

**102. Aktivierte Chinone: Substitution von Azulenen, Benzofuran und Indolen durch 2-Methoxycarbonyl-1,4-benzoquinon.
Regiospezifische Synthesen von Polymethoxy-fluorenonen und eine neue Synthese des 2,6-Dihydro-naphtho[1,2,3-*cd*]indol-6-on-Systems**

von Joannis N. Tsaklidis¹⁾, Arnold Hofer²⁾ und Conrad Hans Eugster
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76,
CH-8001 Zürich

(10. VIII. 76)

Activated quinones: substitution reactions by methoxy-carbonyl-1,4-benzoquinone of azulenes, benzofuran and indoles; regiospecific syntheses of polymethoxy-fluorenones; a new synthesis of the 2,6-dihydro-naphtho[1,2,3-*cd*]indol-6-one system.

Summary

We present new electrophilic substitution reactions of azulenes and 5-membered heterocyclics by methoxy-carbonyl-1,4-benzoquinone. Hydroquinones **3a** and **5** are prepared from azulene, and **3b** from guaiazulene (see *Scheme 1*). Benzofuran undergoes α - and β -substitution (hydroquinones **9** and **10**) (see *Scheme 2*). Only β -substitution is observed with indole (hydroquinone **20**) (see *Scheme 4*). After methylation, saponification and intramolecular acylation of the substituted indoles **22c**, **22d**, derivatives of 2,6-dihydro-naphtho[1,2,3-*cd*]indol-6-one have been obtained. Spectral data prove the presence of the methylidenequinone tautomer. By protonation or alkylation at the carbonyl group of **23**, the violet, highly delocalized 16π -electron systems **25** are generated. Analogously, polymethoxy-fluorenones have been prepared from methoxylated diphenylquinones **15** (see *Scheme 3*). They also are transformed by protonation and alkylation to the highly coloured and delocalized 12π -electron systems **18**. By contrast, anthracene is not substituted by methoxycarbonyl-1,4-benzoquinone, but undergoes cycloaddition to the triptycene derivative **1** (see *Scheme 1*). A summary is presented of previously described reactions of activated quinones.

Benzo-1,4- und Naphtho-1,4-chinon-derivate, welche stark elektronenanziehende Substituenten (I- und M-Effekte) wie NO₂³⁾, Cyano-, Acyl- und Alkoxy-carbonylgruppen besitzen, sind gegenüber ihren nichtsubstituierten Analogen viel reaktions-

¹⁾ Aus der Dissertation [1].

²⁾ Aus der Diplomarbeit [2].

³⁾ Mit Nitrochinonen sind noch kaum Untersuchungen ausgeführt worden.

fähiger. Wir nennen sie deshalb aktivierte Chinone. Die Aktivierung äussert sich in folgenden Kriterien: – starke Erhöhung der Elektronenaffinität [3]; – Zunahme der Gleichgewichtskonstanten der Komplexbildung mit Donormolekeln [4]; – höhere Redoxpotentiale [5]; – rasche und regiospezifische Reaktionen mit Nucleophilen⁴⁾; – ausgesprochene Regiospezifität bei Cycloadditionen [13] [14]⁵⁾; – Fähigkeit zur elektrophilen Substitution von zahlreichen aromatischen Verbindungen unter C–C-Verknüpfung⁶⁾7).

Die zuletzt genannte Eigenschaft beruht auf der Fähigkeit der aktivierten Chinone, durch Protonierung in ein delokalisiertes Carbokation überzugehen, welches *Friedel-Crafts*-artige Reaktionen mit stark nucleophilen Aromaten eingehen kann. Aktivierte Chinone reagieren im Gegensatz zu den nichtaktivierten nur mit dem elektrophilsten Zentrum; Doppeladditionsprodukte am Chinon sind bisher nicht beobachtet worden. Die entstanden polyfunktionellen Chinone können als Ausgangsmaterialien für polycyclische Ketone dienen [12b] [17a].

Im folgenden beschreiben wir eine Anwendung dieser Methodik zur Synthese von Polymethoxy-fluorenonen aus 3-[Methoxyphenyl]-2-methoxycarbonyl-1,4-benzochinonen und von 2,6-Dihydro-naphtho[1,2,3-*cd*]indol-6-onen aus 3-[β -Indolyl]-2-methoxycarbonyl-1,4-benzochinonen. Entsprechende Ausgangsmaterialien wurden auch aus Azulenen und Benzofuran hergestellt. Die geplanten Ringschlüsse zu den tetracyclischen Ketonen boten hier jedoch Schwierigkeiten und wurden nicht weiter verfolgt. Ein Versuch, Anthracen durch Methoxycarbonylbenzochinon (MCB) elektrophil zu substituieren, misslang; anstelle des Substitutionsproduktes wurde das blassgelbe Triptycenderivat **1** gefasst (s. *Schema 1*). Hingegen liessen sich Azulen (**2a**) und Guaiazulen (**2b**) unter sehr milden Bedingungen substituieren. Dabei entstand aus Azulen das blaue mono-Hydrochinon **3a** neben etwas bis-Hydrochinon **5**. Beide Verbindungen liessen sich leicht zu den ebenfalls stark gefärbten Chinonen **4a** bzw. **6** oxydieren. Ohne Säurezusatz entstand nur mono-Substitutionsprodukt.

Mit Guaiazulen bildete sich das blaue Hydrochinon **3b**, aus dem das himmelblaue Chinon **4b** hergestellt wurde. Reduktive Methylierung der Chinone ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{KOH}/\text{Dimethylsulfat}$) bzw. Methylierung der Hydrochinone (Aceton/10 proz. KOH/Dimethylsulfat) führte zu den dunkelblauen Leucomethyläthern **3c** bzw. **3e**, die Verseifung der Ester zu den hellblauen Carbonsäuren **3d** und **3f**. In einem Methylierungsansatz von **3a** fiel der pH-Wert während einiger Zeit unter 7. Dabei trat Kondensation mit dem als Co-Solvens verwendeten Aceton ein, und es bildete sich der blau-grüne Azulenylkörper **7**.

Die Strukturen der hier beschriebenen Verbindungen wurden durch eingehende Analyse der Spektren sichergestellt (s. [1]). Erwartungsgemäss besitzen die durch

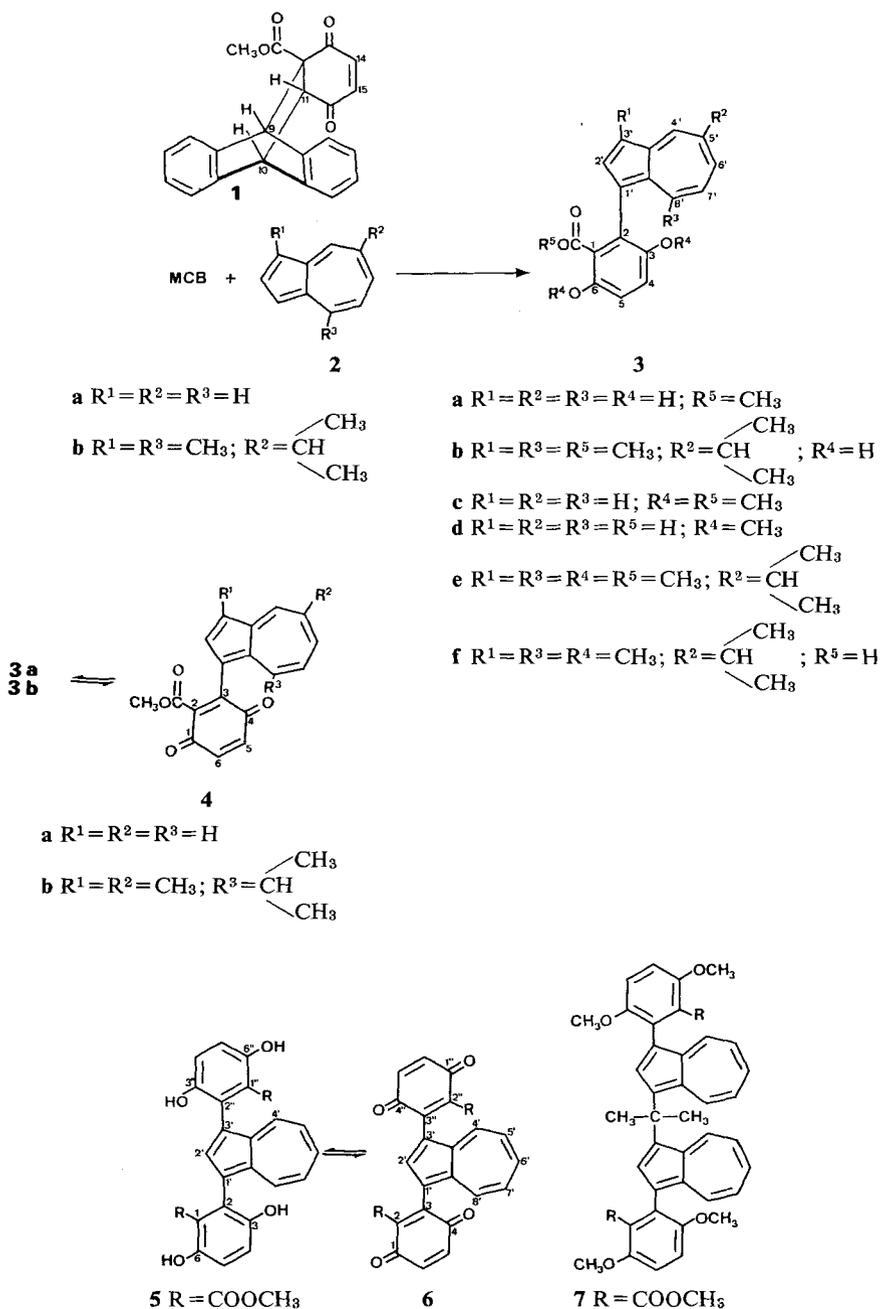
4) Enoläther und Acetylenäther [6], Enole [7], Enamine [8], Amine, Hydrazine und Aminophenole [9], Austausch von funktionellen Gruppen neben der aktivierenden Gruppe [10], Alkohole [11], Carbanionen [12].

5) Bei dem von [15] beschriebenen Produkt dürfte es sich um eine sekundär entstandene Verbindung handeln; vgl. auch Angaben in [5].

6) Furane [14] [16], Thiophene [14b] [16b], Pyrrole, Imidazole, Pyrazole [6b], Phenole und Phenoläther [12b] [17], ar. Amine [17b], Benzolkohlenwasserstoffe [17b].

7) Auf die Chemie der Cyanochinone [18], auf Besonderheiten im photochemischen Verhalten von substituierten Acetylchinonen [5] [19] sowie auf Acylierungen unter *Thiele-Winter*-Bedingungen [20] sei hingewiesen.

Schema 1

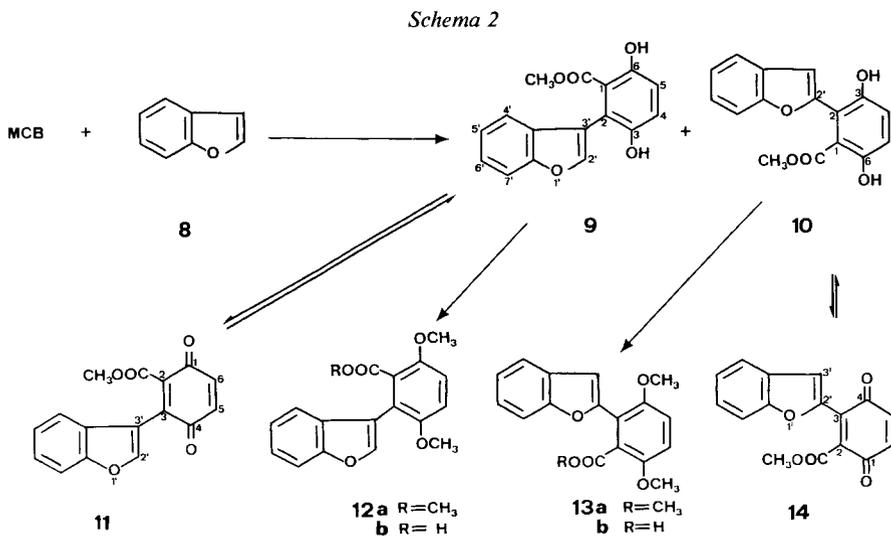


Hydrochinonreste substituierten Azulene längerwellige Absorptionsbanden im Sichtbaren als die Chinone. Im übrigen besteht im Sichtbaren weitgehende Übereinstimmung mit dem Absorptionsverlauf des zugrunde liegenden Azulens. Daraus, sowie aus auffälligen Verschiebungen von Methoxycarbonylsignalen im NMR., muss auf Nichtkoplanarität der Arylreste zum Azulensystem geschlossen werden. Zahlreiche intramolekulare Cyclisierungsversuche an **3d** und **3f** waren, wie bereits erwähnt, negativ. Bei früheren Versuchen, mit Azulenen und *p*-Benzochinon Cycloadditionen durchzuführen [21] [22], war es nur *Itô et al.* [22] gelungen, ein einheitliches Produkt (1'-Azulenyl-*p*-benzochinon) in 24proz. Ausbeute zu fassen.

Benzofuran (**8**) liess sich erst in trifluoressigsäure-katalysierter Reaktion in annehmbarer Ausbeute mit MCB substituieren (s. *Schema 2*). Dabei wurden gefasst: 3,6-Dihydroxy-2-(3'-benzofuryl)-benzoesäuremethylester (**9**), 3,6-Dihydroxy-2-(2'-benzofuryl)-benzoesäuremethylester (**10**), 3-(2'-Benzofuryl)-1,4-benzochinon-2-carbonsäuremethylester (**14**), 3-(3'-Benzofuryl)-1,4-benzochinon-2-carbonsäuremethylester (**11**). Die Oxydation der Hydrochinone **9** und **10** zu den Chinonen **11** und **14** stiess auf sehr grosse Schwierigkeiten. Die Methylierung zu den Estern **12a** und **13a** sowie die Verseifung zu den Carbonsäuren **12b** und **13b** ging ohne Schwierigkeiten vor sich.

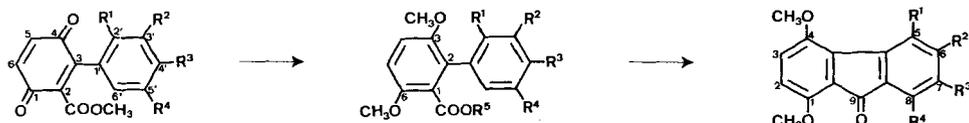
Die Strukturzuordnung beruht auf der Interpretation von Spektren und auf dem Vergleich mit dem NMR.-Spektrum von **8** [23]. In den stellungsisomeren Paaren (Chinone, Hydrochinone, Hydrochinonmethyläther) absorbiert jeweils H-C(2) um *ca.* 0,4 ppm bei tieferem Feld als H-C(3).

Ein Überblick über bisherige Arbeiten betr. die elektrophile Substitution von Benzofuran [24] zeigt, dass die 2-Stellung bevorzugt angegriffen wird, doch sind auch C(3)-Substitutionsprodukte beschrieben [25]. Für die Acetylierung [26] und Formylierung [27] sind jedoch nur Reaktionen an C(2) genannt worden.



MCB = Methoxycarbonyl-1,4-benzochinon

Schema 3



15

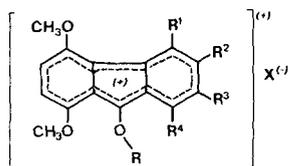
- a R¹ = R² = R⁴ = H; R³ = OCH₃
- b R¹ = R⁴ = H; R² = R³ = OCH₃
- c R² = R⁴ = H; R¹ = R³ = OCH₃
- d R² = R³ = H; R¹ = R⁴ = OCH₃
- e R⁴ = H; R¹ = R² = R³ = OCH₃

16

- a R¹ = R⁴ = H; R³ = OCH₃; R⁵ = CH₃
- b R¹ = R⁴ = H; R² = R³ = OCH₃; R⁵ = CH₃
- c R² = R⁴ = H; R¹ = R³ = OCH₃; R⁵ = CH₃
- d R² = R³ = H; R¹ = R⁴ = OCH₃; R⁵ = CH₃
- e R⁴ = H; R¹ = R² = R³ = OCH₃; R⁵ = CH₃
- f R¹ = R⁴ = R⁵ = H; R³ = OCH₃
- g R¹ = R⁴ = R⁵ = H; R² = R³ = OCH₃
- h R² = R⁴ = R⁵ = H; R¹ = R³ = OCH₃
- i R² = R³ = R⁵ = H; R¹ = R⁴ = OCH₃
- k R⁴ = R⁵ = H; R¹ = R² = R³ = OCH₃

17

- a R¹ = R² = R⁴ = H; R³ = OCH₃
- b R¹ = R⁴ = H; R² = R³ = OCH₃
- c –
- d R² = R³ = H; R¹ = R⁴ = OCH₃
- e R⁴ = H; R¹ = R² = R³ = OCH₃



18

- a R = H; R¹ = R⁴ = H; R² = R³ = OCH₃
- b R = CH₃; R¹ = R⁴ = H; R² = R³ = OCH₃

Vorversuche zur intramolekularen Cyclisierung an **12b** und **13b** (Polyphosphorsäure) ergaben Gemische, aus denen keine einheitlichen Produkte isoliert werden konnten.

