

Neue Heterocyclensynthesen durch Wittig-Reaktion, II¹⁾**2,2'-Biindolye; 1,2-Di(2-indolyl)- und 1,2-Di(1-benzofuran-2-yl)ethylene**

Lilly Capuano*, Stefan Drescher, Volker Hammerer und Michael Hanisch

Fachrichtung 13.2, Organische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 6. Juli 1988

New Syntheses of Heterocycles by Wittig Reaction, II¹⁾. – 2,2'-Biindolyls; 1,2-Di(2-indolyl)- and 1,2-Di(1-benzofuran-2-yl)ethylenes

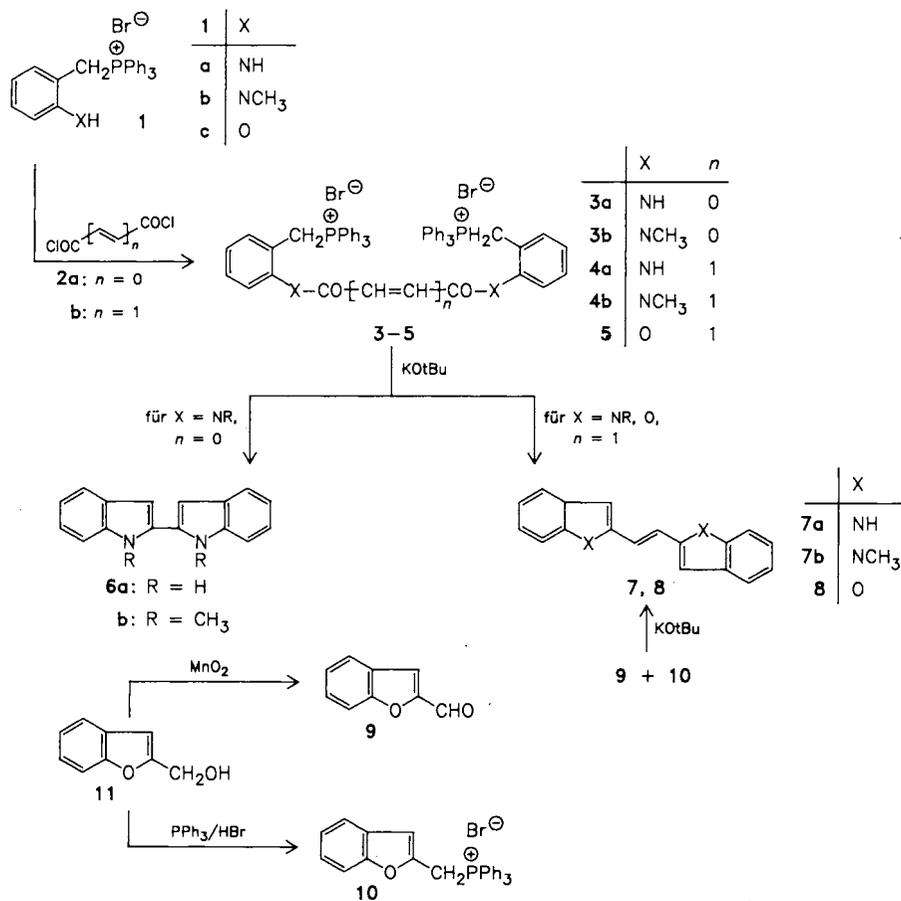
The intramolecular Wittig reaction of bis(benzyltriphenylphosphonium bromides) **3**, **4** leads to the 2,2'-biindolyls **6** or the 1,2-diindolyethylene **7**, respectively. The latter system has not been described yet. Alternatively, by reaction of 1-benzofuran-2-carbaldehyde (**9**) with [(1-benzofuran-2-yl)methyl]triphenylphosphonium bromide (**10**) under Wittig conditions, the hitherto unknown 1,2-dibenzofurylene (**8**) is obtained. For this purpose, a new preparation of **9** was worked out. The novel compounds show strong fluorescence upon UV irradiation.

