methyl-3-benzoylindol in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst zugetropft. Nach 1 h Rühren wird der Ansatz auf Eis gegeben, die organische Phase abgetrennt und der wäßrige Rückstand noch zweimal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden dann über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Ein gelber öliges Rückstand wird mit Petrolether (40–60 °C) digeriert. Bei 0 °C fällt **4b** langsam aus, welches zweimal aus Methanol umkristallisiert wird.

Ausb.: 0.69 g (92%), farblose Kristalle, Schmp. 96 °C (Methanol).

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.69 (s, 3 H, NCH₃), 5.34 (d, *J*_{gem} = 2 Hz, 1 H, =CH₂), 5.55 (d, *J*_{gem} = 1 H, =CH₂), 6.90 (s, 1 H, Indol-2-H), 7.02–7.60 (m, 9 H, Aromat- und Indol-H). MS: *m/e* 233 (100%).

C₁₇H₁₅N (233.31). Ber. C 87.52 H 6.48 N 6.00.

Gef. C 87.54 H 6.41 N 5.77.

1-(1-Tosyl-2-methylindol-3-yl)-1-phenyl-ethen (**4c**)

0.73 g (0.002 mol) Triphenylmethylphosphoniumbromid werden unter N₂-Atmosphäre in 30 ml Diethylether suspendiert und bei –30 °C mit 1.28 ml einer 1.6 *M* Lösung von *n*-Butyllithium versetzt. Man rührt dann 15 min bei Rt und gibt 0.8 g (0.002 mol) **3c** hinzu. Nach 12 h wird auf Eis gegossen, die organische Phase abgetrennt und der wäßrige Anteil mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, eingeengt, und der ölige Rückstand wird sc gereinigt (Elutionsm.: Petrolether/Diethylether 2:1). **4c** kristallisiert beim Verreiben mit Petrolether bei 4 °C langsam aus.

Ausb.: 0.3 g (32%), farblose Kristalle, Schmp. 109–110 °C.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.32 (s, 3 H, Tosyl-CH₃), 2.48 (s, 3 H, Indol-2-CH₃), 5.23 (d, *J*_{gem} = 2 Hz, 1 H, =CH₂), 5.90 (d, *J*_{gem} = 2 Hz, 1 H, =CH₂), 7.0–8.39 (m, 13 H, Indol-H, Aromat-H). MS: *m/e* 387 (43%), 232 (100%).

C₂₄H₂₁NO₂S (387.50). Ber. C 74.39 H 5.46 N 3.61.

Gef. C 74.21 H 5.64 N 3.27.

1-(1-Phenylsulfonyl-2-methylindol-3-yl)-1-(4-methoxyphenyl)-ethen (**6**)

Zu einer Lösung des Grignard-Reagenzes aus 1.72 g 4-Bromanisol (0.009 mol) und 0.22 g Magnesium in 20 ml Tetrahydrofuran werden bei Rt 2.4 g (0.008 mol) **5** in 10 ml Tetrahydrofuran zugegeben und anschließend 3 h am Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse mit 50 ml gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung wird mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Ein Rückstand wird sc aufgereinigt (Elutionsm.: Petrolether/Ethylacetat 8:2).

Ausb.: 2.4 g (78%), farblose Kristalle, Schmp. 106 °C (Petrolether/Chloroform).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2.50 (s, 3 H, Indol-2-CH₃), 3.78 (s, 3 H, OCH₃), 5.16 (d, *J*_{gem} = 1.5 Hz, 1 H, =CH₂), 5.84 (d, *J*_{gem} = 1.5 Hz, 1 H, =CH₂), 6.78 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H, 4-Methoxyphenyl-3,5-H), 7.15 (d, *J* = 8.5 Hz, 2 H, 4-Methoxyphenyl-2,6-H), 7.16 [t (2 d), 2 H, Phenylsulfonyl-3,5-H], 7.27 (d, *J* = 9 Hz, 1 H, Indol-7-H), 7.45 [t (2 d), 2 H, Indol-5 oder 6-H und Phenylsulfonyl-4-H], 7.55 [t (2 d), 1 H, Indol-5- oder 6-H], 7.80 (d, *J* = 8.5 Hz,

2 H, Phenylsulfonyl-2,6-H), 8.25 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, Indol-4-H). MS: m/e 403 (52%), 263 (100%).

$C_{24}H_{21}NO_3S$ (403.50). Ber. C 71.44 H 5.25 N 3.47.
Gef. C 71.68 H 5.31 N 3.19.

