

Zur protonenkatalysierten elektrophilen Substitution von
2,3-Dimethylindol mit Arylaldehyden: C6-Regioselektivität
am Indol-Gerüst

E. Schiff und U. Pindur*

Fachbereich Pharmazie der Universität Mainz, Saarstrasse 21,
D-6500 Mainz (BRD), West Germany
Eingegangen am 18 September 1985

The proton catalyzed reaction of 2,3-dimethylindole (**1**) with several arylaldehydes **2** yields the 6,6'-bisindolylmethanes **5** regioselectively. No mechanistic information about the predominant attack of the aldehydes on the indole nucleus is obtained, because the reaction proceeds too fast to control. The electron-rich aldehydes, 2,4,6-trimethoxybenzaldehyde and indole-3-carbaldehyde, yield exclusively the 6,6',6"-trisindolylmethane **9**. The constitutions of all isolated methanes were elucidated by 400 MHz ¹H-nmr spectroscopy.

J. Heterocyclic Chem., **23**, 651 (1986).

Einleitung.

Elektrophile Substitutionen an Indolen sind unter synthetischem und mechanistischem Aspekt von erheblichem Interesse und spielen vor allem bei der Synthese von Naturstoffen und physiologisch aktiven Verbindungen [1,2], aber auch bei pharmazeutisch analytischen Farbreaktionen [3] eine besondere Rolle. Während prinzipiell Substitutionsreaktionen von C2- und/oder C3-unbesetzten Indolen ausgiebig bearbeitet worden sind [1,2], ist dagegen die Substitutionschemie an 2,3-disubstituierten Indolen aus Gründen der geringeren Reaktivität des π -Systems nicht so häufig untersucht [2,4-8]. Im Rahmen unserer Studien zur elektrophilen Substitution an Indolen [9,10] berichten wir hier über die in der Literatur noch nicht näher beschriebene Aralkylierung der Modellsubstanz 2,3-Dimethylindol (**1**) mit verschiedenen Arylaldehyden und Indol-3-carbaldehyd.

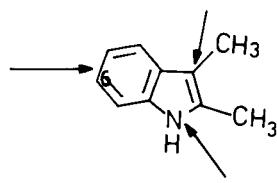
Ergebnisse und Diskussion.

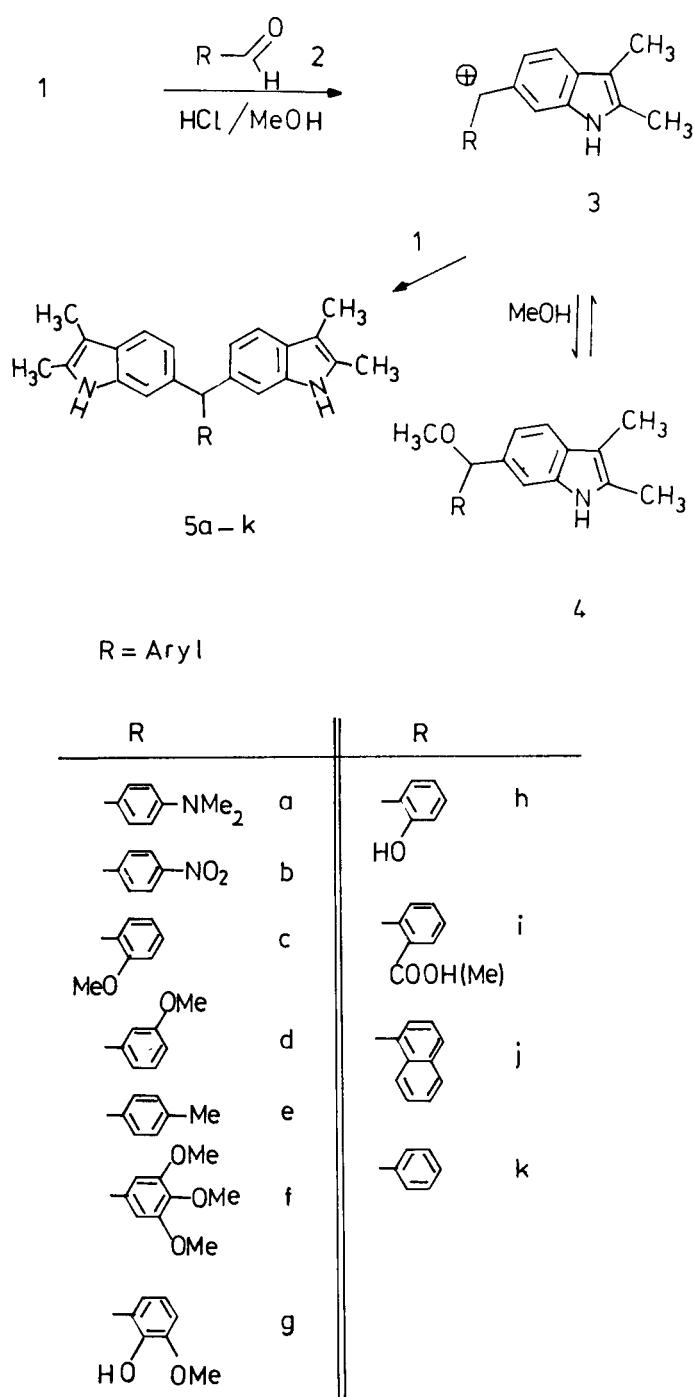
Bei der Reaktion des 2,3-Dimethylindols (**1**) könnte der Arylaldehyd **2** das Indol-Gerüst prinzipiell an der N1-,C3-Position oder am Phenylkern angreifen [2]. Hierfür existieren mehrere Befunde aus der Literatur [2], wobei die Regiochemie in erster Linie von der Zusammensetzung des Reaktionsmediums, der Reaktionsführung und vor allem von der Natur des Elektrophils abhängt [2,4,9]. So zeigen die im Rahmen unserer Arbeiten interessierenden Carbonyl-Elektrophile, wie das Vilsmeier-Haak-Reagenz [12], Acetylchlorid [13], Trifluoressigsäureanhydrid [4] und