Ohne Schwierigkeiten verliefen hingegen Cyclisierungen der Carbonsäuren **16f**, **16g**, **16i** und **16k**, die aus den bekannten Chinonen **15a–e** [6b]⁸⁾ durch reduzierende Methylierung und anschliessende Verseifung der Methylester gewonnen wurden (s. *Schema 3*). Durch kurzes Erwärmen mit Thionylchlorid [28] entstanden die folgenden Fluorenone⁹⁾: 1,4,7-Trimethoxyfluorenon (**17a**, orangefarbene Nadeln), 1,4,6,7-Tetramethoxyfluorenon (**17b**, orangefarbene Nadeln), 1,4,5,8-Tetramethoxyfluorenon (**17d**, hellgelbe Nadeln), 1,4,5,6,7-Pentamethoxyfluorenon (**17e**, orangefarbene Nadeln). Im Fall der Carbonsäure **16g** hätte auch 1,4,7,8-Tetramethoxyfluorenon entstehen können; dieses Isomer wurde jedoch nicht beobachtet. Mehrere Versuche, den Ringschluss an der Carbonsäure **16h** zu erzwingen, führte nicht zu einer einheitlichen Verbindung.

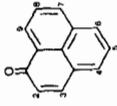
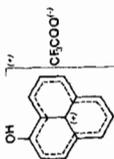
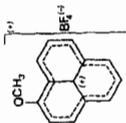
Die Carbonylgruppe in den neuen Polymethoxyfluorenonen ist sehr reaktionsfähig. Es gelang uns deshalb nicht, aus **17d** und **17e** ein Oxim zu erhalten oder mit HN₃ eine Umlagerung in das Phenanthridon zu erreichen.

⁸⁾ Für die Herstellung von **15a** ist eine Vorschrift im exper. Teil angegeben.

⁹⁾ Ausbeuten schwankten je nach Grösse des Ansatzes. Voraussichtlich würden Ringschlüsse über gemischte Anhydride gleichmässige Ausbeuten ergeben.

Tabelle 1. Spektrenvergleich von substituierten Naphthindolenen, Methoxyfluorenonen und ihren konjugaten Kationen

Verbindung	Lsgm.	δ -Werte										Lit.
		H ₃ C-C(1)	OCH ₃	H-C(8)/H-C(9)	H-C(3)	H-C(4)	H-C(5)	NH	H-C(3)	H-C(8)	H-C(5)	
23b	de-DMSO	2,88	3,82 3,88	7,05	7,64	7,36	7,81	11,84				16)
25b	CF ₃ COOH	3,25	4,12 4,33	7,34	8,09	7,78	8,57	?				16)
25c	CF ₃ COOH	2,94	3,95 4,22 4,58	7,11	7,93	7,57	8,21	10,71				16)
$\Delta\delta$ (25b-23b)		0,37	0,30 0,45	0,29	0,45	0,42	0,76	-				
$\Delta\delta$ (25c-25b)		-0,31	-0,17 -0,11	-0,23	-0,16	-0,21	-0,36	-				
17	CDCl ₃	6,87	6,64	7,12	7,26	3,86/3,91/3,92/3,96						16)
18a	CF ₃ COOD/D ₂ SO ₄ CF ₃ COOD	7,10 7,10	6,77 6,77	7,08 7,21	7,23 7,35	3,94 (3 ×)/4,00 3,91/3,97 (2 ×)/4,01						16) 16)
18b	CF ₃ COOD CD ₃ CN	7,18 7,05	6,79 6,76	7,19 6,95	7,28 7,21	3,96/3,98 (2 ×)/4,02/4,06 3,83/3,86/3,89 (3 ×)						16)
$\Delta\delta$ (18a-17)		0,23	0,13	-0,04	-0,03	-						
$\Delta\delta$ (18b-18a)		-0,05	-0,01	-0,13	-0,02	-						

Verbindung	Lsgm.	δ-Werte										Lit.
		H-C(2)	H-C(3)	H-C(4)	H-C(5)	H-C(6)	H-C(7)	H-C(8)	H-C(9)			
38 	CDCl ₃	6,66	7,63	7,63	7,48	7,91	8,08	7,67	8,52	8,52	17)	
39 	CF ₃ COOD	7,76	8,88	8,78	8,20	8,86	9,01	8,30	9,46	9,46	17)	
40 	CF ₃ COOD	7,88	9,15	8,90- 8,95	8,24	8,90- 8,95	9,07	8,34	9,15	9,15	17)	
Δδ (39-38)		1,10	1,25	1,15	0,72	0,95	0,93	0,63	0,94	0,63		
Δδ (40-39)		0,12	0,27	0,12- 0,17	0,04	0,04- 0,09	0,06	0,04	-0,31	0,04		

16) Diese Arbeit.

17) Aus [35].

Durch Protonierung lassen sich die tiefgefärbten delokalisierten 12π -Elektronensysteme **18** herstellen (s. *Fig. 1* und *Tab. 1* und *2*).

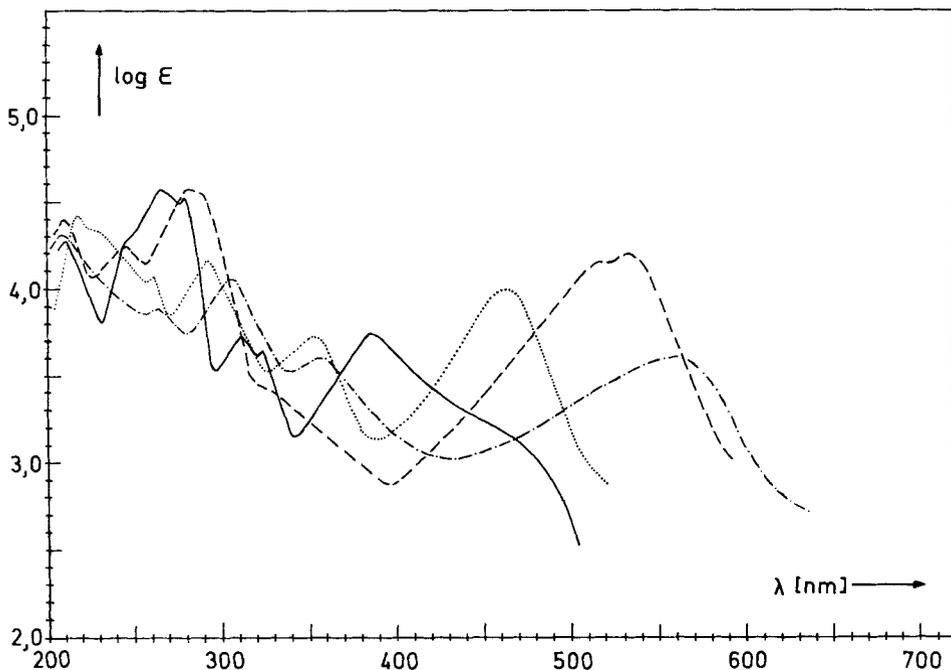


Fig. 1. UV-/VIS-Spektren von **17b**, **18a**, **23b** und **25b**

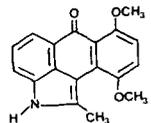
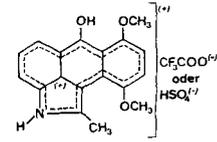
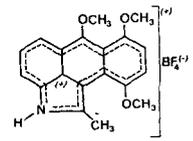
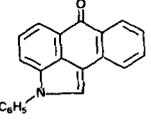
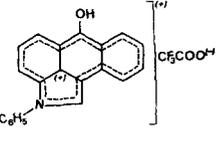
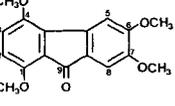
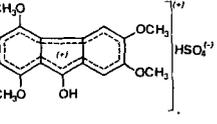
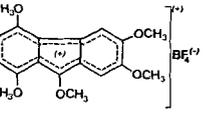
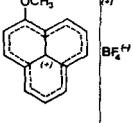
17b ————— **23b**
18a - - - - - **25b** - · - · -

Die hier beschriebene Synthese von methoxylierten Fluorenonen ergänzt die bisher bekannten Wege¹⁰⁾ und ist sowohl in bezug auf die Chinonkomponente als auch auf die andere Molekelhälfte recht variationsfähig. Insbesondere dürften auch Alkylphenole und ihre Äther zur Kondensation mit MCB in Frage kommen (vgl. [17b, c]).

Wie erwartet, tritt zwischen MCB und Indol (**19a**) und 2-Methylindol (**19b**) sehr leicht Reaktion ein (s. *Schema 4*). Bei Verwendung von überschüssigem MCB wurden direkt die Chinone **21a** (3-(3'-Indolyl)-1,4-benzochinon-2-carbonsäuremethylester, blauviolett) und **21b** (3-(2'-Methyl-3'-indolyl)-1,4-benzochinon-2-carbonsäuremethylester, violettschwarz) erhalten. Mit äquimolekularen Mengen MCB und **19b** erhielten wir neben dem Chinon **21b** das Hydrochinon **20b** (3,6-Dihydroxy-2-(2'-methyl-3'-indolyl)-benzoesäuremethylester). Der Strukturbeweis ergibt sich aus der Umsetzung zu **23**. Auch aus den NMR.-Spektren und durch Vergleich mit veröffentlichten Daten [30] ergibt sich, dass Substitution an C(3) wahrscheinlicher ist als an C(2). Nach re-

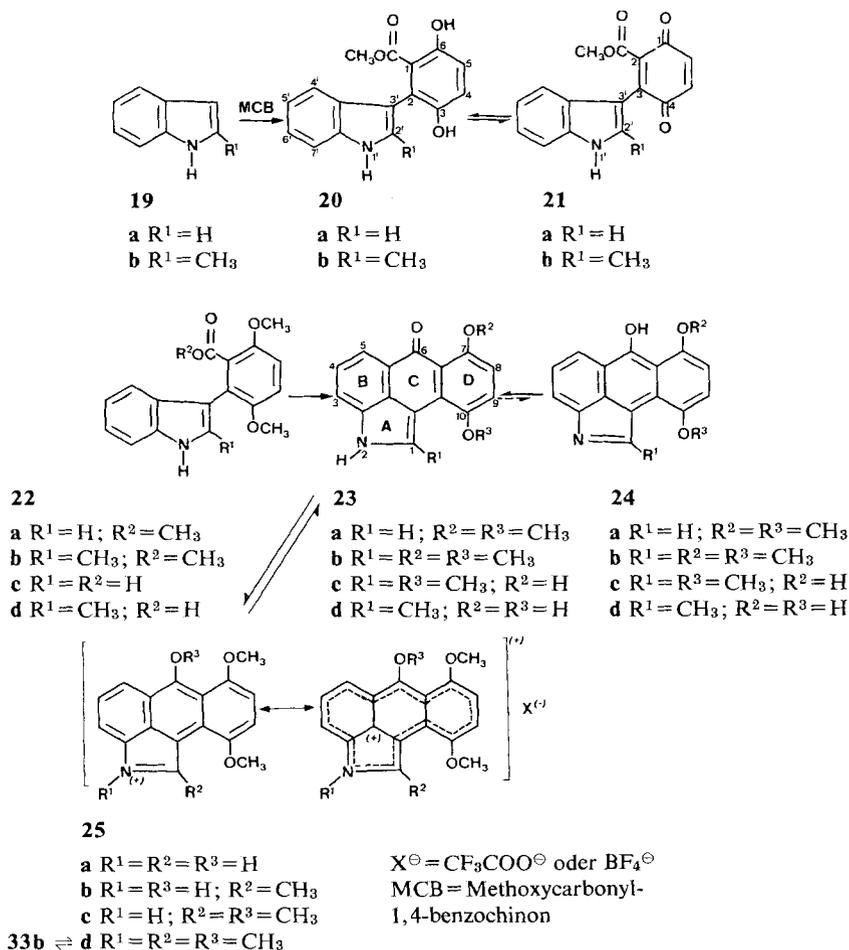
¹⁰⁾ Synthesen von Methoxy-fluorenonen: 1-: [29a, b]; 2-: [29c]; 3-: [29d, e]; 1- und 2-: [29b]; 1- und 4-: [29f, b]; 2- und 3-: [29f, g, h, m]; 3- und 4-: [29g, b, m]; 2- und 7-: [29b]; 2- und 5-: [29b]; 1-, 2(?) - und 4-: [29f]; 1-, 4- und 6-: [29i]; 2-, 3-, 6- und 7-: [29k, l]; 2-, 3-, 4-, 5- und 6-: [29m]; 2-, 4-, 6- und 7-: [29m].

Tabelle 2. UV./VIS.-Daten von Naphthindolonen, Methoxyfluorenonen und ihren konjugaten Kationen

Verbindung	Lsgm.	λ_{max} (ϵ)
23b 	CH ₃ OH	217 (4,41), ~ 228 (4,35), 262 (4,04), 291 (4,16), 353 (3,70), ca. 462 (3,99)
25b 	6N H ₂ SO ₄ CF ₃ COOH	207 (4,30), 265 (3,87), 306 (4,05), 358 (3,59), ca. 560 (3,61) 262 (4,26), 303 (4,35), 348 (3,98), 360 (3,93), ~ 405 (3,22), ca. 545 (3,97)
25c 	CH ₃ CN CF ₃ COOH	227 (4,30), 262 (4,27), ~ 282 (4,19), 305 (4,30), 347 (3,85), ~ 362 (3,79), 435 (3,60), 558 br. (3,80) (qualitativ) 263, 305, 349, 361, 405, 550 br.
29 	CHCl ₃	246 (4,33), ~ 265 (4,25), 291 (4,39), 350 (3,44), 429 (4,10)
41 	CF ₃ COOH	266 (4,32), 287 (4,39), 310 (3,91), 362 (4,32), 407 (3,61), ~ 506 (4,14), 533 (4,21)
17 	C ₂ H ₅ OH	210 (4,28), ~ 245 (4,29), 264 (4,57), 278 (4,52), 310 (3,73), 322 (3,66), 385 (3,75), ~ 450 (3,23)
18a 	H ₂ SO ₄	208 (4,43), 244,5 (4,25), 279 (4,58), ~ 293 (4,55), ~ 315–327 (3,92), ~ 515 (4,17), ca. 532 (4,20)
18b 	ClCH ₂ CH ₂ Cl CH ₂ Cl ₂ CH ₃ CN	(qualitativ) 283/312/325/365/534–536 (qualitativ) 311/324–325/405–407/532–533 (qualitativ) 324/368–370/517–525
40 	CH ₃ CN	244 (4,05), 361 (4,14), 410 (4,15), 453 (3,87) ¹⁸⁾ , 469 (3,85), 480 (3,83) ¹⁸⁾

¹⁸⁾ Vgl. [34d] und [34f].

Schema 4



duktiver Methylierung zu **22a** (3,6-Dimethoxy-2-(3'-indolyl)-benzoesäuremethylester) und **22b** (3,6-Dimethoxy-2-(2'-methyl-3'-indolyl)-benzoesäuremethylester¹¹⁾) wurden die daraus durch Verseifen erhaltenen Carbonsäuren **22c** (3,6-Dimethoxy-2-(3'-indolyl)-benzoesäure) und **22d** (3,6-Dimethoxy-2-(2'-methyl-3'-indolyl)-benzoesäure) ohne Schwierigkeiten cyclisiert: aus **22c** entstand **23a** (7,10-Dimethoxy-2,6-dihydro-naphtho[1,2,3-cd]indol-6-on, gelbbraune Kristalle, 73% mit SOCl₂, 77% mit PPS¹²⁾) und aus **22d** **23b** (1-Methyl-7,10-dimethoxy-2,6-dihydro-naphtho[1,2,3-cd]indol-6-on, rotgelbe Kristalle). Direkte Cyclisierung der Ester **22a** bzw. **22b** mit

¹¹⁾ Höhere Ausbeuten werden erzielt durch vorgängige separate Reduktion zu Hydrochinon und anschließende Methylierung. Dieselbe Beobachtung wurde auch bei den Verbindungen **15** gemacht.