In einer früheren Mitteilung wurde über die Darstellung von 2-Acylindolen und 2-Acylbenzofuranen durch intramolekulare Wittig-Reaktion von 2-(α -Ketoacylamino)- bzw. 2-(α -Ketoacyloxy)benzylidientriphenylphosphoranen berichtet¹⁾. Erweiterung des Verfah-

rens auf *o,o'*-(Oxalylbisimino)- und *o,o'*-(Oxalylbisoxo)bis(benzylidientriphenylphosphorane) oder auf deren Vinyloge sollte einen Weg zu den noch wenig bekannten 2,2'-Biindolylen **6** bzw. den noch nicht beschriebenen 1,2-Diindolyl- (**7**) und 1,2-Dibenzofurylethylenen **8** erschließen. Diese Systeme sind wegen ihrer planaren Struktur und als potentielle Laser-Farbstoffe von Interesse²⁾.

Das unsubstituierte **6a** wird bisher nach einer schlecht reproduzierbaren Madelung-Synthese³⁾, das *N,N'*-Dimethylderivat **6b** über metallorganische Zwischenstufen im Gemisch mit den 2,3'- und 3,3'-Isomeren gewonnen⁴⁾. Wir erhielten die Derivate **6** isomerenfrei durch zweifache intramolekulare Wittig-Reaktion aus den *o,o'*-(Oxalylbisimino)bis(benzyltriphenylphosphoniumbromiden) **3**. Sie sind im ¹H-NMR-Spektrum [**6a**: (CD₃)₂SO; **6b**: CDCl₃] durch fünf Zweiprotonensignale bei $\delta = 6.92$ bzw. 6.65 (3-H, s); 7.00 und 7.11 bzw. 7.18 und 7.30 (5-H, 6-H, 2 t); 7.40 und 7.85 bzw. 7.40 und 7.68 (4-H, 7-H, 2 d) charakterisiert. **6a** zeigt ein NH-Singulett bei $\delta = 11.55$; **6b** ein NCH₃-Singulett bei $\delta = 3.71$.

Aus den Diamiden **4**, die sich von **3** formal durch Ersatz des Oxalylteils durch den Fumaroylrest ableiten, wurden analog die 1,2-Diindolyethylene **7** als cremefarbene bzw. goldgelbe Kristalle



gewonnen. Bemerkenswert ist im UV-Licht der Wellenlänge 366 nm die starke, weiße bzw. gelbe Fluoreszenz sowohl der Lösungen als auch der Kristalle. Die Struktur der neuen Verbindungen ist durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gesichert: Neben den fünf aromatischen Zweiprotonensignalen und dem NH- bzw. NCH_3 -Singulett an ähnlicher Stelle wie bei **6** zeigen sie zwei Vinylprotonen als Singulett bei $\delta = 7.20\text{--}7.23$, was für eine *trans*-Konfiguration spricht⁵⁾. Im UV-Spektrum findet man Absorptionsmaxima bei 367, 388 nm ($\lg \epsilon = 4.06, 4.04$) für **7a** bzw. 230, 383 nm ($\lg \epsilon = 3.60, 3.71$) für **7b**.

Die Übertragung des Syntheseverfahrens auf das 1,2-Dibenzofurylthylen (**8**), ausgehend von der Fumaroyl-Verbindung **5** mit starken Basen, bereitete unerwartete Schwierigkeiten, da das erwartete Produkt nur in Spuren im Gemisch mit (der auf **5** berechneten nahezu quantitativen Menge) Triphenylphosphan erhalten werden konnte. Möglicherweise findet die Triphenylphosphan-Abspaltung analog der Bestmann-Zimmermann-Reaktion⁶⁾ statt. Als präparativ interessant erwies sich dagegen die einfache Wittig-Reaktion von [(1-Benzofuran-2-yl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (**10**)/Base mit 1-Benzofuran-2-carbaldehyd (**9**), nachdem für letzteren ein ergiebiger Zugang durch Mangandioxid-Oxidation des entsprechenden Alkohols **11** gefunden wurde. Das nunmehr mühelos erhältliche 1,2-Dibenzofurylthylen ist durch blendend weiße Fluoreszenz bei 366 nm sowohl in Lösung als auch im festen Zustand charakterisiert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) zeigt in weitgehender Analogie zu **7** das aromatische Zweiprotonenmuster bei $\delta = 6.75$ (s); 7.54 (d); 7.47 (d); 7.29 (t) und 7.23 (t) sowie ein Singulett von zwei Vinylprotonen bei $\delta = 7.20$, das auf *trans*-Konfiguration deutet. Das UV-Spektrum zeigt drei Absorptionsmaxima bei 378, 357 und 341 nm ($\lg \epsilon = 4.45; 4.49; 4.42$). Die Verlängerung der konjugierten Kette ist geplant.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Schmp.-Apparat Gallenkamp. — Elementaranalysen: Laboratorium Beller, Göttingen. — IR-Spektren: Beckman Acculab 1. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WH 90 und AM 400. — Massenspektren: Varian MAT 311, 70 eV. — UV-Spektren: Uvikon 860, Kontron Instruments.