eigene Studien mit Dialkoxykarbenium-Ionen die N1/C-ambidente nukleophile Reaktivität des 2,3-Dimethylindols (**1**) auf.

Als Reaktionsmedium für unsere Studien wählten wir salzaures Methanol (9% HCl) und setzten die Reaktanden **1** und **2** im Verhältnis 2:1 molar ein, da unter diesen Bedingungen eine eindeutige Umsetzung zu definierten stabilen Produkten eintrat [14]. Es gelang uns, erstmals in der Literatur bei der Reaktion von **1** mit mehreren Arylaldehyden **2** die stabilen Bisindolylmethane **5** als Endprodukte zu isolieren und deren Konstitution (C-6-Angriff des Aldehydes **2** am Indol **1**) in erster Linie 400-MHz ¹H-NMR-spektroskopisch zu sichern. Die bevorzugte Orientierung des Elektrophils zur C6-Position des Indols **1** wurde bereits durch theoretische Modelle vorausgesagt [15]. Mit unseren Arbeiten konnten wir nun auch eine in der Literatur beschriebene erfolglose Kondensation von **1** mit Benzaldehyd und 4-Dimethylaminobenzaldehyd [16] realisieren. Der Mechanismus dieser Reaktionen zu **5** bleibt ungeklärt. So konnten von uns dazu keine reaktionsaufklärenden Zwischenprodukte isoliert werden, die einen evtl. Hinweis auf die primären Angriffspositionen des Aldehydes am Indol-Gerüst liefern könnten. Selbst bei tieferen Temperaturen oder bei verminderter Protonenkonzentration werden nur die Edukte und geringe Mengen an **5** via DC-Kontrolle nachgewiesen. Bei Annahme eines Direktangriffs des Aldehydes als O-protoniertes Molekül (Aldehydiunum-Ion) sollte die Stufe **3**, die mit dem Solvolyseprodukt **4** äquilibriert, durchlaufen werden. Ein Nachweis oder eine Isolierung von **4** mißlang, da offenbar seine Gleichgewichtskonzentration im relativ aciden Medium zu gering ist.

Eine von dieser Reaktionsfolge abweichende Produktverteilung tritt dann ein, wenn sehr elektronenreiche Aryl- bzw. Hetarylaldehyde eingesetzt werden. So reagiert der 2,4,6-Trimethoxybenzaldehyd und der Indol-3-carbalde-





hyd in unerwartet schneller Reaktion zum C₃-symmetrischen 6,6',6"-Trisindolylmethan (**9**) [17]. Da wir nach sorgfältiger Reaktionskontrolle bei der Umsetzung von **1** mit dem 2,4,6-Trimethoxybenzaldehyd kein Bisindolyltrimethoxyphenylmethan vom Typ **5** (auch bei tieferen Temperaturen) nachweisen konnten, sollte die Bildung

von **9** aus der Spaltung der protonierten Zwischenstufe **7** resultieren. Das dabei entstehende reaktive Kation **8** kondensiert schließlich in irreversibler Reaktion zum säurestabilen Methan **9**. Die Entstehung von **9** aus dem Indol-3-carbaldehyd sollte nach einem analogen Mechanismus verlaufen, wobei die zu **6** äquivalente Zwischenstufe am ankondensierten Indolkern an C3 protoniert wird [18].