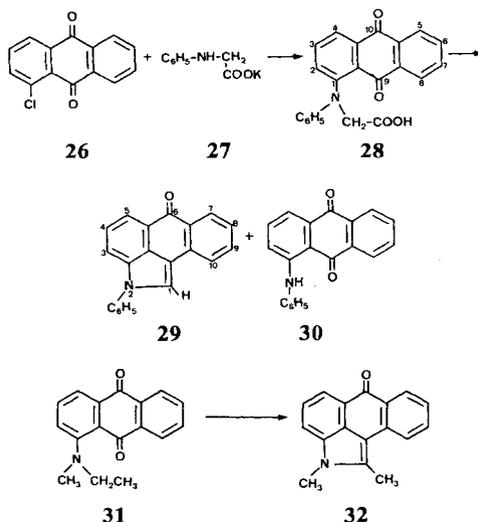
¹²⁾ PPS = Polyphosphorsäure.

PPS gab 45% **23a** bzw. 91% **23b** neben 5% **23c** (1-Methyl-7-hydroxy-10-methoxy-2,6-dihydro-naphtho[1,2,3-*cd*]indol-6-on, rötliche Kristalle)¹³⁾. Auch das Hydrochinon **20b** liess sich mit PPS direkt cyclisieren, wobei das violette 1-Methyl-7,10-dihydroxy-2,6-dihydronaphtho[1,2,3-*cd*]indol-6-on (**23d**) entstand.

Da das 2,6-Dihydronaphtho[1,2,3-*cd*]indol-6-on-System bisher noch kaum bearbeitet worden ist¹⁴⁾, haben wir die erhaltenen Derivate spektroskopisch und in bezug auf ihre Reaktivität näher untersucht. In den ¹H-NMR.-Spektren fällt auf, dass die Verbindungen dieser Reihe sehr einfache Kopplungsmuster für die Protonen an Ring B zeigen. Sie sind bezüglich der Frequenzen nach 1. Ordnung analysierbar. Es handelt sich näherungsweise um *AMX*-Systeme (H-C(5)/H-C(3)/H-C(4)) mit sehr kleiner *meta*-Kopplung zwischen *A* und *M*. UV/VIS.-Spektren sind in *Figur 1* und *Tabelle 2* wiedergegeben. Dabei fällt die sehr starke bathochrome Verschiebung bei Zusatz von Säure auf; bei Zugabe von Trifluoressigsäure oder Mineralsäure zur gelben Lösung von **23a** oder **23b** in Äthanol schlägt die Farbe nach Violett um. Es muss sich um eine (reversible) Protonierung an der C(6)-Carbonylgruppe handeln, so dass das mesomere 16- π -Elektronensystem der Kationen **25a** und **25b** entsteht (Diskussion s. später).

Für Cyclisierungsprodukte kommen die Methylenchinonstrukturen **23a-d** oder aber auch die tautomeren Anthranolstrukturen in Frage. Aufgrund der IR.- und ¹³C-

Schema 5

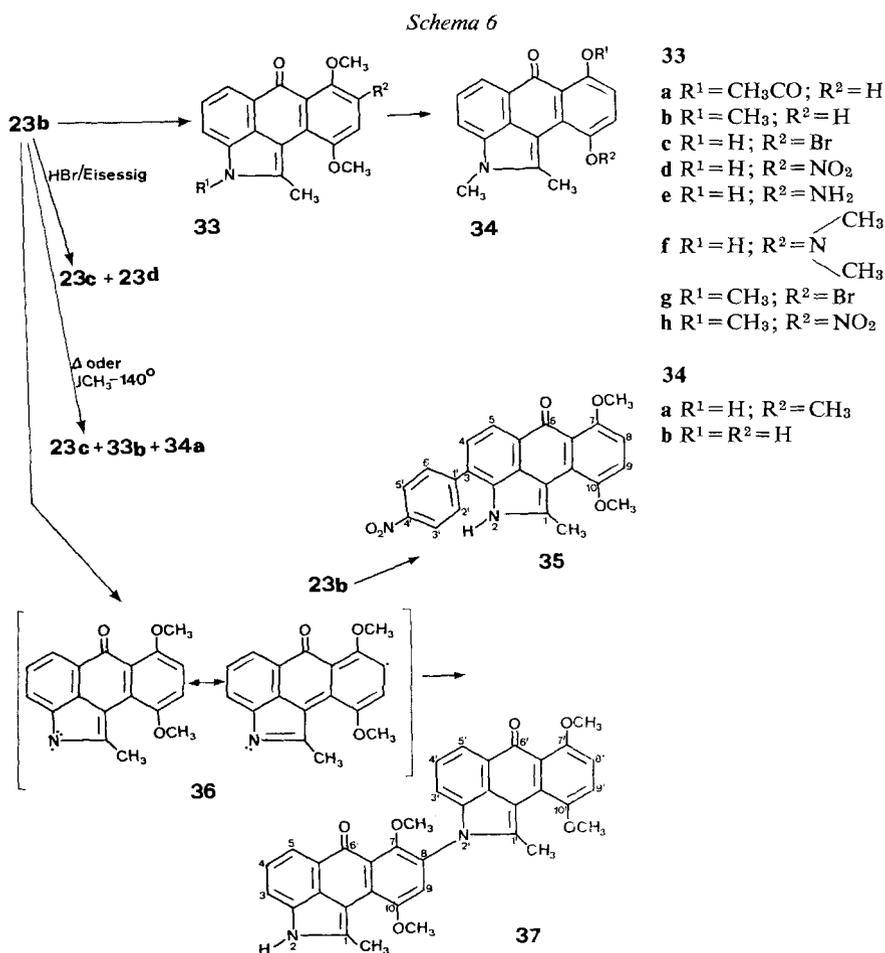


¹³⁾ Analoge Ätherspaltungen von periständigen Phenoläthern mit PPS s. z.B. [12b] [17a] [31].

¹⁴⁾ Verbindung **29** ist aus α -Chloranthracinon (**26**) durch Umsetzung mit Phenylglycin-Kalium (**27**) nach *Ullmann* (Cu_2Cl_2 in Amylalkohol unter Rückfluss) zum violetten Anthracinon **28** und dessen Cyclisierung mit Essigsäureanhydrid (73%) hergestellt worden [32]; auch einstufige Synthese von **29** aus **26** mit Phenylglycin-Kalium mit $\text{Cu}_2\text{Cl}_2/\text{NaOCOCH}_3/\text{Amylalkohol}$ unter Druck ist angegeben. Nacharbeitung der Synthese s. exper. Teil. Als Nebenprodukt erhielten wir das rosarote 1-Phenylamino-anthracinon **30**. Ferner haben russische Autoren [33] das Anthracinonderivat **31** zum Naphthoindolon **32** cyclisiert.

NMR.-Spektren kann auf das praktisch ausschliessliche Vorliegen der Tautomeren **23** geschlossen werden: Durch Vergleich von methylierten mit nichtmethylierten Produkten, z. B. der Paare **23b/33b** oder **23c/34a**, ergibt sich, dass die Carbonylregion unverändert geblieben ist, dass jedoch H-X-(d.h. Indol-NH)-Schwingungen verschwunden sind. Dementsprechend findet man im ^{13}C -NMR.-Spektrum von **23b** (d_6 -DMSO) ein Signal bei 182,69 ppm, das dem Carbonyl-C (C(7)) zugeordnet werden muss. Die soeben erwähnte N-Methylierung wurde unter S_N2 -Bedingungen durchgeführt (2N NaOH/Dimethylsulfat) und lieferte das dunkelgelbe **33b** (1,2-Dimethyl-7,10-dimethoxy-2,6-dihydro-naphtho[1,2,3-cd]indol-6-on). Die Acetylierung (Essigsäureanhydrid/Pyridin) führte zum gelben N-Acetylderivat **33a**. In dieser Verbindung ist H-C(3) gegenüber **23b** im NMR. paramagnetisch bis in die Nähe von H-C(5) verschoben, was auf eine bevorzugte Konformation der N-Acetylgruppe schliessen lässt.

Bei Quaternierungsversuchen an **33b** mit CH_3I (140° , Bombenrohr) wurde partielle Ätherspaltung zu **34a** und an **23b** eine solche zu **23c** beobachtet; gleichzeitig



trat in letzterem Fall auch *N*-Methylierung zu **33b** und **34a** ein. Dieselben Ergebnisse erhält man bei thermischer Behandlung von **23b** und **33b** (220–240°/0,004 Torr); unterhalb 200° wurden keine Transmethylierungen beobachtet. HBr/Eisessig spaltet in **23b** zuerst CH₃O–C(7), dann CH₃O–C(10) zur bereits beschriebenen violetten Verbindung **23d**.

Elektrophile Substitution an **23b** und **33b** tritt sehr leicht ein: Mit Br₂/CHCl₃ entstanden **33c** (gelb) bzw. **33g** (dunkelgelb); Nitrierung (HCl/NaNO₂! oder 8–10proz. wässrige HNO₃ bei RT.!) lieferte das Mononitroderivat **33d** (gelb) und **33h** (gelb). Durch Reduktion von **33d** wurde das rötliche Amin **33e** und daraus nach *Eschweiler-Clarke* das gelbgrüne **33f** hergestellt. Aus den NMR.-Spektren der soeben aufgeführten Substitutionsprodukte ergibt sich, dass Substitution an C(8) oder C(9) eingetreten sein muss. Eine Unterscheidung ist aber nicht mit Sicherheit möglich. Aus Mesomerieüberlegungen schliessen wir jedoch, dass der zu C(8)-substituierten Verbindungen führende Übergangszustand besser stabilisiert ist. Die sehr leicht eintretenden elektrophilen Substitutionsreaktionen veranlassten uns, an **23b** auch eine Kupplung mit Diazoniumsalzen zu untersuchen. Mit *p*-Nitrophenyl-diazoniumchlorid entstand jedoch keine Azoverbindung, sondern das gelbrote Arylierungsprodukt **35**. Da in NMR.-Spektren der Protonen des Naphthoindolons zwei *AB*-Systeme übrigbleiben, kommt Substitution an C(3) oder C(5) in Frage. Substitution an C(5) kommt aber aus sterischen Gründen weniger in Frage und würde vor allem auch die Tieffeldverschiebung des einen Partners des *AB*-Systems nicht erklären, so dass wir dem neuen Produkt Struktur **35** zuweisen. Diese Verbindung ist zweifellos durch eine radikalische Substitution entstanden. Aus diesem Grund versuchten wir, auch radikalische Dimerisierungen zu untersuchen. Eine solche trat leicht ein, wenn **23b** in Benzol mit Ag₂O bei 70° umgesetzt wurde. Es wurde ein dunkelgelbes Dimer gefasst, dem aufgrund der NMR.-Spektren unsymmetrische Struktur zukommt. Da nur ein Indol-NH nachzuweisen ist, ebenso nur ein *AB*-System der dimethoxylierten Ringe auftritt und anstelle des anderen ein Singulett erscheint, muss Verknüpfung im Sinne von Formel **37** angenommen werden. Analog durchgeführte Oxydationen an den *N*-substituierten Verbindungen **33b** und **29** gaben keine Dimeren. Die Dimerisierung dürfte deshalb durch H-Abstraktion von Indol-NH zustande kommen (vgl. die Grenzstrukturen **36**).

Die bathochrome Verschiebung, die durch Protonierung von **23b**, **33b** *etc.* zustande kommt, bewog uns, die Alkylierung mit Trialkyloxonium-tetrafluoroboraten¹⁵⁾ näher zu untersuchen. So entstand aus **23b** das violette Naphthoindolenium-Ion **25c**. Analog lieferte **33b** das tiefviolette **25d**. Es ist wesentlich feuchtigkeitsempfindlicher als **25b**.

In *Tabellen 1* und *2* sind spektrale Daten von Naphthindolonen, Methoxyfluorenen und ihren konjugaten Säuren bzw. O-Alkylderivaten zusammengestellt. Die starken bathochromen Verschiebungen im Sichtbaren bzw. die starke Entschirmung der Ring-Protonen und -Substituenten im ¹H-NMR.-Spektrum, welche durch die Protonierung bzw. Alkylierung der Carbonylgruppen eintreten, beweisen, besonders auch durch Vergleich mit relevanten Literaturdaten [34–36], dass delokalisierte

¹⁵⁾ Analog den Umsetzungen an Phenalenon [34].

16 π - bzw. 12 π -Elektronensysteme vorliegen. Die Möglichkeit, daraus durch Umsetzung mit verschiedenen Nucleophilen zu Merocyaninen zu gelangen (vgl. [34]), wurde von uns nicht weiter verfolgt.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Gesuche 2.434.71 und 2.129-0.74) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit; *J. N. T.* dankt dem kantonal-zürcherischen Stipendienfonds und der *Fa. Monsanto Research SA* Zürich für Studienbeiträge; *A. H.* dankt der *Zentralstelle für Ausbildungsförderung des Kt. Aargau* für Studienbeiträge. Den Herren *Dr. R. Hollenstein*, *G. Micheli*, dipl. chem. *U. Vögeli*, *Dr. P. X. Iten*, *Dr. P. Rüedi* danken wir für die Aufnahme der NMR.-Spektren; Herrn Prof. *Dr. W. v. Philipsborn* für Diskussionen; Herrn Prof. *Dr. M. Hesse* und Mitarbeitern für Massenspektren; Herrn *H. Frohofer* und Mitarbeiterinnen für IR.-Spektren und Verbrennungsanalysen.

Experimenteller Teil

1. *Vorbemerkungen.* Bezüglich Apparate und allgemeine Arbeitstechniken s. frühere Arbeiten aus unserer Arbeitsgruppe. Spektraldaten sind wie folgt angegeben: UV/VIS.: λ_{\max} in nm ($\log \epsilon_{\max}$); IR.: Hauptbanden in cm^{-1} ; NMR.-Spektren: (Lösungsmittel); δ in ppm gegen TMS=0, Multiplizität, Kopplungskonstante *J* in Hz, Anzahl Protonen, Zuordnung; MS.: *m/e*.

2. *Ausgangsprodukte.* Gentisinsäuremethylester [37], umkristallisiert aus Wasser, daraus Methoxycarbonyl-benzochinon (MCB) mittels Ag_2O [38] nach [37] und Reinigung durch Sublimation bei 40°/0,001 Torr. Guaiazulen, Azulen, Benzofuran, Indol und 2-Methylindol waren Handelsprodukte. Die Arylbenzochinone **15b** bis **e** wurden nach [17b] hergestellt. Die Herstellung von **15a** ist unter 11. beschrieben.

3. *Triptycenderivat 1.* Eine Lösung von 0,035 g (0,21 mmol) MCB und 0,037 g (0,21 mmol) Anthracen wurde mit 3 Tropfen Trifluoressigsäure versetzt; rötlicher Farbumschlag. Nach 40 Min. Stehen bei RT. waren hellgelbe Kristalle ausgefallen. Nach Abnutschen und Waschen mit wenig Benzol 0,05 g **1** (72%); Smp. 176°. – IR. (CHCl_3): 1670 (Endionsystem), 1749 (Ester). – NMR. (CDCl_3): 3,60 (*s*, 3H, OCH_3); 3,51 (*d*, $J=2$, 1H, H-C(10)); 4,81 (*d*, $J=2$, 1H, H-C(11)); 5,25 (*s*, 1H, H-C(9)); 6,33 (*d*, $J=4$, 2H, H-C(14, 15)); 7,00–7,51 (*m*, 8H, arom.). – MS.: 344 (M^+).