Bis(benzyltriphenylphosphoniumbromide) 3, 4. — *Allgemeine Arbeitsvorschrift* (AV 1): Zu 20.0 mmol des jeweiligen (*o*-Aminobenzyl)triphenylphosphoniumbromids **1** in 100 ml Chloroform werden 10.0 mmol Dicarbonsäuredichlorid **2** in 20 ml Chloroform getropft. Nach 12 h Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. verdampft, der Rückstand wird aus wenig Methanol mit Ether umgefällt, nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit mit Ether gerührt, bis er pulvrig wird, und abgesaugt. Die Rohprodukte sind gewöhnlich durch etwas Chlorid verunreinigt. Sie werden ohne weitere Reinigung verwendet.

o,o'-[(1,2-Dioxo-1,2-ethandiyl)bisimino]bis(benzyltriphenylphosphoniumbromid) (3a): Dargestellt nach AV 1 aus 9.00 g (*o*-Aminobenzyl)triphenylphosphoniumbromid (**1a**) und 1.27 g Oxalylchlorid (**2a**); Ausb. 6.30 g [66%, bezogen auf $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (950.7)], Schmp. 301 °C (Zers.). — IR: $\nu_{\text{NH}} = 3200\text{--}3500$; $\nu_{\text{CO}} = 1600\text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ [$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$]: $\delta = 7.10\text{--}7.85$ (aromat. H, m); 10.08 (2 NH, s); 5.24 (2 CH_2 , d).

[o-(Methylamino)benzyl]triphenylphosphoniumbromid (1b): Die Mischung von 2.0 g (14.5 mmol) *o*-(Methylamino)benzylalkohol⁷⁾ und 5.0 g (14.5 mmol) Triphenylphosphoniumbromid in 50 ml Acetonitril wird 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt und mit Ether gewaschen; Ausb. 5.9 g [87%, bezogen auf $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{BrNP}$ (463.4)], Schmp. 238 °C (un-

scharf). — IR: $\nu_{\text{NH}} = 3340\text{ cm}^{-1}$. Das Rohprodukt wird ohne Reinigung weiterverarbeitet.

o,o'-[(1,2-Dioxo-1,2-ethandiyl)bis(methylimino)]bis(benzyltriphenylphosphoniumbromid) (3b): Dargestellt nach AV 1 aus 9.25 g **1b** und 1.27 g **2a**; Ausb. 7.00 g [71%, bezogen auf $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (978.8)] grünlisches Pulver, beginnende Verharzung ab 210 °C, Schmp. 220–225 °C (unscharf). — IR: $\nu_{\text{CO}} = 1650, 1666\text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.60\text{--}8.06$ (aromat. H, m); 5.61 (2 CH_2 , d); 2.59 (2 NCH_3 , s).

o,o'-[(E)-1,4-Dioxo-2-buten-1,4-diyl]bisimino}bis(benzyltriphenylphosphoniumbromid) (4a): Dargestellt nach AV 1 aus 9.00 g **1a** und 1.53 g **2b**; Ausb. 8.10 g (83%), Verharzung ohne Schmelzen ab 280 °C. — IR: ν_{NH} um 3250 (breit); $\nu_{\text{CO}} = 1670\text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ [$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$]: $\delta = 7.01\text{--}7.87$ (aromat. H, m); 9.98 (2 NH, s); 5.39 (2 CH_2 , d); 6.86 (2 Vinyl-H, s).

$\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (976.8) Ber. C 66.41 H 4.75 N 2.86
Gef. C 66.31 H 4.83 N 2.92

o,o'-[(E)-1,4-Dioxo-2-buten-1,4-diyl]bis(methylimino)}bis(benzyltriphenylphosphoniumbromid) (4b): Dargestellt nach AV 1 aus 9.25 g **1b** und 1.53 g Fumaroylchlorid (**2b**); Ausb. 9.20 g [91%, bezogen auf $\text{C}_{56}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$ (1004.8)], Schmp. 244 °C (unscharf). — IR: $\nu_{\text{CO}} = 1630, 1650\text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ [$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$]: $\delta = 6.60\text{--}7.80$ (aromat. H, m); 5.70 (2 CH_2 , d); 2.58 (2 NCH_3 , s).