Die Analyse der Konstitution von **5** wurde bei allen isolierten Verbindungen mit der 400-MHz-¹H-NMR-Spektroskopie unter Zuhilfenahme des Bis-*N*-acetyl-Derivates **10** (Acetylierung von **5b**) hinreichend geklärt. Das AMX-Spinsystem der 2 x 3 Indolphenyl-Protonen und die Tatsache, daß das C4-H bei zahlreichen Indolen durchweg bei tiefstem Feld resoniert [19], sind erste Hinweise auf eine C6,6'-Konstitution in **5** (Tab. 1 am Beispiel von **5b**). Zur sicheren Abgrenzung der Resonanzlage dieses Protons von der Verschiebung des C7-H-Atoms im Indol-Gerüst haben wir die bekannte Lösungsmittelabhängigkeit der C7-H-Verschiebung [20] untersucht, das Bis-*N*-acetyl-Derivat **10** vermessen und zusätzlich ein Shiftexperiment mit Eu(dpm)₃ durchgeführt. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse, daß durch diese Manipulationen die Verschiebung des C7-H-Atoms signifikant paramagnetisch erfolgt, erhärten die Konstitutions-Zuordnung von **5** (Tab. 1). Einen weiteren nützlichen Strukturbeweis erbrachte die selektive ¹H-Entkopplung (Einstrahlung in das zentrale Methin-H) im 'gated' ¹³C-NMR-Spektrum für das Kernsystem 'C7-H' im Indol-Gerüst von **5a** [19].

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Bruker WL 400 gemessen (δ -Skala). Die IR-Spektren sind mit dem IR-Spektrometer Beckman IR 4240 registriert worden. Die Massenspektren wurden mit dem Gerät LKB Producter LKB 2091 aufgenommen. Die CHN-Mikroanalysen sind mit dem Gerät Carlo Erba Strumentazione, Mod. 1106, durchgeführt worden, die Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Heiztischmikroskop der Firma Reichert bestimmt und sind unkorrigiert.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Bis(2,3-dimethyl-6-indolyl)-aryl-methane **5a-5k**.

2,3-Dimethylindol (**1**) (0,02 mol) und Arylaldehyd **2** (0,01 mol) werden in 150 ml Methanol gelöst. Unter Inertgasatmosphäre werden bei Raumtemperatur langsam 50 ml konz. Salzsäure zugegeben und ca. 8 Stunden lichteschützt gerührt. Ein entstehender Niederschlag wird abgesaugt, vorsichtig unter Eiskühlung mit wässriger Ammoniaklösung alkalisiert und schließlich mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen im Exsikkator wird das Rohprodukt über Trockensäulen-chromatographie gereinigt. Fällt wie bei der Reaktion von **1** mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd kein Niederschlag aus, gießt man die Rohlösung auf Eiswasser, alkalisiert vorsichtig mit verdünnter wässriger Ammoniaklösung, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser neutral. Die alkalisierte Reaktionsmischung kann auch mit Ether extrahiert werden, und nach Konzentrierung der getrockneten Etherphase sowie Aufziehen auf Kieselgel wird die säulenchromatographische Trennung vorgenommen.