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (344,35) Ber. C 76,73 H 4,68% Gef. C 76,47 H 4,67%

4. *Reaktionsprodukte 3a, 4a, 5 aus Azulen (2a) und MCB.* (Reaktion mit Überschuss an MCB ohne Säurezusatz). Zu 0,206 g (1,24 mmol) MCB in 5 ml Benzol wurden 0,081 g (0,63 mmol) **2a** gefügt und die Lösung während 2 Std. bei RT. unter N_2 und Lichtausschluss geschüttelt. Anschließend: Entfernung des Lösungsmittels und Chromatographie des Rückstandes an 60 g SiO_2 (18 \times 4,5 cm). Benzol eluierte **2a** und **3a**, Benzol/Essigester 9:1 **4a** und Benzol/Essigester 4:1 **5**. Die einzelnen Verbindungen wurden durch Umkristallisation oder präp. DC. weiter gereinigt. **3a**: 0,028 g (15,2%), Smp. 97,9–98,2° (aus Methylcyclohexan). **4a**: 0,092 g (49,7%), Smp. 134,3–134,8° (aus Äther). **5**: nach präp. DC. (Kieselgel PF_{254} gipshaltig, Schichtdicke 1 mm, Benzol/Essigester 4:1) 0,023 g (8%), Smp. 87,6–91,5°. 0,012 g (15%) **2a** wurden zurückgewonnen.

3a. – UV. (Äthanol): 212 (4,40), 235 (4,40), 285 (4,57), 345 (3,87), 362 (3,69), 605 (2,30); λ_{\min} 223 (4,37), 253 (4,23), 337 (3,89), 352 (3,87). – IR. (CHCl_3): 3500 (freies OH), 3300 (cheliertes OH), 1660 (Ester-CO). – NMR. (CDCl_3): 3,17 (*s*, 3H, OCH_3); 4,70 und 10,45 (2*s*, 2H, HO-C(3) und HO-C(6)); 7,12 (*AB*-System, $J=9$, 2H, H-C(4) und H-C(5)); 7,80 und 7,48 (2*d*, $J=4$, 2H, H-C(2') und H-C(3')); 7,94 (*q*, $J=10$, $J=2$, 1H, H-C(4')); 7,08 (*m*, 2H, H-C(5') und H-C(7')); 7,64 und 8,39 (2*q*, $J=9$, $J=2$, 2H, H-C(6') und H-C(8')). – MS.: 294 (M^+), 266 ($M^+ - \text{CO}$), 262 ($M^+ - \text{CH}_3\text{OH}$), 205, 189, 178, 152, 117, 103, 63.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (294,29) Ber. C 73,46 H 4,80% Gef. C 73,44 H 5,05%

4a. – UV. (CH_3OH): λ_{\max} 210 (4,35), 237 (4,44), 284 (4,51), 344 (3,84), 570 (3,42); λ_{\min} 219 (4,32), 255 (4,28), 335 (3,80). – IR. (CHCl_3): 1735 (Ester-CO), 1665 + 1650 (Chinon-CO). – NMR. (CDCl_3): 3,50 (*s*, 3H, OCH_3); 6,90 (*s*, 2H, H-C(5) und H-C(6)); 7,92 und 7,44 (2*d*, $J=4$, 2H, H-C(2') und H-C(3')); 8,23 (*q*, $J=10$, $J=2$, 1H, H-C(4')); 7,30 (*m*, 2H, H-C(5') und H-C(7'));

7,71 und 8,40 (2*q*, *J*=10, *J*=2, 2H, H-C(6') und H-C(8')). - MS.: 292 (*M*⁺), 294 (*M*+2), 262, 233, 205, 176, 152, 88, 75.

C₁₈H₁₂O₄ (292,28) Ber. C 73,96 H 4,14% Gef. C 74,03 H 4,29%

5. - UV. (Methanol): 207 (4,59), 235 (4,52), 287 (4,55), 362 (4,00), 600 (2,88); λ_{min} 227 (4,51), 260 (4,27), 335 (4,08). - IR. (CHCl₃): 3500 (freies OH), 3260 (cheliertes OH), 1662 (Ester-CO). - NMR. (CDCl₃): 3,29 (*s*, 6H 2OCH₃); 4,68 und 10,54 (2*s*, 4H, 2 freie OH und 2 chelierte OH); 7,15 (*AB*-System, *J*=9, 4H, H-C(4), H-C(5), H-C(4'') und H-C(5'')); 7,76 (*s*, 1H, H-C(2'')); 8,01 (*q*, *J*=10, *J*=2, 1H, H-C(4'')); 7,17 (*m*, 2H, H-C(5') und H-C(7'')); 7,65 (*q*, *J*=9, *J*=2, 1H, H-C(6'')); 8,01 (*q*, *J*=9, *J*=2, 1H, H-C(8')). - MS.: 460 (*M*⁺), 428 (*M*⁺-CH₃OH), 396 (*M*⁺-CH₃OH-CH₃OH), weitere Fragmente bei 395, 368, 340, 311, 226, 198, 113, 101, 83.

C₂₆H₂₀O₈ (460,42) Ber. C 67,82 H 4,38% Gef. C 67,69 H 4,16%

5. Reaktionsprodukte **4a** und **6** aus Azulen (**2a**) und MCB. (Reaktion unter Säurezusatz); Oxydation **5** → **6**. Zu 0,285 g (1,71 mmol) MCB wurden 0,219 g (1,71 mmol) Azulen (**2a**) in 7 ml Benzol + 5 Tropfen Eisessig gegeben. Nach 60 Min. Lösung abgedampft und die Säurereste bei 0,001 Torr entfernt. Rückstand in 5 ml Benzol gelöst, 1,5 g Ag₂O zugefügt und Gemisch während 10 Min. bei 50° geschüttelt. Hierauf Filtration der Benzolphase durch *Celite* und Lösungsmittel i.V. entfernt. Trennung durch Chromatographie an SiO₂ (34 × 2 cm) mit Benzol/Essigester 9:1. Produkte: 0,065 g Azulen (**2a**) (30%), 0,280 g **4a** (56%) und 0,09 g **6** (11%).

Oxydation **5** → **6**: Aus 0,08 g (0,17 mmol) **5**, 5 ml Benzol, 0,24 g Silberoxid und 0,08 g K₂CO₃ bei 50° während 10 Min. 0,057 g **6** (violett, 72% bezogen auf **5**) erhalten. Smp. 221,1–222,1° (aus Äther). Rf-Wert 0,34, Benzol/Essigester 4:1. - UV. (Äthanol): 242 (4,62), 296 (3,41), 355 (3,75), 562 (3,78); λ_{min} 274 (3,33), 335 (3,71), 412 (3,00). - IR. (CHCl₃): 1735 (Ester-CO), 1670 + 1655 (Chinon-CO). - NMR. (CDCl₃): 3,58 (*s*, 6H, 2OCH₃); 6,96 (*s*, 4H, H-C(5), H-C(6), H-C(5') und H-C(6'')); 7,86 (*s*, 1H, H-C(2'')); 8,24 (*q*, *J*=10, *J*=2, 1H, H-C(4'')); 7,44 (*m*, 2H, H-C(5') und H-C(7'')); 7,79 und 8,24 (2*q*, *J*=10, *J*=2, 2H, H-C(6') und H-C(8')). - MS.: 456 (*M*⁺), 458 (*M*⁺+2), 460 (*M*⁺+4).

C₂₆H₁₆O₈ (456,39) Ber. C 68,42 H 3,53% Gef. C 68,14 H 3,80%

6. Guaiazulen-Substitutionsprodukte **3b** und **4b**. - **3b**. - 1 g (6,02 mmol) MCB und 1,042 g (5,25 mmol) Guaiazulen (**2b**) in 30 ml Benzol wurden mit 0,4 ml Eisessig versetzt. Augenblickliche Farbvertiefung. Nach 30 Min. Stehen bei RT. Lösung eingedampft und Säurereste bei 0,001 Torr entfernt. DC. mit Benzol als Laufmittel zeigte 4 Zonen: a) gelbgrün: Rf 0,03; b) hellblau: Rf 0,10; c) dunkelblau: Rf 0,25 (**3b**); d) blau: Rf 0,62 (**2b**). Reinigung an 300 g SiO₂ (30 × 4,5 cm) und Benzol. Nach Zerschneiden und Eluieren mit Essigester konnten aus der dunkelblauen Hauptzone c) 1,68 g (88%) genommen werden. Umkristallisiert aus Methylcyclohexan, Smp. 109°. (Die schnellwandernde blaue Zone (Rf 0,62) ist Ausgangsmaterial (**2b**)). - UV. (CH₃OH): 215 (4,35), 244 (4,44), 287 (4,54), 305 (4,26), 351 (3,90), 367 (3,86), 607 (2,70); λ_{min} 227 (4,28), 261 (4,18), 302 (4,26), 335 (3,87), 362 (3,83), 470 (2,14). - IR. (CHCl₃): 3480 (freies und cheliertes OH), 1662 (Ester-CO). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,37 (*d*, *J*=7, 6H, (CH₃)₂CH-C(5')); 2,38 und 2,65 (2*s*, 6H, CH₃-C(3') und CH₃-C(8')); 3,04 (*Sept.*, *J*=7, 1H, (CH₃)₂CH); 3,23 (*s*, 3H, OCH₃); 4,61 und 10,50 (2*s*, 2H, HO-C(3) und HO-C(6)); 6,98 (*AB*-System, *J*=9, 2H, H-C(4) und H-C(5)); 7,28 (*s*, 1H, H-C(2'')); 6,89 (*d*, *J*=10, 1H, H-C(7'')); 7,37 (*q*, *J*=10, *J*=2, 1H, H-C(6'')); 8,18 (*d*, *J*=2, 1H, H-C(4')). - MS.: 364 (*M*⁺), 332 (*M*⁺-CH₃OH), 317 (*M*⁺-CH₃OH-CH₃), 289 (*M*⁺-CH₃OH-CH₃-CO) oder (*M*⁺-CH₃OH-CH(CH₃)₂), 275, 261, 202, 189, 182, 165, 101.

C₂₃H₂₄O₄ (364,41) Ber. C 75,80 H 6,64% Gef. C 75,78 H 6,76%

4b. - 0,1 g (0,27 mmol) **3b**, 0,5 g Ag₂O, 10 ml Benzol, 0,3 g MgSO₄ während 75 Min. unter Lichtausschluss geschüttelt, das Gemisch über *Celite* filtriert und nach Eindampfen den Rückstand aus Methylcyclohexan kristallisiert: hellblaue Kristalle, Smp. 66°, 0,09 g (90%). - IR. (CHCl₃): 1735 (Ester-CO), 1665 + 1650 (Chinon-CO). - NMR. (CDCl₃): 1,35 (*d*, *J*=7, 6H, (CH₃)₂CH); 2,56 und 2,63 (2*s*, 6H, CH₃-C(1') und CH₃-C(4')); 3,08 (*Sept.*, *J*=7, 1H, (CH₃)₂CH); 3,51 (*s*, 3H, OCH₃); 6,85 (*s*, 2H, H-C(5) und H-C(6)); 7,46 (*s*, 1H, H-C(2'')); 7,05 (*d*, *J*=10, 1H, H-C(5'')); 7,25 (*q*, *J*=10, *J*=2, 1H, H-C(6'')); 8,18 (*d*, *J*=2, 1H, H-C(8')).

C₂₃H₂₂O₄ (362,41) Ber. C 76,22 H 6,12% Gef. C 76,33 H 6,40%

7. *Methyläther 3c, 3e und 7. 3c aus 3a.* – 0,05 g (0,17 mmol) **3a** gelöst in 1 ml Aceton, methyliert mit 5 ml 10proz. KOH-Lösung und 1,33 g Dimethylsulfat (10,54 mmol) durch Zutropfen. Danach mit 2N NaOH neutralisiert und Produkt mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung über Na₂SO₄ getrocknet usw. Rückstand aus Äther kristallisiert: 0,035 g blaue Kristalle (60%), Smp. 174,5–175,2° (Rf 0,81, Benzol/Essigester 9:1).

3c aus 4a. – 0,2 g (0,68 mmol) **4a** unter N₂ in 5 ml Aceton gelöst und mit 0,42 g Na₂S₂O₄ in 2 ml H₂O langsam unter Schütteln versetzt. Darauf Zugabe von 5 ml 10proz. KOH-Lösung; grüne Färbung. Danach unter Rühren 3,32 g Dimethylsulfat (26,32 mmol) zuge tropft, Farbumschlag nach blau Aufarbeitung wie oben; Ausbeute 0,172 g (78%). – UV. (Äthanol): 234 (4,34), 281 (4,52), 343 (3,78) 356 (3,70), 600 (2,40); λ_{min} 253 (4,12), 337 (3,77), 352 (3,69). – IR. (CHCl₃): 1728 (Ester-CO). – NMR (CHCl₃): 3,37 (s, 3H, OCH₃); 3,60 und 3,85 (2s, 6H, 2OCH₃); 6,97 (AB-System, J=9, 2H, H-C(4) und H-C(5)); 7,88 und 7,40 (2d, J=4, 2H, H-C(2') und H-C(3')); 8,07 (q, J=10, J=2, 1H, H-C(4')) 7,12 (m, 2H, H-C(5') und H-C(7')); 7,58 und 8,33 (2q, J=10, J=2, 2H, H-C(6') und H-C(8')). – MS.: 322 (M⁺), 291 (M⁺ – OCH₃), 263 (M⁺ – OCH₃ – CO).

C₂₀H₁₈O₄ (322,34) Ber. C 74,52 H 5,63% Gef. C 74,58 H 5,44%

7. – 0,14 g (0,48 mmol) **3a**, gelöst in 5 ml Aceton, methyliert mit 15 ml 10proz. KOH-Lösung und 10 ml Dimethylsulfat durch Zutropfen. Zur Zersetzung des überschüssigen Dimethylsulfats 45 Min. im Wasserbad auf 60° erwärmt, dann mit 2N NaOH neutralisiert und mit Äther extrahiert trocken mit Na₂SO₄ usw. und der Rückstand aus Äther umkristallisiert. Blaugrünliche Kristalle Ausbeute 0,071 g (22%), Smp. 216,5–217°. DC. mit Benzol/Essigester 9:1, himmelblaue Zone mit Rf 0,42. – IR. (CHCl₃): 1725 (Ester-CO). – NMR. (CDCl₃): 2,08 (s, 6H, (CH₃)₂CH); 3,40 (s, 6H, 2OCH₃); 3,60 und 3,82 (2s, 12H, 4OCH₃); 6,94 (AB-System, J=9, 4H, H-C(4), H-C(5), H-C(4'') und H-C(5'')); 8,19 (s, 2H, H-C(2') und H-C(2'')); 7,69 (q, J=10, J=2, 2H, H-C(4') und H-C(4'')); 6,70 (m, 4H, H-C(5'), H-C(7'), H-C(5'') und H-C(7'')); 7,24 (m, 2H, H-C(6') und H-C(6'')); 7,94 (q, J=10, J=2, 2H, H-C(8') und H-C(8'')). – MS.: 684 (M⁺), 669 (M⁺ – CH₃), 362, 322.

C₄₃H₄₀O₈ (684,75) Ber. C 75,34 H 5,84% Gef. C 75,53 H 6,18%

Mol.-Gew. (osmometrisch): Gef. 704.

3e. – 0,74 g (1,88 mmol) **3b**, wie bei **3c** aus **3a** (10 ml Aceton, 50 ml 10proz. KOH-Lösung, 13 g Dimethylsulfat (103,06 mmol)) hergestellt. Aus Pentan blaue Kristalle, Smp. 129°, Ausbeute 0,605 g (76%). DC. mit Benzol: himmelblauer Fleck mit Rf 0,28. – UV. (CH₃OH): 207 (4,41), 249 (4,42), 289 (4,53), 309 (4,32), 355 (3,80), 372 (3,78), 606 (2,70); λ_{min} 232 (4,29), 265 (4,17), 305 (4,32), 344 (3,75), 365 (3,74). – IR. (CHCl₃): 1728 (Ester-CO). – NMR. (CDCl₃): 1,34 (d, J=7, 6H (CH₃)₂CH); 2,41 und 2,61 (2s, 6H, CH₃-C(3') und CH₃-C(8')); 3,04 (Sept., J=7, 1H, (CH₃)₂CH); 3,28, 3,60 und 3,83 (3s, 9H, 3OCH₃); 6,86 (s, 2H, H-C(4) und H-C(5)); 7,42 (s, 1H, H-C(2')); 6,87 (d, J=10, 1H, H-C(7')); 7,35 (q, J=10, J=2, 1H, H-C(6')); 8,13 (d, J=2, 1H, H-C(4')). – MS.: 392 (M⁺), 377 (M⁺ – CH₃), 361 (M⁺ – OCH₃), 345 (M⁺ – CH(CH₃)₂), 287, 215, 202, 196, 189, 165, 101.