1-(1-Phenylsulfonylindol-3-yl)-1-(2-methylindol-3-yl)-ethen (9)

0.44 g (0.003 mol) Aluminiumtrichlorid, in 10 ml 1,2-Dichlorethan suspendiert, werden unter Eiskühlung mit 1.0 g (0.003 mol) **8** in 20 ml 1,2-Dichlorethan versetzt und anschließend mit 0.44 g (0.003 mol) 2-Methylindol 26 h am Rückfluß erhitzt. Dann gießt man den Ansatz auf Eis, extrahiert mit Diethylether und engt die organische Phase ein.

Ein Rückstand wird so gereinigt (Elutionsm.: Toluol).

Ausb.: 5 g (65%), amorphe gelbe Substanz, Schmp. 67–70 °C.

1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm) = 2.18 (s, 3 H, Indol-2- CH_3), 5.34 (d, $J_{gem} = 2.4$ Hz, 1 H, = CH_2), 5.76 (d, $J_{gem} = 2.4$ Hz, 1 H, = CH_2), 6.76 [t (2 d), 1 H, Indol-5,5'- oder 6,6'-H], 6.92 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H, Indol-7,7'-H), 6.98 [t (2 d), 1 H, Indol-5,5'- oder 6,6'-H], 7.11 [t (2 d), 1 H, Indol-5,5'- oder 6,6'-H], 7.22 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H, Indol-7,7'-H), 7.30 (d, $J = 7.9$ Hz, 1 H, Indol-4-H), 7.32 [t (2 d), 1 H, Indol-5,5'- oder 6,6'-H], 7.56 [t (2 d), 2 H, Phenyl-3,5-H], 7.63 (s, 1 H, Indol-2-H), 7.68 [t (2 d), 1 H, Phenylsulfonyl-4-H], 7.96 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H, Phenylsulfonyl-2,5-H), 7.99 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, Indol-4'-H), 11.15 (s, 1 H, NH). MS: m/e 412 (100%).

$C_{25}H_{20}N_2O_2S$ (412.51). Ber. C 72.79 H 4.89 N 6.79.
Gef. C 73.01 H 4.83 N 6.51.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1,1-Bisindolylethene 11 a, 11 b, 11 c

4–6 g (0.02 mol) Indolylcarboxoniumtetrafluoroborat **10** werden in 50 ml Nitromethan suspendiert und mit 2.6 g (0.02 mol) 2-Methylindol am Rückfluß erhitzt. Danach wird das Rohprodukt mit Diethylether ausgefällt, der Niederschlag mit wäßriger Ammoniaklösung alkalisiert und mit Diethylether extrahiert. Anschließend entfärbt man die organische Phase durch Zusatz von Aluminiumoxid und engt unter Vakuum ein. Ein anfallender fester Rückstand wird umkristallisiert oder so aufgereinigt.

1-(Indol-3-yl)-1-(2-methylindol-3-yl)-ethen (11 a)

Reaktionszeit: 3 h; Elutionsm.: Dichlormethan/Pentan 1:1, Ausb.: 14% (nach DC-Analyse 90%), hellbraune Kristalle, Schmp. 200–201 °C.

1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$): δ (ppm) = 2.26 (s, 3 H, Indol-2- CH_3), 5.11 (d, $J_{gem} = 2.5$ Hz, 1 H, = CH_2), 5.70 (d, $J_{gem} = 2.5$ Hz, 1 H, = CH_2), 6.83 [t (2 d), 1 H, Indol-5,5'- oder 6,6'-H], 6.95 [t (2 d), Indol-5,5'- oder 6,6'-H], 6.96 [t (2 d), 1 H, Indol-5,5'- oder 6,6'-H], 7.08 [t (2 d), 1 H, Indol-5,5'- oder 6,6'-H], 7.12 (s, 1 H, Indol-2-H), 7.16 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, C-7, 7'-H), 7.30 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, Indol-7,7'-H), 7.40 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H, Indol-4,4'-H), 7.49 (d, $J = 9$ Hz, 1 H, Indol-4,4'-H), 11.03 (s, 1 H, NH), 11.12 (s, 1 H, NH). MS: m/e 272 (17%), 84 (100%).

$C_{19}H_{16}N_2$ (272.35). Ber. C 83.79 H 5.92 N 10.29.
Gef. C 83.48 H 5.68 N 10.10.

1-(1-Methylindol-3-yl)-1-(2-methylindol-3-yl)-ethen (11 b)

Reaktionszeit: 14 h; Ausb.: 47%, amorphe hellbraune Substanz, Schmp. 80—82 °C.