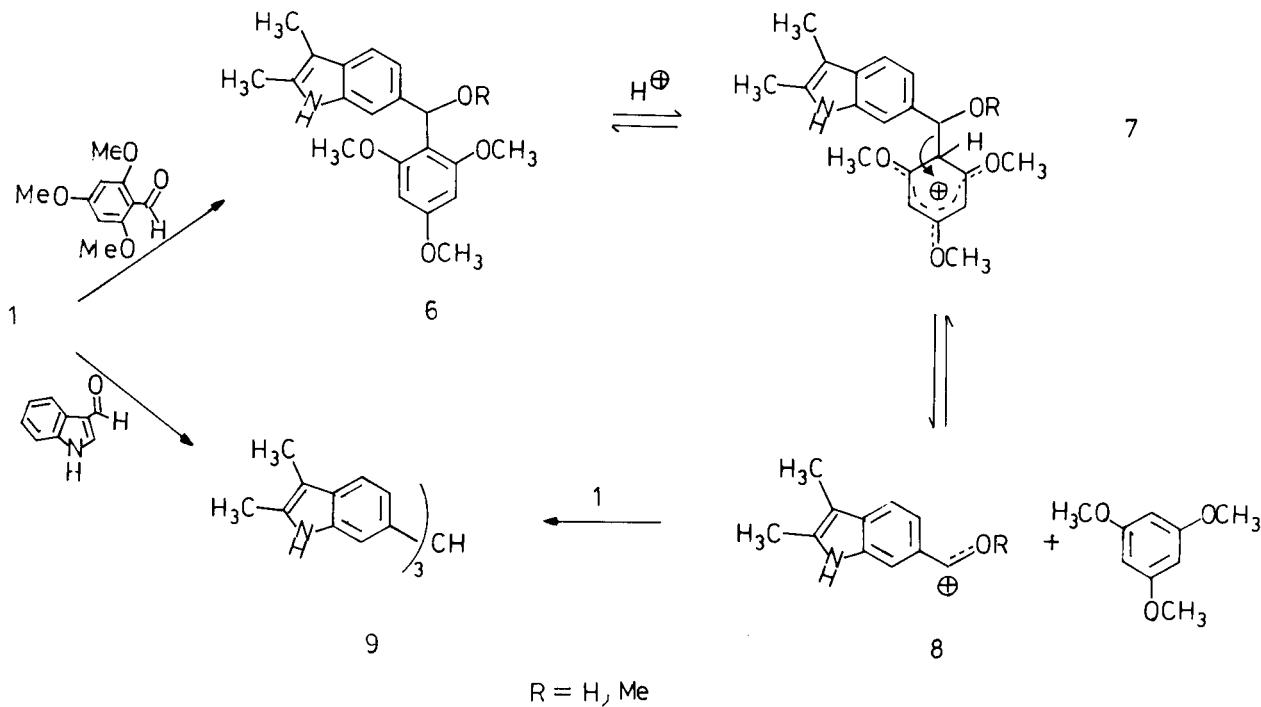


Tabelle 1

¹H-NMR-spektroskopische Verschiebung (δ -Skala, 400 MHz)
der C7- und C4-Protonen von **5b** und **10** mit Angabe des AMX-Systems von **5b**

5b [a]		C7-H	6.78 (s)
		C4-H	7.36 (d, $J = 8$ Hz)
10 [b]		C5-H	6.84 (dd, $J = 8$ u. 1.5 Hz)
10 + Eu(dpm), (10^{-4} mol: $1.5 \cdot 10^{-4}$ mol) [b]		C7-H	7.89 (s)
		C4-H	7.35 (d, $J = 8$ Hz)
		C7-H	9.74 (s)
		C4-H	7.76 (d, $J = 8$ Hz)

[a] In Deuterodichlormethan. [b] In Deuterochloroform.

Bis(1-acetyl-2,3-dimethyl-6-indolyl)-(4-nitrophenyl)-methan (10).

Bisindolylmethylmethan **5b** (400 mg, $9.4 \cdot 10^{-4}$ mol) und 10 mg (\pm) Campher-10-sulfonsäure werden in 5 ml Acetanhydrid gelöst und 18 Stunden am Rückfluß erhitzt. Man läßt danach abkühlen und zieht überschüssiges Acetanhydrid weitgehend am Rotationsverdampfer im Vakuum ab. Der dunkel gefärbte, ölige Rückstand wird in Ether aufgeschlämmt und auf Kieselgel aufgezogen. Die Reinigung erfolgt mit der Trockensäulenchromatographie an Kieselgel (*n*-Hexan/Ethylacetat 6:3).

LITERATUR UND NOTEN

- [1] W. A. Remers in W. J. Houlihan, "Indoles," Part One, Wiley-Interscience, New York, London, 1972; W. A. Remers in W. J. Houlihan, "Indoles," Part Three, Wiley-Interscience, New York, London, 1979; J. E. Saxton, "Indoles," Part Four, Wiley-Interscience, New York, London, 1983; R. Livingstone in M. F. Ansell, "Rodd's Chemistry of Carbon Compounds," Vol IV, Supplement A, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1984.

- [2] U. Pindur und E. Akgün, *Chem. Z.*, **108**, 371 (1984).