C₂₅H₂₈O₄ (392,47) Ber. C 76,50 H 7,19% Gef. C 76,73 H 7,41%

8. *Carbonsäuren 3d und 3f.* – **3d.** 0,04 g (0,12 mmol) **3c**, 3 ml Methanol, 0,5 ml H₂O und 1,5 g NaOH während 12 Std. unter Rückfluss gekocht. Zur Abtrennung von unverseiftem Ester, Gemisch mit CHCl₃ ausgezogen, danach die alkalische Lösung mit konz. Salzsäure bis pH ca. 2 angesäuert. Der ausgefallene, blaue Niederschlag wurde abgentscht und mit H₂O gewaschen. 0,031 g tiefblaue Kristalle aus CHCl₃ (82%), Smp. 245,7–247,6°. Rf 0,14 (Benzol/Essigester 9:1). – UV. (Äthanol): 237,5 (4,32), 285 (4,50), 346 (3,73), 362 (3,64), 594 (2,41); λ_{min} 257 (4,09), 338 (3,70), 355 (3,63). – IR. (KBr): 1700 (COOH). – NMR. (d₆-DMSO): 3,59 und 3,80 (2s, 6H, 2OCH₃); 7,11 (s, 2H, H-C(4) und H-C(5)); 7,81 und 7,42 (2d, J=4, 2H, H-C(2') und H-C(3')); 7,95 (q, J=10, J=2, 1H, H-C(4')); 7,21 (m, 2H, H-C(5') und H-C(7')); 7,65 (m, 1H, H-C(6')); 8,42 (q, J=10, J=2, 1H, H-C(8')). – MS.: 308 (M⁺), 275, 260, 217, 189, 152.

C₁₉H₁₆O₄ (308,32) Ber. C 74,01 H 5,23% Gef. C 73,87 H 5,33%

3f. – 0,4 g (1,06 mmol) **3e** wie bei **3d** (150 ml CH₃OH + 200 ml 10proz. NaOH-Lösung, 60 Std., Rückfluss). Blaue Kristalle aus Äther, Smp. 229–230,6°. Ausbeute 0,315 g (82%). – UV. (CH₃OH): 213 (4,40), 225 (4,35), 252,5 (4,44), 291 (4,54), 315 (4,36), 361 (3,80), 378 (3,77), 608 (2,56); λ_{min} 235 (4,31), 269 (4,19), 311 (4,35), 347 (3,73), 371 (3,73). – IR. (CHCl₃): 1715 (COOH). – NMR. (d₆-DMSO): 1,33 (d, J=7, 6H, (CH₃)₂CH); 2,32 und 2,56 (2s, 6H, CH₃-C(3') und CH₃-C(8'));

3,04 (*Sept.*, $J=7$, 1 H (CH₃)₂CH); 3,53 und 3,77 (2s, 6 H, 2OCH₃); 6,99 (*s*, 2 H, H–C(4) und H–C(5)); 7,31 (*s*, 1 H, H–C(2'')); 6,87 (*d*, $J=10$, 1 H, H–C(7'')); 7,40 (*q*, $J=10$, $J=2$, 1 H, H–C(6'')); 8,13 (*d*, $J=2$, 1 H, H–C(4'')); 12,30 (*s*, 1 H, COOH). – MS.: 378 (M^+), 363 ($M^+ - CH_3$), 332 ($M^+ - CH_3 - OCH_3$), 286, 201, 189, 165, 101.

C₂₄H₂₆O₄ (378,45) Ber. C 76,16 H 6,93% Gef. C 76,86 H 7,19%

9. *Benzofuranderivate 10, 9, 14 und 11*. Vorversuche hatten gezeigt, dass Anzahl und Verhältnis der gebildeten Produkte sehr von der Reaktionsdauer abhängig sind.

10. – Zu 100 mg (0,60 mmol) MCB und 71 mg (0,60 mmol) Benzofuran (**8**) in 3 ml Benzol wurde 0,1 ml Trifluoressigsäure gegeben. Die anfänglich rote Lösung wurde bald braunrot; danach 3½ Std. unter Lichtausschluss bei RT. gerührt, das Lösungsmittel i.V. abgedampft und der erhaltene Rückstand durch Chromatographie an SiO₂ mit Benzol getrennt. Aus der im UV.-Licht intensiv blau fluoreszierenden Hauptzone 80 mg **10**, farblose nadelartige Kristalle (aus Benzol) (46,7%), Smp. 185,3–186°. – UV. (Methanol): 228 (4,26), 247,5 (3,87), 287,5 (3,55), 296 (3,48), 356 (3,76); λ_{\min} 242,5 (3,88), 265 (3,17), 293 (3,48), 305 (2,89). – IR. (CHCl₃): 3540 (freies OH), 3200 (cheliertes OH), 1680 (Ester-CO). – NMR. (CDCl₃): 4,04 (*s*, 3 H, OCH₃); 6,93 und 10,59 (*s*, 2 H, HO–C(3) und HO–C(6)); 6,37 (*AB*-System, $J=8$, 2 H, H–C(4) und H–C(5)); 6,94 (*s*, 1 H, H–C(3'')); 7,49 (*q*, $J=7$, $J=1,5$, 1 H, H–C(4'')); 6,80–7,01 (*m*, 2 H, H–C(5') und H–C(7'')); 7,25 (*Sept.*, $J=7$, $J=1,5$, 1 H, H–C(6'')). – MS.: 284 (M^+), 253 (C₁₅H₉O₄, $M^+ - CH_3O$), 225 (C₁₄H₉O₃, $M^+ - CH_3O - CO$).

C₁₆H₁₂O₅ (284,26) Ber. C 67,60 H 4,26% Gef. C 67,60 H 4,33%

9. – Aus einer zweiten, leicht gelben Zone wurden 42 mg **9**, hellgelbe Nadeln, isoliert (24%, bezogen auf **8**), Smp. 178,7–179° (aus Benzol). – UV. (Methanol): 215 (4,19), 247,5 (4,19), 276 (4,04), 285 (4,05), 297 (4,10), 306 (4,05), 320 (4,13), 353 (4,25), 369 (4,21); λ_{\min} 228 (4,03), 257 (3,85), 279 (4,04), 290 (4,05), 312 (4,02), 327,5 (3,99), 358 (4,19). – IR. (CHCl₃): 3540 (freies OH), 3200 (cheliertes OH), 1665 (Ester-CO). – NMR. (CDCl₃): 4,05 (*s*, 3 H, OCH₃); 6,99 und 11,09 (2s, 2 H, HO–C(3) und HO–C(6)); 7,23 (*AB*-System, $J=9$, 2 H, H–C(4) und H–C(5)); 7,39 (*s*, 1 H, H–C(2'')); 7,73 (*q*, $J=7$, $J=2$, 1 H, H–C(4'')); 6,94–7,04 (*m*, 2 H, H–C(5') und H–C(7'')); 7,28 (*m*, 1 H, H–C(6'')). – MS.: 284 (M^+), 252, 225, 180, 168, 138, 112.

C₁₆H₁₂O₅ (284,26) Ber. C 67,60 H 4,26% Gef. C 67,49 H 4,32%

Zurückgewonnene Ausgangsmaterialien je 25%.

14 und 11. – 200 mg (1,20 mmol) MCB und 142 mg (1,20 mmol) **8** in 8 ml Benzol wurden mit 0,2 ml Trifluoressigsäure versetzt und 12 Std. bei RT. unter Lichtausschluss gerührt. Darauf Lösungsmittel entfernt und Rückstand an SiO₂ (25 × 2 cm) aufgetrennt. Mit Benzol wurden **10** und **14**, mit Benzol/Essigester 4:1 **9** und **11** erhalten. Zwei langsam wandernde Zonen (45 mg) wurden nicht weiter untersucht. Weitere Reinigung von **14** und **11** auf präp. DC-Platten mit Benzol. Ausbeute an orangem **14** 20 mg (6%, bezogen auf **8**), Smp. 155,3–155,8°. – UV. (Äthanol): 216 (4,28), ~ 251 (4,00), ~ 222 (4,07), 289 (4,14), 350 (3,97), 397 (4,47), 465 (3,40); λ_{\min} 256 (3,83), 317 (3,64), 392 (3,36), 406 (3,23). – IR. (CHCl₃): 1742 (Ester-CO), 1675 + 1655 (Chinon-CO). – NMR. (CDCl₃): 4,02 (*s*, 3 H, OCH₃); 6,83 (*s*, 2 H, H–C(5) und H–C(6)); 7,91 (*s*, 1 H, H–C(3'')); 7,67 (*q*, $J=7$, $J=1,5$, 1 H, H–C(4'')); 7,20–7,44 (*m*, 3 H, H–C(5'), H–C(6') und H–C(7')). – MS.: 282 (M^+), dazu ($M^+ + 1$) und ($M^+ + 2$).

C₁₆H₁₀O₅ (282,24) Ber. C 68,08 H 3,57% Gef. C 68,11 H 3,80%

Daneben konnten **10** zu 0,15 g (43%) und **9** zu 0,095 g (28%) erhalten werden. Das orangegefärbte Chinon **11** konnte nur ölig (10 mg, 3%) isoliert werden. – IR. (CHCl₃): 3020, 1740 (Ester-CO), 1665 + 1650 (Chinon-CO). Reduktion mit Natriumdithionit lieferte die Verbindung **9**. DC. aus SiO₂ mit Benzol/Essigester 4:1: **10** (farblose Zone mit blauer Fluoreszenz im UV.-Licht) Rf 0,44, **14** (orange Zone), Rf 0,37, **9** (gelbe Zone), Rf 0,26, **11** (hellgelbe Zone), Rf 0,22.

11 aus 9. – 30 mg (0,11 mmol) **9**, gelöst in 6 ml Benzol, mit 300 mg basischem MnO₂ nach [39] versetzt, sofortiger Farbumschlag nach grün. 3 Std. unter Lichtausschluss bei 60° gerührt, dann über *Celite* filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. DC. (SiO₂, Benzol/Essigester 9:1) zeigte einen orangen Fleck (**11**) und wenig Material mit grösserem Rf-Wert, sowie eine blassgelbe Zone (Ausgangsmaterial), dazu eine schwärzliche Startzone. Zur Reinigung wurde an SiO₂ (18 × 2 cm) mit Benzol/Essigester 9:1 chromatographiert. Ausbeute 5 mg **11** (16%).

14 aus 10. – 50 mg (0,18 mmol) **10** in 8 ml Benzol wurden mit 700 mg «saurem» MnO₂ nach [40] während 12 Std. unter Lichtausschluss bei RT. gerührt, danach 2 Std. unter Rückfluss gekocht, über *Celite* filtriert usw. und der Rückstand durch präp. DC. gereinigt. Aus der orangen Zone 6 mg **14**, Kristalle (aus Benzol, 12%), erhalten. 70% Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

10. Benzofuranderivate 12a, 12b und 13b. – **12a.** – 130 mg (0,46 mmol) **9** wurden in 5 ml Aceton mit 2 ml 20proz. KOH-Lösung und 1 ml Dimethylsulfat wie üblich methyliert. Nach Kristallisation aus Äther wurden 95 mg (66%) farblose Kristalle, Smp. 121,7–122°, erhalten. DC. (SiO₂, Benzol/Essigester 9:1) Rf 0,61 mit bläulicher Fluoreszenz. – UV. (Methanol): 217 (4,42), 246,5 (4,24), 297 (4,13), 323 (4,26), 342,5 (4,34); λ_{\min} 232 (4,21), 260 (3,97), 289 (4,09), 305 (4,10), 328 (4,24). – IR. (CHCl₃): 1710 (Ester). – NMR. (CDCl₃): 3,99 (*s*, 6H, 2OCH₃); 3,93 (*s*, 3H, OCH₃); 7,23 (*AB*-System, *J*=9, 2H, H-C(4) und H-C(5)); 7,58 (*s*, 1H, H-C(2'')); 8,01 (*q*, *J*=7 und *J*=1,5, 1H, H-C(4'')); 6,98–7,06 (*m*, 2H, H-C(5') und H-C(7'')); 7,34 (*m*, 1H, H-C(6')). – MS.: 312 (*M*⁺), 281 (*M*⁺ – OCH₃), 265, 251, 223, 196, 179, 141, 119.

C₁₈H₁₆O₅ (312,32) Ber. C 69,22 H 5,16% Gef. C 69,09 H 5,10%

12b. – 30 mg (0,096 mmol) **12a** in 2 ml Methanol, 1 ml H₂O und 1,5 g NaOH 60 Min. unter Rückfluss verseift und wie bei 7. aufgearbeitet. Die Säure kristallisierte aus reinem Äther farblos aus. Smp. 179,7–180,3°. Ausbeute 25 mg (89%). DC. (SiO₂, Benzol/Essigester 9:1) Rf 0,24. Im UV.-Licht blaue Fluoreszenz. – UV. (Methanol): 210,5 (4,44), 239 (4,23), 316,5 (4,32), 333 (4,36); λ_{\min} 227,5 (4,18), 257,5 (3,96), 298 (4,17), 322,5 (4,32). – IR. (CHCl₃): 3280 (OH), 1725 (C=O von COOH). – NMR. (CDCl₃): 3,99 und 4,07 (2*s*, 6H, 2OCH₃); 7,28 (*AB*-System, *J*=8, 2H, H-C(4) und H-C(5)); 8,12 (*s*, 1H, H-C(2'')); 8,01 (*m*, 1H, H-C(4'')); 6,98–7,16 (*m*, 2H, H-C(5') und H-C(7'')); 7,37 (*m*, 1H, H-C(6'')); 11,10 (*s*, 1H, COOH). – MS.: 289 (*M*⁺), 267 (*M*⁺ – OCH₃).

C₁₇H₁₄O₅ (298,29) Ber. C 68,45 H 4,73% Gef. C 68,56 H 4,85%

13b. – 30 mg (0,10 mmol) **10** in 2 ml Aceton mit 0,2 ml 20proz. KOH-Lösung und 0,5 ml Dimethylsulfat wie üblich methyliert und aufgearbeitet. Erhaltenes Produkt an SiO₂ (13 × 2 cm) mit Benzol/Essigester 9:1 chromatographiert. Ausbeute 22 mg (aus Benzol, 71%), Smp. 186,5–187,7°. Im DC. (SiO₂ mit Benzol/Essigester 9:1) farblose Zone, im UV.-Licht blau fluoreszierend mit Rf 0,17. – UV. (Äthanol): 219 (4,27), 247 (4,21), 299 (4,12), 347 (4,40); λ_{\min} 232,5 (4,06), 260 (3,96), 308 (4,07). – IR. (KBr): 3310 (OH), 1680 (C=O von COOH). – NMR. (d₆-Aceton): 3,90 (*s*, 6H, 2OCH₃); 7,39 (*AB*-System, *J*=8, 2H, H-C(4) und H-C(5)); 7,70 (*s*, 1H, H-C(3'')); 7,96 (*m*, 1H, H-C(4'')); 6,95–7,40 (*m*, 3H, H-C(5'), H-C(6') und H-C(7')). – MS.: 298 (*M*⁺).

C₁₇H₁₄O₅ (298,29) Ber. C 68,45 H 4,73% Gef. C 68,39 H 4,70%

11. 2-Methoxycarbonyl-3-(4-methoxyphenyl)-1,4-benzochinon (15a). – 15 g MCB und 5 g Anisol in 180 ml Benzol und 6 ml Trifluoressigsäure ergaben nach 60 Min. bei RT., Eindampfen, Oxydation mit Silberoxid/Magnesiumsulfat und Chromatographie an SiO₂ (Benzol/Äther 9:1) aus Methylenchlorid/Äther hellgelbe Nadeln, Smp. 123,6–125,2°. Ausbeute bzgl. Anisol 98,4%. – UV. (Äthanol): 420–430 (3,50), ~ 300 (3,01), 243 (4,34), 205 (4,26); λ_{\min} 330 (2,62), 217 (3,99). – IR. (KBr): 1732*s*, 1670*s*, 1650*s*, 1610*s*, 1510*s*. – NMR. (CDCl₃): 3,68 und 3,90 (2*s*, je 3H, 2OCH₃); 6,80 (*s*, 2H, Chinon-H); 6,86 und 7,20 (2*d*, *J*=9¹⁶), 4H, Ar-H).

C₁₅H₁₂O₅ (272,26) Ber. C 66,17 H 4,44% Gef. C 66,17 H 4,35%

12. Daten von 15b, 15c, 15d und 15e¹⁷. – **15b.** – Smp. 108,9–109,3°; Ausbeute 62–79%, je nach Ansatz. – IR. (KBr): 1740*s*, 1662*s*, 1642*s*. – NMR. (CDCl₃): 3,68, 3,83 und 3,87 (3*s*, je 3H, 3OCH₃); *ca.* 6,80 (*m*, 5H, 3Ar-H + 2 Chinon-H).