¹H-NMR (400 MHz, *DMSO-d*₆): δ (ppm) = 2.28 (s, 3 H, Indol-2-CH₃), 3.69 (s, 3 H, NCH₃), 5.12 (d, J = 2.4 Hz, 1 H, =CH₂), 5.71 (d, J = 2.4 Hz, 1 H, =CH₂), 6.84 [t (2 d), 1 H, Indol-5,5'- oder 6,6'-H], 7.00 [t (2 d), 2 H, Indol-5,5'- oder 6,6'-H], 7.11 (s, 1 H, Indol-2-H), 7.14 [t (2 d), 1 H, Indol-5,5'- oder 6,6'-H], 7.17 (d, J = 7.0 Hz, 1 H, Indol-7,7'-H), 7.33 (d, J = 7.1 Hz, 1 H, Indol-7,7'-H), 7.39 (d, J = 8.2 Hz, 1 H, Indol-4,4'-H), 7.52 (d, J = 8.0 Hz, 1 H, Indol-4,4'-H), 11.07 (s, 1 H, NH). MS: m/e 286 (4%), 44 (100%).

C₂₀H₁₈N₂ (286.38). Ber. C 83.88 H 6.34 N 9.78.

Gef. C 83.49 H 6.71 N 9.69.

1-(2-Methylindol-3-yl)-1-(1,2-dimethylindol-3-yl)-ethen (11 c)

Reaktionszeit: 3.5 h; Elutionsm.: Benzol, Ausb.: 20% (nach DC-Analyse > 50%), rosafarbige Kristalle, Schmp. 222—223 °C.

¹H-NMR (400 MHz, *DMSO-d*₆): δ (ppm) = 2.18 (s, 3 H, Indol-2-H), 2.23 (s, 3 H, Indol-2-CH₃), 3.64 (s, 3 H, Indol-N-CH₃), 5.34 (d, J_{gem} = 2.7 Hz, 1 H, =CH₂), 5.42 (d, J_{gem} = 2.7 Hz, 1 H, =CH₂), 6.82 [t (2 d), 1 H, Indol-5,5'- oder 6,6'-H], 6.86 [t (2 d), 1 H, Indol-5,5'- oder 6,6'-H], 6.98 [t (2 d), 1 H, Indol-5,5'- oder 6,6'-H], 7.04 [t (2 d), 1 H, Indol-5,5'- oder 6,6'-H], 7.16 (d, J = 7.9 Hz, 2 H, Indol-7,7'-H), 7.30 (d, J = 8.0 Hz, 1 H, Indol-4,4'-H), 7.36 (d, J = 8.1 Hz, 1 H, Indol-4,4'-H), 10.99 (s, 1 H, NH). MS: m/e 300 (59%), 44 (100%).

C₂₁H₂₀N₂ (300.40). Ber. C 83.96 H 6.71 N 9.33.

Gef. C 84.12 H 6.47 N 8.95.

1-(3-Indolyl)-1-(2,5-dimethylpyrrol-3-yl)-ethen (12)

Darstellung vgl. Verbindungen 11; Reaktionszeit: 3 h; Ausb.: 90%, gelbbraune amorphe Substanz, die sich durch Luft- und Lichteinwirkung und vor allem beim Kontakt mit Kieselgel dunkel verfärbt (Polymerisation!).

¹H-NMR (400 MHz, *DMSO-d*₆): δ (ppm) = 2.00 (s, 3 H, Pyrrol-CH₃), 2.13 (s, 3 H, Pyrrol-CH₃), 4.92 (d, J_{gem} = 2.6 Hz, 1 H, =CH₂), 5.27 (d, 1 H, J_{gem} = 2.6 Hz, =CH₂), 5.63 (d, 4J = 1.8 Hz, 1 H, Pyrrol-4-H), 6.97 [t (2 d), 1 H, Indol-5,6-H], 7.07 [t (2 d), 1 H, Indol-5,6-H], 7.38 (d, J = 8.0 Hz, 1 H, Indol-7-H), 7.55 (d, J = 8.0 Hz, 1 H, Indol-4-H), 10.27 (s, 1 H, Pyrrol-NH), 11.07 (s, 1 H, Indol-NH).

C₁₆H₁₆N₂ (236.32), MS: m/e 236 (4%), 44 (100%).

1-Phenylsulfonyl-2-methyl-3-(2-propenyl)-indol (13)

3.0 g (0.01 mol) 1-Phenylsulfonyl-2-methyl-3-acetylindol werden in Dimethoxyethan (40 ml) gelöst und nach Abkühlung auf —45 °C unter N₂-Atmosphäre rasch mit 7.2 ml Methylolithium (1.6 M Lösung in *n*-Hexan) versetzt. Nach 20 min Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Vakuum schonend entfernt und der ölige Rückstand mit Petrolether (40—60 °C) verrieben. Die ausfallende Substanz wird anschließend aus Petrolether [(40—60 °C)/Chloroform] umkristallisiert:

2-(1-Phenylsulfonyl-2-methyl-3-indolyl)-propan-2-ol: Ausb.: 2.5 g (79%), farblose Kristalle, Schmp. 99 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃NO₂): δ (ppm) = 1.65 [s, 6 H, C(CH₃)₂], 2.74 (s,

1 H, OH), 2.81 (s, 3 H, Indol-2-CH₃), 7.19 [t (2 d), 1 H, Indol-5,6-H], 7.25 [t (2 d), 1 H, Indol-5,6-H], 7.49 [t (2 d), 2 H, Phenylsulfonyl-3,5-H], 7.60 [t (2 d), 1 H, Phenylsulfonyl-4-H], 7.77 (d, $J = 7.3$ Hz, 2 H, Phenylsulfonyl-2,6-H), 7.85 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H, Indol-4,7-H), 8.16 (d, $J = 7.7$ Hz, 1 H, Indol-4,7-H). MS: m/e 329 (37%), 84 (100%).