Tabelle 2
Analytische und massenspektrometrische Daten

Verbindung	Schmp. °C (Lösungsmittel)	Ausb. (% d. Th.)	Summenformel (Molmasse)	Analyse % Ber./Gef.			Massenspektrometrische Fragmentierung, m/z (70 eV)	Sc-Trennung (Elutionsmittel)
				C	H	N		
5a	246-248 (Methanol)	42	C ₂₉ H ₃₁ N ₃ (421.58)	82.62 82.49	7.41 7.47	9.96 9.78	422 (M ⁺ + 1), 421 (M ⁺ , 100%), 420, 406, 300, 299, 285, 277, 276, 261, 232, 210	Ether/Petrolether 1:1
5b	143-144	44	C ₂₇ H ₂₈ N ₂ O ₂ (423.51)	76.57 76.22	5.90 6.18	9.92 9.82	424 (M ⁺ + 1), 423 (M ⁺ , 100%), 422, 408, 393, 300, 284, 270, 233, 232	Ether/Petrolether 2:1
5c	257-259 (Methanol/Aceton)	31	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O (408.54)	82.31 82.55	6.90 7.27	6.85 6.61	409 (M ⁺ + 1), 408 (M ⁺ , 100%), 407, 394, 393, 248, 232, 204, 158, 150	Hexan/Essig- säureethylester 8:2
5d	220-221 (Methanol)	28	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O (408.54)	82.31 82.21	6.90 7.50	6.85 6.76	409 (M ⁺ + 1), 408 (M ⁺ , 100%), 407, 393, 301, 284, 270, 264, 262, 248, 232, 204, 150	Hexan/Essig- säureethylester 8:2
5e	182-184 (Ethanol)	34	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ (392.55)	85.67 85.68	7.18 7.35	7.13 7.16	393 (M ⁺ + 1), 392 (M ⁺ , 100%), 391, 377, 301, 248, 247, 246, 232, 231, 218, 145, 144	Hexan/Essig- säureethylester 8:2
5f	148-150	46	C ₃₀ H ₃₂ N ₂ O ₃ (468.59)	76.89 77.15	6.88 7.23	5.97 5.83	469 (M ⁺ + 1), 468 (M ⁺ , 100%), 467, 453, 438, 324, 308, 301, 300, 299, 285, 145	Hexan/Essig- säureethylester 6:4)
5g	272-274 (Methanol)	38	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₂ (424.54)	79.21 78.96	6.64 6.77	6.59 6.51	452 (M ⁺ + 1), 424 (M ⁺), 423, 301, 280, 279, 278, 265, 264 (100%), 212, 150, 145	Hexan/Essig- säureethylester 1:1
5h	196-198 (Methanol)	30	C ₂₇ H ₂₆ N ₂ O (394.51)	82.20 81.80	6.64 6.74	7.10 7.46	395 (M ⁺ + 1), 394, 393, 379, 301, 250, 249, 248, 235, 197, 145	Hexan/Essig- säureethylester 7:3
5i	> 300 (Methanol/Aceton)	14	C ₂₉ H ₂₈ N ₂ O ₂ (436.55)	79.78 79.57	6.46 6.52	6.41 5.96	437 (M ⁺ + 1), 436 (M ⁺), 435, 405, 404 (100%), 389, 374, 373, 361, 301, 276, 260, 202, 194, 187	Diisopropylether/ Hexan 9:1
5j	273-276	24	C ₃₁ H ₂₈ N ₂ (428.50)	86.88 86.43	6.59 6.68	6.53 6.04	429 (M ⁺ + 1), 428, 427, 413, 301, 283, 282, 268, 214	Hexan/Essig- säureethylester 8:2
5k	Rohprodukt	16	C ₂₇ H ₂₆ N ₂ (378.52)	85.67 84.88	6.92 7.03	7.43 7.16	379 (M ⁺ + 1), 378 (M ⁺ , 100%), 377, 363, 300, 271, 244, 242, 218, 204, 190	Hexan/Essig- säureethylester 8:2; präparative DC (Petrolether/ Ether 1:1)
9	> 300 (Methanol/Aceton)	14	C ₃₁ H ₃₁ N ₃ (445.62)	83.56 83.88	7.01 6.97	9.43 9.82	446 (M ⁺ + 1), 445 (M ⁺ , 100%), 444, 430, 301, 300, 299, 285, 271, 145	Chloroform/ Hexan 9:1
10	184-185 (Hexan/Aceton)	62	C ₃₁ H ₂₉ N ₄ O ₄ (507.59)	73.35 73.69	5.75 5.90	8.27 8.06	508 (M ⁺ + 1), 507, 477, 466, 465 (100%), 435, 424, 423, 422, 408, 301, 285, 279, 233, 232, 211	Hexan/Essig- säureethylester 6:3