15c. – Aus Äther hellrote Kristalle, aus Methylenchlorid/Äthanol tiefrote dicke Plättchen, Smp. 124,5–125,8°; Ausbeute 47–56%. – IR. (KBr): 1735*s*, 1662*s*, 1649*s*, 1605*s*, 1600*s*. – NMR. (CDCl₃): 3,65, 3,70 und 3,80 (3*s* je 3H, 3OCH₃); 6,42 (*q*, *J*=9, *J*=2, 1H, H-C(5'')); 6,97 (*d*, *J*=9, 1H, H-C(6'')); 6,42 (*d*, *J*=2, 1H, H-C(3'')); 6,78 (2*d* (degeneriert zu 1*t*), *J*=12, 2H, Chinon-H).

15d. – Aus Methylenchlorid/Hexan schwarze violette Prismen, Smp. 110,6–113,2°; Ausbeute 63–93%. – IR. (KBr): 1730*s*, 1675*s*, 1650*s*. – NMR. (CDCl₃): 3,63, 3,67 und 3,75 (3*s*, je 3H, 3OCH₃); ~ 6,6, 6,8 (*m*, 5H, 3Ar-H + 2 Chinon-H).

¹⁶) Genäherte Werte, ohne Berücksichtigung der «inneren Linien» des *AA'BB'*-Systems.

¹⁷) Ergänzungen zu [17b].

15e. – Aus Methylenchlorid/Hexan rostrote Plättchen, Smp. 118,9–121,3°; Ausbeute 99%. – IR. (KBr): 1732s, 1665s, 1650s, 1595m. – NMR. (CDCl₃): 3,62 und 3,75 (2s, je 3H, 2OCH₃); 3,82 (s, 6H, 2OCH₃); 6,65 und 6,81 (2d, J=8,6, 2H, H-C(5') und H-C(6')); 6,82 und 6,87 (2d, J=10,2, 2H, 2 Chinon-H).

13. Leukomethyläther 16a, 16b, 16c, 16d und 16e. – *Allgemeines.* Die Verbindungen **15a–15e** wurden in Methanol/Wasser 9:1 gelöst und mit 10proz. Pd/C bis zur Entfärbung hydriert. Nach Entfernen des Katalysators wurde unter Eiskühlung mit 30proz. KOH-Lösung unter Zusatz von etwas Natriumdithionit mit Dimethylsulfat unter Rühren nach üblicher Methode methyliert. Nach der zweiten KOH/Dimethylsulfat-Zugabe wurde noch 30–40 Min. unter Rückfluss erhitzt, um das überschüssige Dimethylsulfat zu hydrolysieren (pH-Kontrolle!, Neutralisation mit KOH). Beim langsamen Abkühlen auf RT. kristallisierte das methylierte Produkt aus. Waschen mit viel Wasser, für die Weiterverarbeitung aber nicht weiter gereinigt. Angabe des Smp. bezieht sich auf das Rohprodukt.

16a. – 9 g (33,1 mmol) **15a**, 360 ml Lösungsmittel, 150 und 180 ml 30proz. KOH-Lösung; 70 und 70 ml (CH₃)₂SO₄: 8,0 g (26,5 mmol, 80,3%) **16a**; Smp. 138,5–139,0°. – IR. (KBr): 1735s, 1611m, 1595m. – NMR. (CDCl₃): 3,48 und 3,60 (2s, je 3H, 2OCH₃); 3,74 (s, 6H, 2OCH₃); 6,77 (s, 2H); 6,76 und 7,11 (2d, J=9¹⁶), je 2H, H-C(2'), H-C(3'), H-C(5') und H-C(6')).

16b. – 1 g (3,3 mmol) **15b**, 40 ml Lösungsmittel; 25 und 20 ml 30proz. KOH-Lösung, 10 und 10 ml (CH₃)₂SO₄: 0,94 g (2,84 mmol, 93,7%) **16b**; Smp. 128–129°. – IR. (CCl₄): 1732s, 1595m, 1515s. – NMR. (CDCl₃): 3,53, 3,66, 3,80, 3,83 und 3,86 (5s, je 3H, 5OCH₃); 6,83 (s, 5H, 5Ar-H).

16c. – 9 g (29,8 mmol) **15c**, 360 ml Lösungsmittel, 180 und 150 ml 30proz. KOH-Lösung, 90 und 90 ml (CH₃)₂SO₄: 8,9 g (26,8 mmol, 90%) **16c**; Smp. 124–125°. – IR. (KBr): 1720s, 1610m, 1580m. – NMR. (CDCl₃): 3,52, 3,65 und 3,70 (3s, je 3H, 3OCH₃); 3,78 (s, 6H, 2OCH₃); 6,41 (q, J=9, J=2, 1H, H-C(5')); 6,43 (d, J=2, 1H, H-C(3')); 6,95 (d, J=9, 1H, H-C(6')); 6,83 (2d degeneriert zu 1t), J=11, 2H, H-C(4) und H-C(5)).

16d. – 9 g (29,8 mmol) **15d**, 360 ml Lösungsmittel; 180 und 150 ml 30proz. KOH-Lösung, 90 und 90 ml (CH₃)₂SO₄: 8,4 g (25,3 mmol, 85,5%) **16d**; Smp. 76–77,5°. – IR. (KBr): 1732s, 1612m, 1598m. – NMR. (CDCl₃): 3,52, 3,75 und 3,78 (3s, je 3H, 3OCH₃); 3,67 (s, 6H, 2OCH₃); ca. 6,7 (m, 5H, 5Ar-H).

16e. – 9 g (27,1 mmol) **15e**, 360 ml Lösungsmittel; 100 und 80 ml 30proz. KOH-Lösung, 90 und 90 ml (CH₃)₂SO₄: 8,2 g (22,6 mmol, 84,5%) **16e**; Smp. 139,5–141°. IR. (KBr): 1732s, 1600m. – NMR. (CDCl₃): 3,52, 3,68, 3,70, 3,80, 3,83 und 3,85 (6s, je 3H, 6OCH₃); 6,56 und 6,72 (2d, J=8, 2H, H-C(5') und H-C(6')); 6,83 (s, 2H, H-C(4) und H-C(5)).

14. Carbonsäuren 16f, 16g, 16h, 16i und 16k. – *Allgemeines.* Aus NaOH, CH₃OH und H₂O eine sirupöse Lösung hergestellt, die Ester als Pulver eingetragen und das Gemenge zum Sieden erhitzt. Reaktion verfolgt mittels DC. auf SiO₂, Benzol/Äther 9:1, UV. und Besprühen mit alkoholischer Bromkresolgrünlösung. Die erkalteten, z.T. erstarrten Lösungen wurden verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Die ausgefällte Säure wurde entweder abfiltriert oder mit Chloroform oder Äther extrahiert.

16f. – 10 g (33,0 mmol) **16a**, 120 g NaOH, 180 ml CH₃OH, 36 ml H₂O; 4 Std. Rückfluss; 8,8 g (30,5 mmol, 92,5%) **16f**; Smp. 148,0–148,5°. – IR. (KBr): 1708s, 1610m. – NMR. (CDCl₃): 3,62 (s, 3H, OCH₃); 3,76 (s, 6H, 2OCH₃); 6,78 (s, 2H, H-C(4) und H-C(5)); 6,76 und 7,13 (2d, J=9¹⁶), 4H, H-C(2'), H-C(3'), H-C(5') und H-C(6')); 8,65 (s, 1H, COOH).

16g. – 3,0 g (9,04 mmol) **16b**, 43 g NaOH, 54 ml CH₃OH, 11 ml H₂O; Reaktionsdauer ca. 2,5 Std. 2,8 g (8,8 mmol, 97,5%) **16g**; Smp. 173,5–174,5°. – IR. (CHCl₃): 1705s, 1610m. – NMR. (CDCl₃): 3,68, 3,82, 3,85 und 3,88 (4s, je 3H, 4OCH₃); 6,87 (s, 5H, 5Ar-H); 9,40 (s, 1H, COOH).

16h. – 7,5 g (22,6 mmol) **16c**, 109 g NaOH, 135 ml CH₃OH, 28 ml H₂O. Reaktionsdauer ca. 2,5 Std.; 7,0 g (22,0 mmol, 97,4%) **16h**; Smp. 151,5–152,5°. – IR. (KBr): 1698s, 1615m. – NMR. (CDCl₃): 3,62 und 3,80 (2s, je 6H, 4OCH₃); 6,41 (d, J=2, 1H, H-C(3')); 6,43 (q, J=9, J=2, 1H, H-C(5')); 6,98 (d, J=9, 1H, H-C(6')); 6,87 und 6,89 (2d, J=8¹⁶), 2H, H-C(4) und H-C(5)); 9,80 s, 1H, COOH).

16i. – 13,9 g (41,9 mmol) **16d**, 95 g NaOH, 250 ml CH₃OH, 51 ml H₂O; Reaktionsdauer ca.

2,5 Std.: 10,7 g (33,9 mmol, 81%) **16i**; Smp. 135,5–136,5°. – IR. (KBr): 1692_s, 1600_m. – NMR. (CDCl₃): 3,60, 3,63, 3,68 und 3,80 (4s, je 3H, 4OCH₃); ca. 6,7 (m, 5H, 5Ar–H); 8,34 (s, 1H, COOH).

16k. – 20 g (55,3 mmol) **16e**, 240 g NaOH, 360 ml CH₃OH, 72 ml H₂O; Reaktionsdauer ca. 6,5 Std.: 18,8 g (54,0 mmol, 97,7%) **16k**; Smp. 185,0–186,5°. – IR.: 1723_s, 1658_w, 1595_m. – NMR. (CDCl₃): 3,63 (s, 6H, 2OCH₃); 3,81 (s, 9H, 3OCH₃); 6,55 und 6,69 (2d, 2H, J=8, H–C(5') und H–C(6'')); 6,82 (s, 2H, H–C(4) und H–C(5)); ca. 6,9 (s, 1H, COOH).

15. *Fluorenone 17a, 17b, 17d, und 17e.* – *Allgemeines.* Die Diphenyl-2-carbonsäure-Derivate **16f–16k** wurden in Thionylchlorid unter Rückfluss erhitzt, dann wurde das überschüssige Thionylchlorid i.V. abgedampft. Rückstand mit Chloroform an Aluminiumoxid chromatographiert. Umkristallisiert aus Methylchlorid/Äthanol. Für **16h** wurde auch versucht, einen Ringschluss zum Fluorenon mit Polyphosphorsäure zu erreichen. Dazu wurde gepulvertes **16h** mit soviel Polyphosphorsäure versetzt, dass alle Substanz bedeckt war. Unter Rühren wurde die Lösung während ca. 1 Std. auf 80–90° erhitzt und dann mit einer nahezu ges. Lösung von NaCl verdünnt und mit Chloroform ausgeschüttelt.

17a. – 9,0 g (31,2 mmol) **16f** mit SOCl₂, Reaktionsdauer 60 Min.: 4,15 g (15,4 mmol, 49,5%) **17a**, orange, fast wattige Nadeln, Smp. 177,2–178,7°. – UV./VIS. (99% Äthanol): 210 (4,16), 256,5 (4,63), ~ 300 (3,56), 373–382 (3,49), 450–468 (3,34); λ_{min} 225 (3,87), 325 (3,00), 420–425 (3,23); (konz. H₂SO₄): 197 (4,38), 261 (4,51), ~ 350–360 (3,50), 483–485 (4,00), ~ 510 (3,92), 660–680 (3,10); λ_{min} 221 (4,04), 390–395 (2,95), 560–575 (2,96). – IR. (KBr): 1710_s, 1610_m, 1593_s, 1585_m. – NMR. (CDCl₃): 3,81, 3,86 und 3,89 (3s, je 3H, 3OCH₃); 6,65 und 6,93 (2d, J=9, je 1H, H–C(2) und H–C(3)); 6,89 (q, J=8, J=2,5, 1H, H–C(6)); 7,15 (d, J=2,5, 1H, H–C(8)); 7,66 (d, J=8, 1H, H–C(5)).

C₁₆H₁₄O₄ (270,29) Ber. C 71,10 H 5,22% Gef. C 71,00 H 5,42%

17b. – 2,9 g (9,11 mmol) **16g**, 15 ml SOCl₂; Reaktionsdauer 45 Min.: 1,75 g (5,83 mmol, 64%) **17b**; orange, nadelförmige Kristalle, Smp. 150,1–150,8°. – UV./VIS. (99% Äthanol): 210 (4,28), ~ 245 (4,29), 264 (4,57), 278 (4,52), 310 (3,73), 322 (3,66), 385 (3,75), ~ 450 (3,23); λ_{min} 230 (3,79), 275 (4,49), 295 (3,53), 320 (3,61), 340 (3,15); (konz. H₂SO₄): 208 (4,43), 244–244,5 (4,25), 279 (4,58), ~ 293 (4,55), ~ 315–327 (3,92), ~ 515 (4,17), 531–533 (4,20); λ_{min}: 225 (4,08), 255 (4,15), 395–400 (2,88). – IR. (KBr): 1697_s, 1589_s. – NMR. (CDCl₃): 3,96, 3,92, 3,91 und 3,86 (4s, je 3H, 4OCH₃); 6,64 und 6,87 (2d, J=9, 2H, H–C(2) und H–C(3)); 7,12 (s, 1H, H–C(5)); 7,26 (s, 1H, H–C(8)).

C₁₇H₁₆O₅ (300,31) Ber. C 67,99 H 5,37% Gef. C 67,74 H 5,62%

17d. – 3 g (9,44 mmol) **16i**, 15 ml SOCl₂; Reaktionsdauer 30 Min.: 1,5 g (5,0 mmol, 53,1%) **17d**; hellgelbe Nadeln, z.T. auch Plättchen, aus Benzol gelbbraune Plättchen, Smp. 235,2–236,4°. – UV./VIS. (99% Äthanol): 210 (4,55), 245 (4,60), ~ 360–390 (3,56), 445 (3,85); λ_{min} 225 (4,28), 295 (2,46); (konz. H₂SO₄): 217–218 (4,46), 246–247 (4,51), 284–286 (3,85), 479,5–482 (3,93), 512–516 (3,98), ca. 625 (br.) (3,86); λ_{min} 228 (4,34), 270 (3,79), 370–380 (3,03), 490–493 (3,90), 540–545 (3,63). – IR. (KBr): 1695_s, 1605_w, 1590_s. – NMR. (CDCl₃): 3,89 und 3,94 (2s, je 6H, 4OCH₃); 6,84 und 7,08 (2d, je 2H, J=9, H–C(2), H–C(3), H–C(6) und H–C(7)).

C₁₇H₁₆O₅ (300,31) Ber. C 67,99 H 5,37% Gef. C 67,72 H 5,39%

17e. – 7 g (20,1 mmol) **16k**, 40 ml SOCl₂; Reaktionsdauer 90 Min.: 6,4 g (19,6 mmol, 97,5%) **17e**; wetzsteinförmige, orangefarbene Kristalle, Smp. 127,5–128,1°. – UV./VIS. (99% Äthanol): 213,5 (4,37), 260 (4,60), ~ 340 (3,43), 383 (3,73), ~ 440 (3,38); λ_{min} 230–235 (3,92), 305–310 (3,24); (konz. H₂SO₄): 206,5–210 (4,38), 270,5–272 (4,42), ~ 310–330 (3,54), 400–405 (3,39), 527–529,5 (4,16); λ_{min} 232 (4,04), 365 (3,25), 425 (3,26). – IR. (KBr): 1736_w, 1695_s, 1608_m, 1586_s. – NMR. (CDCl₃): 3,87, 3,88, 3,89, 3,90 und 3,92 (5s, je 3H, 5OCH₃); 6,74 und 7,01 (2d, J=9, je 1H, H–C(2) und H–C(3)).