2,2'-Biindolye 6 und 1,2-Di(2-indolyl)ethylene 7. — *Allgemeine Arbeitsvorschrift* (AV 2): Die Suspension von 9.0 mmol **3** oder **4** in 200 ml Toluol wird unter Stickstoff zum Sieden erhitzt; zwecks Trocknung werden 20 ml Lösungsmittel abdestilliert. Dann werden bei Siedetemp. 2.2 g (18.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat eingetragen (Rotfärbung durch Ylidbildung). Das Reaktionsgemisch wird noch 12 h weiter erhitzt und heiß filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel/Toluol). Die bei 366 nm fluoreszierende Fraktion wird zur Trockene eingedampft und mit Ethanol gewaschen.

2,2'-Biindolye (6a): Dargestellt nach AV 2 aus 8.55 g **3a**; Ausb. 0.26 g (12%) leicht beige getönte Kristalle, Schmp. 314 °C (aus Ethanol nach freiwilligem Verdunsten). Die IR- und MS-Daten stimmen mit denen von authentischem **4a** überein⁴⁾. — $^1\text{H-NMR}$ [$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$]: $\delta = 11.55$ (2 NH, s); 7.40 und 7.55 (je 2 aromat. H, 2 d); 7.00 und 7.11 (je 2 aromat. H, 2 t); 6.92 (2-H, 3-H, s).

1,1'-Dimethyl-2,2'-biindolye (6b): Dargestellt nach AV 2 aus 8.81 g **3b**; Ausb. 0.45 g (19%), Schmp. 175.5 °C (aus Essigester). Die MS-Daten stimmen mit denen von authentischem **6b** überein⁴⁾. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.65$ (2 H, s); 7.18 (2 H, t); 7.30 (2 H, t); 7.40 (2 H, d); 7.70 (2 H, d); 3.71 (2 CH_3 , s).

1,2-Di(2-indolyl)ethylene (7a): Dargestellt nach AV 2 aus 9.05 g **4a**; Ausb. 0.49 g (21%) cremefarbene Kristalle (aus Essigester); Verharzung ab 280 °C, kein Schmelzen bis 300 °C. Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm fluoreszieren die Lösungen weißblau, die Kristalle gelbstichig weiß. — IR: $\nu_{\text{NH}} = 3423\text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ [$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$]: $\delta = 11.41$ (2 NH, s); 7.34, 7.49 (je 2 aromat. H, 2 d); 6.98 und 7.10 (je 2 aromat. H, 2 t); 6.55 (2 H, 3-H, s); 7.20 (2 Vinyl-H, s). — UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 367, 388\text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.06, 4.04$). $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (258.3) Ber. C 83.69 H 5.46 N 10.84
Gef. C 83.87 H 5.52 N 10.61
Molmasse 258 (MS)

1,2-Bis(1-methyl-2-indolyl)ethylene (7b): Dargestellt nach AV 2 aus 9.04 g **4b**; Ausb. 0.47 g (18%) gelbe Nadelchen, Schmp. 251 °C (aus Essigester). Im UV-Licht der Wellenlänge 366 nm fluoreszieren die Lösungen weißblau, die Kristalle gelb. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.31$ und 7.59 (je 2 aromat. H, 2 d); 7.11 und 7.21 (je 2 aromat.

H, 2 aufgespaltene t); 6.85 (2H, 3-H, s); 7.23 (2 Vinyl-H, s); 3.83 (2 NCH₃, s). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 230, 383 nm (lg ε = 3.60, 3.71). C₂₀H₁₈N₂ (286.4) Ber. C 83.88 H 6.35 N 9.78
Gef. C 84.10 H 6.43 N 9.67
Molmasse 286 (MS)

1-Benzofuran-2-carbaldehyd (**9**): Die Mischung von 2.4 g (16.0 mmol) 2-(1-Benzofuran)methanol (**11**)⁸⁾ und 15.0 g MnO₂ B⁹⁾ in 200 ml Tetrachlormethan wird 65 h geschüttelt. Das Mangandioxid wird abfiltriert, 2mal mit je 60 ml Tetrachlormethan ausgewaschen und das mit der Waschflüssigkeit vereinigte Filtrat i. Vak. eingedampft. Das verbleibende gelbe Öl wird i. Vak. destilliert; Ausb. 1.3 g (55%), Sdp. 132°C/13 Torr. Das Produkt wird auf Grund der Identität des IR-Spektrums mit dem von authentischem **9** identifiziert.