Tabelle 3

IR- und ¹H-NMR-Spektroskopische Daten

Verbindung	IR (cm^{-1}) [a]	¹ H-NMR [b]
5a	3405, 2920, 2860, 1610, 1520, 1465, 1345, 1330, 1240, 1200, 1155, 950, 805, 785	2.16 (s, 12H, CH_3 an Indol C_2, C_3), 2.86 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 5.66 (s, 1H, Methin-H), 6.44 (s, 2H, C7-H), 6.52 (d, 2H, $J = 9$ Hz, C3'-Phenyl-H), 6.7 (s, 2H, NH), 6.88 (d, 2H, $J = 9$ Hz, C2'-Phenyl-H), 6.92 (dd, 2H, $J = 8.5$ u. 1.5 Hz, C5-H), 7.34 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz, C4-H)
5b	3410, 2920, 2860, 1595, 1520 (NO_2), 1470, 1420, 1345, 1020, 860, 805, 790, 755	2.18 (s, 6H, Indol-CH ₃), 2.28 (s, 6H, Indol-CH ₃), 5.78 (s, 1H, Methin-H), 6.78 (s, 2H, C7-H), 6.84 (dd, 2H, $J = 8.0$ u. 1.5 Hz, C5-H), 7.26 d, 2H, $J = 8.5$ Hz, C2'-Phenyl-H), 7.36 (d, 2H, $J = 8$ Hz, C4-H), 7.44 (s, 2H, NH), 8.00 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz, C3'-Phenyl-H)
5c	3400, 2920, 1620, 1590, 1575, 1480, 1460, 1430, 1415, 1370, 1335, 1325, 1310, 1290, 1235, 1180, 1150, 1095, 1045, 1020, 875, 805, 755, 735	2.19 (s, 6H, Indol-CH ₃), 2.23 (s, 6H, Indol-CH ₃), 3.75 (s, 3H, OCH ₃), 6.04 (s, 1H, Methin-H), 6.77 (dd, 2H, $J = 8.25$ u. 1.25 Hz, C5-H), 6.84 (s, 2H, C7-H), 6.86-6.93 (m, 2H, o-Methoxyphenyl-H), 7.05 (d, 1H, $J = 8$ Hz, o-Methoxyphenyl-H), 7.25 (m, 1H, o-Methoxyphenyl-H), 7.29 (d, 2H, $J = 8.25$ Hz, C4-H), 10.48 (s, 2H, NH)
5d	3410, 3030, 2930, 2870, 1610, 1580, 1490, 1470, 1435, 1335, 1310, 1295, 1260, 1245, 1160, 1130, 1095, 1050, 970, 885, 830, 795, 785, 770, 755, 720	2.21 (s, 6H, Indol-CH ₃), 2.34 (s, 6H, Indol-CH ₃), 3.54 (s, 3H, OCH ₃), 5.75 (s, 1H, Methin-H), 6.75 (d, 1H, $J = 1$ Hz, m-Methoxyphenyl-2-H), 6.78 (d, 1H, $J = 8$ Hz, m-Methoxyphenyl-H), 6.83 (dd, 3H, $J = 8.0$ u. 1.25 Hz, C5-H, m-Methoxyphenyl-H), 6.95 (s, 2H, C7-H), 7.27 (t, 1H, m-Methoxyphenyl-5-H), 7.32 (d, 2H, 8 Hz, C4-H), 10.51 (s, 2H, NH)
5e	3410, 2930, 2870, 1630, 1515, 1475, 1355, 1345, 1335, 1310, 1245, 1165, 1025, 805, 795, 775	2.16 (s, 6H, Indol-CH ₃), 2.22 (s, 6H, Indol-CH ₃), 2.32 (s, 3H, Phenyl-4'-CH ₃), 5.72 (s, 1H, Methin-H), 6.62 (s, 2H, C7-H), 6.92 (dd, 2H, $J = 8.0$ u. 1.25 Hz, C5-H), 7.0 (m, 6H, NH u. Phenyl-H), 7.36 (d, 2H, $J = 8.25$ Hz, C4-H)
5f	3420, 3390, 2980, 2840, 1600, 1510, 1470, 1425, 1335, 1245, 1220, 1185, 1160, 1150, 1130, 1010, 870, 855, 850, 840, 820, 810, 795, 785, 765, 735, 705	2.11 (s, 6H, Indol-CH ₃), 2.25 (s, 6H, Indol-CH ₃), 3.61 (s, 6H, Phenyl-3',5'-OCH ₃), 3.64 (s, 3H, Phenyl-4'-OCH ₃), 5.62 (s, 1H, Methin-H), 6.46 (s, 2H, Phenyl-2',5'-H), 6.77 (dd, 2H, $J = 8.25$ u. 1.25 Hz, C5-H), 6.90 (s, 2H, C7-H), 7.24 (d, 2H, $J = 8.25$ Hz, C4-H), 10.43 (s, 2H, NH)