C₁₈H₁₈O₆ (330,34) Ber. C 65,44 H 5,49% Gef. C 65,33 H 5,49%

16. *Fluoreniumsalz 18b.* – Eine Allglas-Zirkulationsapparat mit Siedgefäß und eingebauter Teflonfritte unterhalb des Rückflusskühlers wurde im Siedgefäß mit 100 mg **17b** und 15 ml CH₂Cl₂ sowie in der darüberliegenden Fritte mit einem Überschuss an Trimethyloxonium-tetrafluorborat beschickt, so dass bei einsetzendem Rückfluss kontinuierlich etwas *Meerwein*-Reagens zur Fluorenonlösung zutropfte. Diese verfärbte sich rasch dunkelrot; nach ca. 60 Min. begann das Fluoreniumsalz **18b** auszukristallisieren. Die Reaktion wurde nach 5 Std. abgebrochen. Anschliessend Abnutschen

des Salzes unter Feuchtigkeitsausschluss und Waschen mit CH_2Cl_2 . Smp. 156–160° (Vakuumkapillare, Zers.). – UV./VIS. ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; qualitativ): 283, 312, 325, ca. 365, 534–536; λ_{min} 320, 350, ca. 440. (CH_2Cl_2 ; qualitativ): 311, 324–325, 405–407, 532–533; λ_{min} 305, 317, 345, 450–455. (CH_3CN ; qualitativ): 324, 368–370, 517–525; λ_{min} 320, 355–360, 430–435. (Die Spektren wurden erhalten durch Zugabe von **17b** zu einer gesättigten Lösung von Trimethyl-oxoniumfluorborat im angegebenen Lösungsmittel, die auch als Referenzlösung diente).

17. Indolderivate 20b, 21a und 21b. – 21a mit Überschuss an MCB. 2,8 g (16,85 mmol) MCB in 60 ml Benzol + 0,5 ml Eisessig mit der Lösung von 1,136 g (6,69 mmol) Indol (**19a**) in 30 ml Benzol versetzt; sofortiger Farbumschlag nach Permanganatviolett. Nach 30 Min. eingeeengt, violettblaue Kristalle abnutschen und aus Äther umkristallisieren; Smp. 181,5–182,7°. Ausbeute: 2,269 g (83%) **21a**. – UV./VIS. (Äther): 222 (4,41), 347 (3,19), 530 (3,36); λ_{min} 320 (3,09), 407 (2,73). – IR. (CHCl_3): 3465 (Indol N–H), 1732 (Ester-CO), 1670 + 1650 (Chinon-CO). – NMR. (d_6 -DMSO): 3,66 (s, 3H, OCH₃); 6,98 (s, 2H, H–C(5) und H–C(6)); 7,05 (s, 1H, H–C(2')); 7,11–7,55 (m, 4H, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6') und H–C(7')); 11,96 (s, 1H, Indol-NH). – MS.: 281 (M^+), 283 ($M^+ + 2$), 251, 222, 194, 168, 141, 133, 84.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (281,26) Ber. C 68,32 H 3,94 N 4,98% Gef. C 68,57 H 3,70 N 5,06%

21b mit Überschuss an MCB. 1 g (6,02 mmol) MCB, 0,58 g 2-Methyl-indol (**19b**) (4,42 mmol), 25 ml Benzol, 0,8 ml Eisessig. Nach 60 Min. Lösung eingedampft und die Säurereste bei 0,001 Torr entfernt; dunkelblaue Kristalle aus Benzol, Smp. 209,7–211,1°; Ausbeute 0,89 g (68,5%). – UV./VIS. (Äther): 220 (4,56), 242 (4,30), 288 (3,97), 562 (3,34); λ_{min} 235 (4,31), 285 (3,96), 387 (2,60). – IR. (CHCl_3): 3460 (Indol N–H), 1735 (Ester-CO), 1670 + 1655 (Chinon-CO). – NMR. (d_6 -DMSO): 2,21 (s, 3H, CH_3 -C(2')); 3,47 (s, 3H, OCH₃); 6,98 (s, 2H, H–C(5) und H–C(6)); 6,83–7,32 (m, 4H, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6') und H–C(7')); 11,49 (s, 1H, Indol-NH). – MS.: 295 (M^+), 297 ($M^+ + 2$). $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ (295,28) Ber. C 69,14 H 4,44 N 4,74% Gef. C 68,80/68,99 H 4,29/4,76 N 4,43/4,89%

20b und 21b mit äquimolaren Mengen MCB. – Lösung von 20 g (0,12 mol) MCB in 100 ml Benzol zuerst mit derjenigen von 15,79 g (0,12 mol) **19b** in 50 ml Benzol und darauf unter Rühren tropfenweise mit 2 ml Eisessig versetzt. Nach 30 Min. violette Lösung i. RV. eingedampft und Säurereste bei 0,001 Torr entfernt. Durch direkte Kristallisation aus Äther 21,8 g **20b**, das durch Spuren von beigemengtem **21b** hellbläulich gefärbt war. Mutterlauge an 800 g SiO_2 ($47 \times 5,8$ cm) mit Benzol/Essigester 4:1 chromatographiert: Zwei rasch wandernde farblose Zonen mit wenig Material (nicht identifiziert), darauf die farblose Zone **20b** (3 g) und die blaue Zone **21b** (5 g). Ausbeute an **20b** 24,8 g (69%), Smp. 136,7–137,8°.

21b: blaue Kristalle aus Benzol (14%), Smp. 210°.

20b. – UV. (Methanol): 234 (4,29), 281 (3,91), 293 (3,89), 315 (3,68), 360 (3,30); λ_{min} 262,5 (3,76), 290 (3,89), 305 (3,70), 333 (3,49). – IR. (CHCl_3): 3500 (freies OH), 3300 (cheliertes OH), 3460 (Indol N–H), 1665 (Ester-CO). – NMR. (d_6 -Aceton): 2,28 (s, 3H, CH_3 -C(2')); 3,25 (s, 3H, OCH₃); 6,98 (AB-System, $J = 10$, 2H, H–C(4) und H–C(5)); 6,80–7,33 (m, 4H, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6') und H–C(7')); 6,60 und 9,43 (2s, 2H, HO–C(3) und HO–C(6)); 9,85 (s, 1H, Indol-NH). – MS.: 297 (M^+), 265 ($M^+ - \text{CH}_3\text{OH}$), 250 ($M^+ - \text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3$), 237, 220, 208, 180, 154, 132,5, 118,5, 90.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (297,30) Ber. C 68,67 H 5,08 N 4,71% Gef. C 68,68 H 5,08 N 4,79%

18. Methyläther 22a und 22b. – 22a. – 0,808 g (2,87 mmol) **21a** in 20 ml Aceton mit einer Lösung von 1,696 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 8 ml H_2O reduziert und darauf mit 12 ml 30proz. KOH-Lösung und 8 ml Dimethylsulfat wie üblich methyliert und aufgearbeitet. Farblose Kristalle aus CHCl_3 ; im UV.-Licht blaue Fluoreszenz; Smp. 162,7–164,5° (unscharf). Ausbeute 0,620 g. – UV. (Äthanol): 227 (4,49), ~ 279 (3,97), 286 (3,97), 296 (3,97), 312 (3,91); λ_{min} 257,5 (3,75), 292 (3,96), 303 (3,91). – IR. (CHCl_3): 3470 (Indol N–H), 2841 (OCH₃), 1728 (Ester-CO). – NMR. (d_6 -Aceton): 3,48 (s, 3H, OCH₃); 3,66 und 3,80 (2s, 6H, 2OCH₃); 7,04 (s, 2H, H–C(4) und H–C(5)); 7,07 (s, 1H, H–C(2')); 6,95–7,45 (m, 4H, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6') und H–C(7')); 10,25 (s, 1H, Indol-NH). – MS.: 311 (M^+), 280 ($M^+ - \text{OCH}_3$), 252 ($M^+ - \text{COOCH}_3$), 296 ($M^+ - \text{CH}_3$), 264, 250, 222, 206, 177, 155, 102.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (311,32) Ber. C 69,44 H 5,50 N 4,50% Gef. C 69,88/69,17 H 5,77/5,72 N 4,47%

22b aus 21b wie bei 22a. – Aus Äther Kristalle, Smp. 172–173° (65%).

Aus 20b: 20 g (67,27 mmol) **20b** in 50 ml Aceton zuerst mit einer Lösung von 2 g Natrium-dithionit in 10 ml H₂O und darauf mit 150 ml 30proz. KOH-Lösung versetzt; anschliessend mit 80 g Dimethylsulfat (0,634 mol) methyliert. Nach Beendigung des Zutropfens Zugabe von 20 ml 2N NaOH und Erhitzen während 30 Min. im siedenden Wasserbad. Nach Erkalten farblosere Festkörper abgenußt, mit je 150 ml 2N NaOH und H₂O gewaschen und getrocknet. Umkristallisation aus Äther gab 20 g **22b**, Smp. 172,9–173,3° (91%). – UV. (Äthanol): 222 (4,58), 280 (4,04), 288 (4,03); λ_{\min} 251 (3,80), 285 (4,03). – IR. (CHCl₃): 3460 (Indol N–H), 1730 (Ester-CO). – NMR. (d₆-Aceton): 2,20 (s, 3H, CH₃-C(2')); 3,30 (s, 3H, OCH₃); 3,58 und 3,76 (2s, 6H, 2OCH₃); 7,00 (s, 2H, H-C(4) und H-C(5)); 6,75–7,30 (m, 4H, H-C(4'), H-C(5'), H-C(6') und H-C(7')); 9,83 (s, 1H, Indol-NH). – MS.: 325 (M⁺), 310 (2%, M⁺ – CH₃), 294 (M⁺ – OCH₃), 251 (8%, Abspaltung von COOCH₃ aus 310), 236 (6,5%, Abspaltung von Methyl aus 251), 278 (25,5%, Abspaltung von Methan aus 294), 279 (5,5%, Abspaltung von Methyl aus 294), 264 (13%, Abspaltung von Methyl aus 279).

C₁₉H₁₉NO₄ (325,35) Ber. C 70,14 H 5,89 N 4,31% Gef. C 70,26 H 5,87 N 4,13%

19. **Carbonsäuren 22c und 22d.** – **22c.** – Aus 2,011 g (6,45 mmol) **22a**, 300 ml Methanol, 400 ml 10proz. NaOH-Lösung wie bei 8. Aus Äther 1,516 g (79%) farblose Kristalle, Smp. 187,1–187,4°. – UV. (Methanol): 222 (4,63), 273 (4,17), 281 (4,17), 290 (4,14); λ_{\min} 250 (3,98), 278 (4,17), 288 (4,13). – IR. (CHCl₃): 3470 (Indol N–H), 3400 (OH von –COOH), 1705 (CO). – NMR. (d₆-Aceton): 3,62 und 3,78 (2s, 6H, 2OCH₃); 6,98 (s, 2H, H-C(4) und H-C(5)); 7,00 (s, 1H, H-C(2')); 6,84–7,42 (m, 4H, H-C(4'), H-C(5'), H-C(6') und H-C(7')); 10,24 (s, 1H, Indol-NH). – MS.: 297 (M⁺), 279, 265, 250, 206, 139.

C₁₇H₁₅NO₄ (297,30) Ber. C 68,67 H 5,08 N 4,71% Gef. C 68,84 H 5,20 N 4,73%

22d. – Aus **22b** wie oben, Smp. ~ 170° (Zers.) aus Äther. – UV. (Äthanol): 230 (4,44), 289 (3,90), 296 (3,90); λ_{\min} 257 (3,55), 293 (3,90). – IR. (CHCl₃): 3460 (Indol N–H), 3400 (OH von –COOH), 1710 (C=O). – NMR. (d₆-Aceton): 2,18 (s, 3H, H₃C-C(2')); 3,56 und 3,76 (2s, je 3H, 2OCH₃); 6,99 (s, 2H, H-C(4) und H-C(5)); 6,75–7,28 (m, 4H, H-C(4'), H-C(5'), H-C(6') und H-C(7')); 9,95 (s, 1H, Indol-NH). – MS.: 311 (M⁺), 294, 278, 266, 250, 236, 220, 180, 154.

C₁₈H₁₇NO₄ (311,32) Ber. C 69,44 H 5,50 N 4,50% Gef. C 69,71 H 5,60 N 4,28%

20. **Naphtho-indolone 23.** – **23a** aus **22c** mit SOCl₂. – 0,076 g (0,25 mmol) **22c** mit 0,148 g SOCl₂ versetzt; sofortiger Farbumschlag nach Rot; Thionylchlorid abgedampft; Rückstand in Xylol gelöst, filtriert und Filtrat eingedampft. Rückstand an SiO₂ (15 × 2,3 cm) mit CHCl₃/Äther 4:1 chromatographiert. Aus rötlicher Zone 0,05 g (73%) bräunliche Kristalle, Smp. ca. 260°.

23a aus **22c** mit PPS. – 0,028 g (0,094 mmol) **22c**, 0,08 g PPS, 60 Min. 75° (nach wenigen Minuten violett). Darauf mit eiskalter ges. NaCl-Lösung versetzt und 60 Min. gerührt. Extraktion mit Chloroform. Nach Waschen, Trocknen und Eindampfen 0,02 g (77%) **23a**, Smp. 260,3–262°.

23a. – UV. (CH₃OH): 217 (4,42), 230 (4,32), 259 (4,37) 275 (4,41), 410 (3,80); λ_{\min} 225 (4,31), 243 (4,22), 264 (4,33), 320 (2,88). – IR. (CHCl₃): 3450 (Indol-NH), 1685 (CO). – NMR. (d₆-DMSO): 3,76 und 3,88 (2s, 6H, 2OCH₃); 6,87 (AB-System, J=9, 2H, H-C(8) und H-C(9)); 7,08 (s, 1H, H-C(1)); 7,29 (q, J=7, J=2, 1H, H-C(3)); 7,19 (t, J=7, 1H, H-C(4)); 7,79 (q, J=7, J=2, 1H, H-C(5)); 11,88 (s, 1H, Indol-NH). – MS. (279 (M⁺), 264 (M⁺ – CH₃)).

C₁₇H₁₃NO₃ (279,28) Ber. C 73,11 H 4,69 N 5,02% Gef. C 72,99 H 4,65 N 4,75%

23b aus **22d** mit PPS. – 0,250 g (0,80 mmol) **22d**, 4 g PPS 60 Min. 80° etc.; aus CHCl₃ 0,176 g (75%) orange Kristalle, Smp. 260,8–262°.

23b aus **22b** mit PPS. – 5 g (15,36 mmol) **22b**, 50 g PPS 3–4 Std. 100–110° etc.; 4,1 g rotgelbe Kristalle (91%). **23b** ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln (ausser Pyridin, DMSO) schlecht löslich. Die Lösungen in CHCl₃ und Aceton fluoreszieren grüngelb. Auf DC. im UV₃₅₀ gelbe Fluoreszenz. Gute Löslichkeit in konz. Salz- und Schwefelsäure wegen Bildung von violetter Naphthindoleniumsalz **25.** – UV. (CH₃OH): 217 (4,41), ~ 228 (4,35), 262 (4,04), 291 (4,16), 353 (3,70), 462,5 (3,99); λ_{\min} 226 (4,35), 256 (4,00), 270 (3,80), 325 (3,52), 388 (3,13). – UV. (6N H₂SO₄): 207 (4,30), 265 (3,87), 306 (4,05), 358 (3,59), ca. 560 (3,61); λ_{\min} 255 (3,86), 280 (3,74), 431 (3,03). – UV. (CF₃COOH): 262 (4,26), 303 (4,35), 348 (3,98), 360 (3,93), ~ 405 (3,22), ca. 545 br. (3,97); λ_{\min} 275 (3,84), 326 (3,63), 355 (3,93), 383 (3,26), 465 (3,06). – IR. (KBr): 3190 (Indol N–H), 2838 (OCH₃), 1640, 1615 und 1592 (C=O, Aryl. und C=C). – NMR. (d₆-DMSO): 2,88 (s, 3H, CH₃-C(1));

3,82 und 3,88 (2s, 6H, 2OCH₃); 7,05 (AB-System, $J=9$, 2H, H-C(8) und H-C(9)); 7,64 (q , $J=7$, $J=2$, 1H, H-C(3)); 7,36 (t , $J=7$, 1H, H-C(4)); 7,81 (q , $J=7$, $J=2$, 1H, H-C(5)); 11,84 (s , 1H, Indol-NH). - NMR. (CF₃COOH): 3,25 (s , 3H, HC₃-C(1)); 4,12 und 4,33 (2s, je 3H, 2OCH₃); 7,34 (AB-System, $J=9$, 2H, H-C(8) und H-C(9)); 8,09 (q , $J=7$, $J=2$, 1H, H-C(3)); 7,78 (t , $J=7$, 1H, H-C(4)); 8,57 (q , $J=7$, $J=2$, 1H, H-C(5)). - Breitbandenkoppeltes ¹³C-NMR. (d₆-DMSO): 18,23 (CH₃-C(1)); 55,16 und 56,66 (2 sp³-C-Atome neben -OCH₃); 102,94-128,70 (10 sp²-Atome); 133,92 und 142,41 (C(1) und C(2a)); 148,82 und 156,20 (C(7) und C(10)); 182,69 (C(6)). - MS.: 293 (M^+), 278 (68%, M^+ - CH₃), 250 (67%, Abspaltung von CO aus 278).