[(1-Benzofuran-2-yl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (**10**): Die Mischung von 1.0 g (6.7 mmol) **11** und 2.6 g (7.5 mmol) Triphenylphosphoniumbromid in 25 ml Acetonitril wird 3.5 h unter Rückfluß erhitzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Ether gewaschen; Ausb. 2.7 g [85%, bezogen auf C₂₇H₂₂BrOP (473.4)], Schmp. 272°C (aus Methanol/Ether). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.01–8.07 (aromat. H, m); 5.83 (2 CH₂, d).

1,2-Di(1-benzofuran-2-yl)ethylen (**8**): In die Suspension von 1.3 g (2.7 mmol) **9** in 50 ml Toluol werden unter Stickstoff und Rühren bei Siedetemp. 0.3 g (2.7 mmol) Kalium-*tert*-butylat portionsweise eingetragen und nach erfolgtem Farbumschlag von Gelb nach Tiefrot 0.4 g (2.7 mmol) **10** in 20 ml Toluol zugetropft. Es wird noch 1 h in der Hitze und dann 1 h bei Raumtemp. weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockene gedampft. Der braune Rückstand wird mit 10 ml Ethanol aufgenommen, abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 0.23 g

(32%), Schmp. 185°C. Die Kristalle fluoreszieren im UV-Licht der Wellenlänge 366 nm blendend weiß, die Lösungen weißblau. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.55 und 7.47 (je 2 aromat. H, 2 aufgespaltene d); 7.30 und 7.22 (je 2 aromat. H, 2 aufgespaltene t); 6.75 (2H, 3-H, s); 7.20 (2 Vinyl-H, s). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 378, 357, 341 nm (lg ε = 4.45, 4.49, 4.42).

C₁₈H₁₂O₂ (260.3) Ber. C 83.06 H 4.65
Gef. C 83.40 H 4.60
Molmasse 260 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1a: 78133-84-3 / **1b**: 115983-52-3 / **2a**: 79-37-8 / **2b**: 627-63-4 / **3a**: 115983-48-7 / **3b**: 115983-49-8 / **4a**: 115983-50-1 / **4b**: 115983-51-2 / **6a**: 40899-99-8 / **6b**: 75833-65-7 / **7a**: 115983-53-4 / **7b**: 115983-54-5 / **8**: 115983-55-6 / **9**: 4265-16-1 / **10**: 116004-82-1 / **11**: 55038-01-2 / *o*-(Methylamino)benzylalkohol: 29055-08-1

- ¹⁾ 1. Mitteilung: L. Capuano, A. Ahlhelm, H. Hartmann, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2069.
- ²⁾ Zur biochemischen Bedeutung der 2,2'-Biindolylole siehe A. Napolitano, M. G. Corradini, G. Prota, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 2069.
- ³⁾ ^{3a)} W. Madelung, *Liebigs Ann. Chem.* **405** (1914) 58. — ^{3b)} S. A. Fasseh, J. Harley-Mason, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4141.
- ⁴⁾ J. Bergman, N. Eklund, *Tetrahedron* **36** (1979) 1439.
- ⁵⁾ Vgl. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, S. 187, Thieme-Verlag, Stuttgart 1951. — Inkrementberechnungen sagen für die *trans*-Form δ = 7.0, für die *cis*-Form dagegen 6.6 voraus.
- ⁶⁾ H. J. Bestmann, R. Zimmermann, *Chem.-Ztg.* **96** (1972) 649.
- ⁷⁾ M. Green, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 2538.
- ⁸⁾ R. Gaertner, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 440.
- ⁹⁾ M. Harfenist, A. Bavelly, W. A. Lazier, *J. Org. Chem.* **19** (1954) 1608.
- ¹⁰⁾ J. N. Chatterjea, R. P. Sahai, *J. Indian Chem. Soc.* **1980**, 633.

[184/88]