5g	3480, 3400, 3370, 2925, 2875, 1610, 1470, 1440, 1380, 1350, 1315, 1275, 1240, 1220, 1155, 1125, 1065, 830, 790, 775, 750, 735, 715	2.19 (s, 6H, Indol-CH ₃), 2.33 (s, 6H, Indol-CH ₃), 3.86 (s, 3H, Phenyl-3'-OCH ₃), 6.04 (s, 1H, Methin-H), 6.47 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz, Phenyl-H), 6.72 (pt, 1H, Phenyl-H), 6.79 (dd, 2H, $J = 8$ u. 1.25 Hz, C5-H), 6.86-6.89 (m, 3H, C7-H u. Phenyl-H), 7.29 (d, 2H, $J = 8$ Hz, C4-H), 8.5 (s, 1H, Phenyl-OH), 10.5 (s, 2H, NH)
5h	3475, 3400, 2920, 2870, 1635, 1600, 1585, 1495, 1465, 1450, 1420, 1330, 1270, 1240, 1185, 1155, 1145, 1085, 970, 795, 760	2.19 (s, 6H, Indol-CH ₃), 2.32 (s, 6H, Indol-CH ₃), 6.0 (s, 1H, Methin-H), 6.72-6.82 (m, 4H, u.a. C5-H), 6.86-6.90 (m, 3H, u.a. C7-H), 7.08 (t, 1H, Phenyl-H), 7.28 (d, 2H, $J = 8.25$ Hz, C4-H), 9.3 (s, 1H, Phenyl-2'-OH), 10.45 (s, 2H, NH)
5i	3410, 3380, 2960, 2930, 2870, 1710, 1635, 1470, 1435, 1300, 1270, 1245, 1190, 1135, 1075, 805, 795, 755, 725, 715	2.22 (s, 6H, Indol-CH ₃), 2.32 (s, 6H, Indol-CH ₃), 3.72 (s, 3H, Phenyl-C2'-COOCH ₃), 6.61 (s, 1H, Methin-H), 6.76 (dd, 2H, $J = 8$ u. 1.5 Hz, C5-H), 6.82 (s, 2H, C7-H), 7.07 (dd, 1H, Phenyl-6'-H), 7.31 (d, 2H, $J = 8$ Hz, C4-H), 7.38 (pt, 1H, Phenyl-4'- oder 5'-H), 7.51 (pt, 1H, Phenyl-4'- 5'-H), 7.78 (dd, 1H, Phenyl-3'-H), 10.5 (s, 2H, NH)
5j	3420, 3410, 2920, 2870, 1625, 1595, 1505, 1465, 1420, 1395, 1375, 1350, 1335, 1325, 1155, 1120, 880, 835, 810, 795, 785, 775, 765, 750, 730, 705	2.12 (s, 6H, Indol-CH ₃), 2.24 (s, 6H, Indol-CH ₃), 6.44 (s, 1H, Methin-H), 6.84 (m, 4H, C7-H u. C5-H), 6.92 (d, 1H, $J = 8.5$ Hz, Naphthyl-H), 7.27 (d, 2H, $J = 8.25$ Hz, C4-H), 7.47-7.35 (m, 3H, Naphthyl-H), 7.78 (d, 1H, $J = 8.5$ Hz, Naphthyl-H), 7.90 (d, 1H, $J = 8.5$ Hz, Naphthyl-H), 8.11 (d, 1H, $J = 8.5$ Hz, Naphthyl-H), 10.41 (s, 2H, NH)
5k	3405, 3030, 2920, 2860, 1630, 1600, 1490, 1470, 1420, 1335, 1240, 1160, 880, 805, 785, 750, 710	2.18 (s, 6H, Indol-CH ₃), 2.26 (s, 6H, Indol-CH ₃), 5.76 (s, 1H, Methin-H), 6.72 (s, 2H, C7-H), 6.92 (dd, 2H, $J = 8.25$ u. 1.25 Hz, C5-H), 7.22-7.08 (m, 7H, Phenyl-H u. NH), 7.36 (d, 2H, $J = 8.25$ Hz, C4-H)
9	3390, 2930, 2870, 1630, 1475, 1425, 1355, 1340, 1245, 1160, 875, 830, 800, 785, 715	2.20 (s, 9H, Indol-CH ₃), 2.34 (s, 9H, Indol-CH ₃), 5.82 (s, 1H, Methin-H), 6.86 (dd, 3H, $J = 8$ u. 1.25 Hz, C5-H), 6.94 (s, 3H, C7-H), 7.30 (d, 3H, $J = 8$ Hz, C4-H), 10.46 (s, 3H, NH)
10	2950, 2890, 1700 (CO), 1610, 1520, 1490, 1440, 1370, 1355, 1320, 1155, 1135, 1040, 1020, 825, 810, 780, 740, 705	2.17 (s, 6H, Indol-CH ₃), 2.52 (s, 6H, Indol-CH ₃), 2.57 (s, 6H, COCH ₃), 5.87 (s, 1H, Methin-H), 7.02 (dd, 2H, $J = 8$ u. 1.5 Hz, C5-H), 7.31 (d, 2H, $J = 9$ Hz, Phenyl-2'-H), 7.35 (d, 2H, $J = 8$ Hz, C4-H), 7.89 (s, 2H, C7-H), 8.12 (d, 2H, $J = 9$ Hz, Phenyl-3'-H)