2.5 g (0.008 mol) Indolylcarbinol werden mit 8 g Aluminiumoxid nach *Brockmann* in 50 ml Toluol 48 h am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert vom Aluminiumoxid ab und engt die organische Phase ein. Ein öliges Rückstand wird in Methanol aufgenommen und bei -10°C zur Kristallisation gebracht. Anschließend reinigt man die Kristalle se [Elutionsm.: Petrolether (40—60 $^{\circ}\text{C}$)/Ethylacetat 8 : 2]. Ausb.: 1.8 g (78%), farblose Kristalle, Schmp. 93 $^{\circ}\text{C}$ (2-Propanol).

¹H-NMR (400 MHz, *DMSO-d*₆): δ (ppm) = 1.99 (s, 3 H, CH₃), 2.54 (s, 3 H, CH₃), 4.91 (d, $J_{\text{gem}} = 0.6$ Hz, 1 H, =CH₂), 5.37 (d, 1 H, $J = 0.6$ Hz, =CH₂), 7.21 [t (2 d), 1 H, Indol-5,6-H], 7.38 [t (2 d), 1 H, Indol-5,6-H], 7.39 (d, $J = 7.71$ Hz, Indol-4,7-H), 7.54 [t (2 d), 2 H, Phenylsulfonyl-3,5-H], 7.64 [t (2 d), 1 H, Phenylsulfonyl-4-H], 7.85 [d, $J = 7.44$ Hz, 2 H, Phenylsulfonyl-2,6-H], 8.06 (d, $J = 8.32$ Hz, 1 H, Indol-4,7-H). MS: m/e 311 (30%), 171 (100%).

C₁₈H₁₇NO₂S (311.40). Ber. C 69.43 H 5.50 N 4.50.

Gef. C 69.48 H 5.41 N 4.44.

Literatur

- [1] *Akgün E, Pindur U* (1985) *J Heterocycl Chem* 22:585
- [2] *Pindur U, Pfeuffer L* (1986) *Chem Ztg* 110: 95
- [3] *Bergman J, Carlsson R* (1977) *Tetrahedron Lett*: 4663; *Bergman J, Carlsson R* (1972) *J Heterocyclic Chem* 9: 833
- [4] *Pindur U, Pfeuffer L*, (1987) *Chimia* 41: 126
- [5] *Pindur U, Müller J* (1984) *Chem Ztg* 108: 150
- [6] *Pindur U, Pfeuffer L, Müller J* (1985) *Chem Ztg* 109: 15
- [7] a) Neue Synthesen von 3-Benzoylindolen: *Pindur U, Müller J* (1985) *Chimia* 39: 141; b) Übersicht: *Pindur U, Pfeuffer L, Flo C* (1986) *Chem Ztg* 110: 307; *Akgün E, Pindur U, Müller J* (1983) *J Heterocyclic Chem* 20: 1303
- [8] *Szumszkowicz J* (1962) *J Org Chem* 27: 511; *Colonna M, Poloni M* (1984) *Gazz Chim Ital* 114: 495
- [9] *Johnson DC* (1961) Thesis, University of Minnesota, p 7
- [10] *Noland WE* (1983) In: *Watson WH* (ed) *Stereochemistry and reactivity of systems containing π -electrons*. Verlag Chemie Int, Dearfield Beach, p 395
- [11] *Bergamasco R, Porter QN, Yap C* (1977) *Austr J Chem* 30: 1513; *Lambert JD, Porter QN* (1981) *Austr J Chem* 34: 1483; *Greenwald R, Chaykovsky M, Corey EC* (1963) *J Org Chem* 28: 1128
- [12] *Evans DD* (1973) *Austr J Chem* 26: 2555
- [13] *Sundberg RJ, Russel MF* (1973) *J Org Chem* 38: 3325
- [14] *Ketcha DM, Gribble GW* (1985) *J Org Chem* 26: 5452
- [15] *Pindur U, Flo C* (1986) *Monatsh Chem* 117: 375; *Pindur U, Flo C, Akgün E, Tunali M* (1986) *Liebigs Ann Chem* 1621