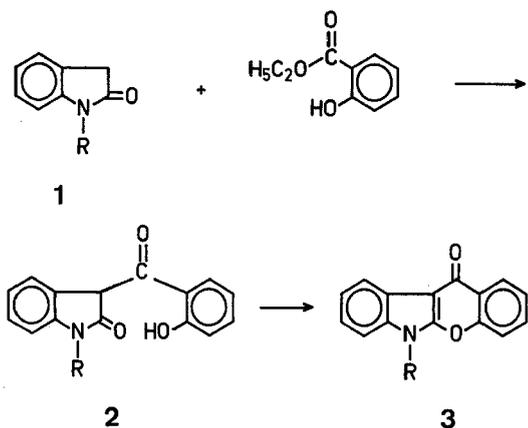


Synthese von Chromono[2,3-b]indolen¹

F. EIDEN und H. DOBINSKY

Pharmazeutisches Institut der Freien Universität, D-1 Berlin

Oxindol (**1a**)² und N-Methyl-oxindol (**1b**)³ lassen sich mit Salicylsäure-äthylester in Anwesenheit von Natriumhydrid zu den 3-(2-Hydroxy-benzoyl)-oxindolen **2a** bzw. **2b** umsetzen. Diese reagieren mit Chlorwasserstoff in Methanol unter Abspaltung von Wasser zu den Chromono[2,3-b]indolen **3a** bzw. **3b**, deren Struktur durch Elementaranalysen, IR-, NMR- und Massenspektren sichergestellt wurde. **3b** kann auch aus **3a** durch Reaktion mit Methyljodid und Natriumäthanolat gewonnen werden:



a: R = H
b: R = CH₃

3-(2-Hydroxy-benzoyl)-oxindol (2a) bzw. N-Methyl-3-(2-hydroxy-benzoyl)-oxindol (2b): Oxindol (**1a**) bzw. N-Methyl-oxindol (**1b**) (0.02 mol) wurde zu einer Suspension von Natriumhydrid (0.08 mol) in Xylol (30 ml) gegeben. Nach Zugabe von 2 Tropfen Äthanol wurde Salicylsäure-äthylester (0.02 mol) zugetropft und das Gemisch 6 Stunden rückfließend erhitzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, in kalte 5%ige Schwefelsäure gegeben und das Produkt mit Äther extrahiert. Der Extrakt wurde mit 5%iger Natriumcarbonat-Lösung ausgeschüttelt, die dann angesäuert wurde, worauf **2a** bzw. **2b** ausfiel.

2a: Gelbe Kristalle; Ausbeute: 28%; F: 145–146° (aus Ligroin). C₁₅H₁₁NO₃ (253.3). IR (KBr): 3465/3165 cm⁻¹ (OH/NH), 1670–1650 (C=O), 1600 (C=C). NMR (DMSO-d₆): 11.1 (s) und 9.9 δ ppm (s) (OH und NH), 6.2–7.6 (m) (arom. H und OH), 1:1:9.

2b: Gelbe Kristalle; Ausbeute: 38%; F: 140–141° (aus Isopropanol und Ligroin). C₁₆H₁₃NO₃ (267.3). IR (KBr): 3350 cm⁻¹ (OH), 1650–1635 (C=O), 1600 (C=C). NMR (CDCl₃): 9.6–11.0 ppm (m) (OH), 6.8–7.8 (m) (arom. H und OH), 5.4 (s) (—CO—CH—CO—), 3.35 und 3.28 (s/s) (NCH₃), 1:>8:<1:3.

Chromono[2,3-b]indol (3a) bzw. N-Methyl-chromono[2,3-b]indol (3b): Eine Lösung von **2a** bzw. **2b** (0.005 mol) in chlorwasserstoffsättigtem Methanol (80 bzw. 50 ml) wurde rückfließend erhitzt. Beim Erkalten fiel **3a** bzw. **3b** aus.

3a: Farblose Kristalle; Ausbeute: 32%; F: >360° (aus Eisessig). C₁₅H₉NO₂ (235.3).

IR (KBr): 3150–3100 cm⁻¹ (NH), 1670 (C=O), 1610 (C=C).

UV (Dioxan): λ_{max} = 337/321 nm (log ε = 4.43/4.39).

Massenspektrum: m/e = 235 (M⁺).

3b: Farblose Kristalle; Ausbeute: 12%; F: 245–246° (aus Isopropanol).

C₁₆H₁₁NO₂ (249.3).

IR (KBr): 1700 cm⁻¹ (C=O), 1600 (C=C).

UV (Dioxan): λ_{max} = 340/324 nm (log ε = 4.33/4.38).

NMR (CDCl₃): 8.3–7.9/7.4–7.1 ppm (m/m) (arom. H), 4.05 (s) (NCH₃).

Massenspektrum: m/e = 249 (M⁺).

N-Methylierung von Chromono[2,3-b]indol: Chromono[2,3-b]indol (**3a**; 0.02 mol) wurde mit Methyljodid (0.06 mol) und Natriumäthanolat (0.02 mol) 2 Stunden rückfließend erhitzt. Das beim Erkalten ausfallende **3b** wurde abgesaugt und aus Isopropanol umkristallisiert; Ausbeute: 77%. Das Produkt war identisch mit dem aus **2b** hergestellten Produkt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen.

Eingang: 5. Juni 1970

¹ 30. Mitteilung über Untersuchungen an 4-Pyronen; 29. Mitteilung: F. EIDEN, W. LÖWE, Tetrahedron Letters **1970**, 1439.

² R. A. ABRAMOVITCH, D. H. HEY, J. Chem. Soc. **1954**, 1697.

³ M. S. KISTENEVA, Zh. Obshch. Khim. **26**, 1169 (1956); C. A. **50**, 16747 (1956).