[a] Kaliumbromid-Preßling. [b] **5a**, **5e**, **5k**, **10** in Deuteriochloroform, **5b** in Deuterodichlormethan, **5c**, **5d**, **5f**, **5g**, **5h**, **5i**, **5j**, **9** in Deuterodimethylsulfoxid.

- [3] B. Kakáč und Z. J. Vejdělek, "Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen", Bd. 2, S. 739 ff, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
- [4] A. Cipicianni, S. Clementi, G. Giuletti, G. Marino, G. Savelli und P. Linda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 523 (1982).
- [5] H. E. Zaugg, *Synthesis*, 106 (1984).
- [6] K. Freter, H. H. Hübner, H. Merz, H. D. Schroeder und K. Zeile, *Ann. Chem.*, **684**, 159 (1965).
- [7] Übersicht: V. A. Budylin, L. G. Yudin und A. N. Kost, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 1181 (1980); *Chem. Abstr.*, **94**, 14627n (1981).
- [8] C. W. Rees und C. R. Sabet, *J. Chem. Soc.*, 687 (1965); H. J. Teuber, D. Cornelius und H. Pfaff, *Chem. Ber.*, **96**, 2617 (1963).
- [9] R. Deschner und U. Pindur, *J. Heterocyclic Chem.*, **21**, 1485 (1984).
- [10] K. Dittmann und U. Pindur, *Heterocycles*, im Druck.
- [11] D. W. Clack, A. H. Jackson, N. Prasitpan und P. V. R. Shannon, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 909 (1982) und dort zit. Arbeiten.
- [12] S. Clementi, P. Linda und G. Marino, *J. Chem. Soc., Chem. Com-* mun., 427 (1972).
- [13] W. Borsche und H. Groth, *Ann. Chem.*, **549**, 238 (1941); C. M. Atkinson, J. C. E. Simpson und A. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 165 (1954).
- [14] K. Dittmann und U. Pindur, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **318**, 340 (1985).
- [15] L. G. Yudin, V. A. Budylin, A. I. Kost und V. I. Minkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **176**, 1096 (1967); *Chem. Abstr.*, **68**, 86752h (1968).
- [16] W. E. Noland und D. W. Robinson, *Tetrahedron*, **3**, 68 (1958); H. v. Dobeneck und H. Prietz, *Z. Physiol. Chem.*, **299**, 214 (1955).
- [17] J. Müller, L. Pfeuffer und U. Pindur, *Monatsh. Chem.*, **116**, 365 (1985).
- [18] R. L. Hinman und E. B. Whipple, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2536 (1962).
- [19] H. Achenbach, C. Renner und I. Addae-Mensah, *Heterocycles*, **22**, 2501 (1984); A. A. Tymiak, K. L. Rinehart, Jr., und G. J. Bakus, *Tetrahedron*, **41**, 1039 (1985); U. Pindur und E. Schiff, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
- [20] J. F. K. Wilshire, *Aust. J. Chem.*, **20**, 359 (1967).