C₁₈H₁₅NO₃ (293,13) Ber. C 73,70 H 5,15 N 4,78% Gef. C 73,40 H 4,97 N 4,57%

23c aus 22b. - 0,5 g (1,53 mmol) **22b**, 5g PPS, 7 Std. 90-100°; im DC. SiO₂ mit Benzol/Essigester 9:1 ausser der gelben Hauptzone mit Rf 0,04 (**23b**) noch eine rote Zone mit Rf 0,26. Trennung durch Säulenchromatographie an SiO₂ mit Benzol/Essigester 4:1. Aus der roten Zone 0,021 g **23c** (5%), rote Kristalle aus Methanol, Smp. 269°. - UV. (Äthanol): 216 (4,60), ~ 228 (4,54), 261 (4,25), 297 (4,31), 360 (3,87), 493 (4,01); λ_{\min} 255 (4,21), 270 (3,88), 332 (3,77), 400 (2,96). - IR. (KBr): 3270 (br., cheliertes OH und Indol N-H), 1620 (C=O). - NMR. (d₆-DMSO): 2,92 (s , 3H, CH₃-C(1)); 3,87 (s , 3H, OCH₃); 7,00 (AB-System, $J=9$, 2H, H-C(8) und H-C(9)); 7,74 (q , $J=7$, $J=2$, 1H, H-C(3)); 7,42 (t , $J=7$, 1H, H-C(4)); 7,96 (q , $J=7$, $J=2$, 1H, H-C(5)); 12,07 (s , 1H, Indol-NH); 14,15 (s , 1H, HO-C(7)). - MS.: 279 (M^+), 264 (100%, M^+ - CH₃).

C₁₇H₁₃NO₂ (279,28) Ber. C 73,11 H 4,69 N 5,02% Gef. C 72,88 H 4,59 N 4,77%

23d aus 20b. - 0,05 g (0,16 mmol) **20b**, 1 g PPS, 12 Std. 100-110°. Aufarbeitung und Trennung von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial an SiO₂ (15 × 3,8 cm) mit Benzol/Essigester 9:1; aus CHCl₃ 0,024 g (53,8%) rotviolette Kristalle, Smp. > 300°. - UV. (Äthanol): 214 (4,57), ~ 227 (4,49), 258 (4,22), 295 (4,23), 354 (3,88), 503 (3,95); λ_{\min} 254 (4,20), 270 (3,88), 322 (3,78), 402 (3,08). - IR. (KBr): 3270 br. (Indol N-H, freies und cheliertes OH), 1638 (C=O). - NMR. (d₆-DMSO): 3,05 (s , 3H, CH₃-C(1)); 6,88 (AB-System, $J=9$, 2H, H-C(8) und H-C(9)); 7,72 (q , $J=7$, $J=2$, 1H, H-C(3)); 7,40 (q , $J=7$, 1H, H-C(4)); 7,95 (q , $J=7$, $J=2$, 1H, H-C(5)); 9,52 und 14,15 (2s, je 1H, HO-C(7) und HO-C(10)); 11,98 (s , 1H, Indol-NH). - MS.: 265 (M^+), 250 (100%, M^+ - CH₃).

C₁₆H₁₁NO₃ (265,26) Ber. C 72,44 H 4,18 N 5,28% Gef. C 72,64 H 4,21 N 5,36%

23c und 23d aus 23b mit HBr. - 0,2 g (0,68 mmol) **23b**, 2,5 ml 48proz. HBr-Lösung, 2,5 ml Eisessig, 60 Min. Rückfluss, dann weitere 60 Min. bei RT. und in Eiswasser gegossen. Abnutschen und Waschen der Kristalle mit Wasser. Laut DC. SiO₂ (Chloroform/Äther 9:1) Gemisch von roter (Rf 0,50), oranger (Rf 0,24) und rotvioletter (Rf 0,21) Verbindung. Trennung an SiO₂ (18 × 4,5 cm) mit CHCl₃/Äther 9:1. Aus roter Zone 0,072 g (38%) rote Kristalle, Smp. 269,8-271,2° (Methanol): **23c**. Aus der orangen Zone 0,1 g **23b**. Aus rotvioletter Zone (aus CHCl₃) 10 mg (5%) rotviolette Kristalle, Smp. > 300°: **23d**.

Mit 0,5 g (1,71 mmol) **23b**, 9 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure, 9 ml Eisessig, 8 Std. 0,316 g (80%) **23d** erhalten.

21. N-Methyl-naphthindolon **33b**. Eine Suspension von 2 g (6,82 mmol) feingepulvertem **23b** in 50 ml Aceton unter Rühren mit 15 ml 2N NaOH-Lösung versetzt und darauf mit 7 ml Dimethylsulfat (73,8 mmol) tropfenweise versetzt. Ausgefallene gelborange Kristalle abgenutscht, mit Wasser gründlich gewaschen und i.V. getrocknet. Aus Chloroform 1,8 g (85,8%) **33b**, Smp. 229,7-230,3°. Auf DC. SiO₂ mit CHCl₃/Äther 9:1 gelbe Zone, Rf 0,29, mit oranger Fluoreszenz bei 350 nm. **33b** löst sich in organischen Lösungsmitteln gut und mit grügelber Fluoreszenz. - UV. (CH₃OH): 218 (4,51), 232 (4,44), 263 (4,15), 292 (4,27), 353 (3,79), 468 (4,11); λ_{\min} 227 (4,44), 257 (4,12), 271 (3,97), 322 (3,62), 390 (3,21); - UV. (CF₃COOH): 267,5 (4,25), 309 (4,60), 354 (4,12), ~ 367 (4,02), ~ 412 (3,38), ca. 561 br. (4,12); λ_{\min} 279 (3,88), 332,5 (3,83), 362,5 (4,04), 395 (3,42), 452 (3,21). - IR. (CHCl₃): 1640 (C=O). - NMR. (CDCl₃): 2,69 (s , 3H, CH₃-C(1)); 3,61 (s , 3H, H₃C-N); 3,78 und 3,91 (2s, je 3H, 2OCH₃); 6,87 (AB-System, $J=9$, 2H, H-C(8) und H-C(9)); 7,20-7,29 (m , 2H, H-C(3) und H-C(4)); 7,95 (q , $J=8$, $J=3$, 1H, H-C(5)). - NMR. (CF₃COOH): 3,26 (s , 3H); 4,08 (s , 6H); 4,26 (s , 3H); 7,33 (AB-System, $J=9$, 2H); 7,80 (t , $J=8$, $J=7$, 1H); 8,11 (d , $J=8$, 1H); 8,63 (d , $J=7$, 1H). - Breitbandenkoppeltes ¹³C-NMR. (CDCl₃): 15,53 (H₃C-C(1)); 30,63 (H₃C-N); 55,22 und 57,19 (2H₃C-O); 104,40-131,65 (10 aromatische C-Atome); 135,93 und 148,63 (C(1) und C(2a)); 149,10 und 157,03 (C(7) und C(10)); 184,27 (C(6)). - MS.: 307 (M^+), 292 (49%, M^+ - CH₃), 264 (Abspaltung von CO aus 292), 249 (Abspaltung von CH₃ aus 264).

C₁₉H₁₇NO₃ (307,33) Ber. C 74,25 H 5,58 N 4,56% Gef. C 74,14 H 5,59 N 4,87%

22. *Methylierung und Entmethylierung von 23b mit CH₃J zu 34a, 23c, 33b.* – 0,15 g (0,51 mmol) **23b**, 3 ml CH₃I im evakuierten Pyrexrohr 45 Min. auf 140° erhitzt. Nach Eindampfen rotgelber, kristalliner Rückstand an SiO₂ (17 × 4,5 cm) mit Benzol/Essigester 9:1 chromatographiert. Zuerst gelbrote Zone A, darunter rotgelbe Zone B, rote Zone C und (unten) rote Hauptzone D. Aus D 0,05 g (31,8%) **34a**; aus C, B und A **23c** bzw. **33b** bzw. **23b**. Rf-Werte (DC., SiO₂ mit Benzol/Essigester 9:1): A: 0,06; B: 0,12; C: 0,31; D: 0,58.

Wurden 0,05 g **33b** mit 2 ml CH₃I im evakuierten Bombenrohr 45 Min. auf 140° erhitzt, so zeigte das DC. eine rotgelbe Zone mit Rf 0,12 (**33b**) und eine rote Hauptzone mit Rf 0,58 (**34a**). Chromatographie an SiO₂ (13 × 2 cm) mit Benzol/Essigester 9:1 lieferte aus der roten Zone 0,026 g (54%) rötliche Kristalle, Smp. 267,9–269°.

20 mg **23b** bei 220–240° (Luftbad) und 0,005 Torr. im Kugelrohr sublimiert. Das Sublimat enthält **23b**, **23c**, **33b** und **34a**. Trennung wie oben. **34a** in 25proz. Ausbeute in roten Kristallen isoliert.

Analog aus 20 mg **33b** bei 210–220°/0,005 Torr im rötlichen Sublimat neben gelblichem **33b** noch 8 mg **34a**. **34a** löst sich in organischen Lösungsmitteln sehr schlecht, in Säuren dagegen sehr gut.

34a. – UV. (Äthanol): 217 (4,39), ~ 232 (4,32), 265 (4,11), 298 (4,18), 358 (3,74), 498 (3,91); λ_{\min} 227 (4,32), 257 (4,06), 275 (3,83), 333 (3,63), 400 (2,84). – IR. (KBr): 3400 (br. cheliertes OH), 1632, 1620, 1610, 1580 (C=O, C=C, Aryl.). – NMR. (CF₃COOH): 3,23 (s, 3H, CH₃-C(1)); 4,08 (s, 6H, NCH₃ und OCH₃); 7,24 (AB-System, J=9, 2H, H-C(8) und H-C(9)); 8,05 (q, J=8, J=2, 1H, H-C(3)); 7,75 (t, J=8, 1H, H-C(4)); 8,53 (q, J=8, J=2, 1H, H-C(5)). – MS.: 293 (M⁺), 278 (M⁺ - 15).

C₁₈H₁₅NO₃ (293,13) Ber. C 73,70 H 5,15 N 4,78% Gef. C 73,99 H 5,11 N 5,02/4,33%

23. *N-Acetylverbindung 33a.* – Aus 0,2 g **23b**, 4 ml Pyridin, 2 ml Essigsäureanhydrid, 40 Std. 50°, N₂, nach üblicher Aufarbeitung und Säulenchromatographie an SiO₂ 0,17 g (74,5%) gelbliche Kristalle in Form von feinen Nadelchen aus Essigester, Smp. 182–184° (Zers.); Rf 0,30 (Benzol/Essigester 3:2). – UV. (Methanol): 224 (4,44), 250 (4,16), 290 (3,90), 335 (3,82), 435 (3,87); λ_{\min} 237 (4,08), 277 (3,80), 317 (3,74), 375 (3,30). – IR. (CHCl₃): 1710 (NCOCH₃), 1650 (C=O), 1610 + 1590 (Aryl. und C=C). – NMR. (CDCl₃): 2,82 und 2,84 (2s, je 3H, H₃C-C(1) und H₃CCO); 3,90 und 3,98 (2s, je 3H, 2OCH₃); 7,08 (AB-System, J=9, 2H, H-C(8) und H-C(9)); 8,00 (d, J=8, 1H, H-C(3)); 7,43 (t, J=8, 1H, H-C(4)); 8,04 (d, J=8; 1H, H-C(5)). – MS.: 335 (M⁺), 293 (M⁺ - CH₂O, 27%), 278 (Abspaltung von Methyl aus 293), 250 (Abspaltung von CO aus 278), 235, 222, 190, 178, 163, 151.

C₂₀H₁₇NO₄ (335,34) Ber. C 71,63 H 5,11 N 4,18% Gef. C 71,69 H 5,28 N 3,96%

33a lässt sich durch kurzes Erhitzen (10 Min.) im Bombenrohr auf 185° in **23b** überführen, Ausbeute 68,9%.

24. *Arylierung von 23b zu 35.* 0,5 g *p*-Nitro-anilin (3,62 mmol) in 3 ml konz. Salzsäure/H₂O 1:1 bei 0–5° mit einer Lösung von 0,623 g NaNO₂ in 5 ml H₂O diazotiert. Gelbe Diazoniumlösung langsam unter Rühren und Kühlung zu 0,25 g (0,85 mmol) **23b** in 3 ml Pyridin zugetropft. Farbumschlag rot → braun. Nach 60 Min. mit 2N HCl versetzt und mit Chloroform extrahiert etc. DC. an SiO₂/UV.₂₅₄ mit Benzol/Essigester 9:1 zeigte folgende Zonen: a) gelb, Rf 0,04, b) rotgelb, Rf 0,07, c) gelbgrün, Rf 0,19, d) rotviolett, Rf 0,37, e) gelb, Rf 0,41, f) bräunlich, Rf 0,66, g) violett, Rf 0,70, an der Luft nach einiger Zeit grünlich, h) braun, Rf 0,88, an der Luft nach einiger Zeit gelb. Trennung durch Chromatographie an SiO₂ (30 × 4,5 cm) mit Benzol/Essigester 9:1. Die Zonen c), e), f) und g) wurden nicht näher untersucht. Zonen d) und h) gut getrennt; b) und a) durch Zerschneiden der Säule und Eluieren isoliert. Zone h) Smp. 264° (Zers.), aus Äther. – IR. (CHCl₃): 1610 cm⁻¹ (Arylgruppe), 1525 und 1360 cm⁻¹ (Nitrogruppe). – MS.: 321 (M⁺, C₁₇H₁₁N₃O₄, 100%); 291 (23%, M⁺ - NO), 275 (7%, M⁺ - NO₂). Zone d): ölig. – MS.: 200 (M⁺, C₁₁H₈N₂O₂, 100%), 170 (27%, M⁺ - NO), 154 (36%, M⁺ - NO₂). Es handelt sich um ein *p*-Nitrophenylpyridin (Zone d) sowie um ein Bis(*p*-nitrophenyl)pyridin (Zone h). Zone a) 0,05 g gelbliche Kristalle (**23b**, 20%). Zone b) (**35**) 0,14 g (40%), Smp. 295° (unscharf).

35. – UV. (Äthanol): 219 (4,58), 313 (4,38), ~ 358 (4,02), 473 (4,12); λ_{\min} 270 (4,04), 402 (3,50). – IR. (KBr): 3220 (Indol N-H), 1640 (C=O), 1598 (Aryl.), 1515 und 1345 (NO₂). – NMR. (CF₃COOH): 3,36 (s, 3H, H₃C-C(1)); 4,19 und 4,39 (2s, je 3H, 2OCH₃); 7,45 (AB-System, J=9, 2H, H-C(8) und

H–C(9)); 7,91 und 8,81 (*d*, je 1H, *J*=9, H–C(4) und H–C(5)); 8,04 (*d*, *J*=9, 2H, H–C(2') und H–C(6')); 8,57 (*d*, *J*=9, 2H, H–C(3') und H–C(5')). – MS.: 414 (*M*⁺, 85%), 384 (86%, *M*⁺ – NO), 369 (51,5%), 351 (39%), 339 (40%), 323 (21%), 293 (14%), 278 (10%), 264 (12,6%), 248 (11%), 192 (13%), 181 (37%), 169 (18%), 155 (18%), 126 (16%), 113 (15%), 81 (28%), 69 (60%).

C₂₄H₁₈N₂O₅ (414,40) Ber. C 69,56 H 4,38 N 6,76% Gef. C 69,30 H 4,04/4,05 N 6,74%

25. *Oxydative Dimerisation von 23b zu 37*. Zu einer auf 40–50° erwärmten Lösung von 80 mg **23b** in 4 ml Benzol 300 mg Ag₂O und 30 mg wasserfreies Kaliumcarbonat gegeben, Gemisch während 6 Std. gekocht. Durch *Celite* filtriert und Filtrat eingedampft. Chromatographie mit Benzol/Essigester 3:2 an SiO₂ (17 × 2 cm). Es wurden drei Zonen beobachtet, von denen die durch die Kolonne langsam wandernde gelbe Zone dem Dimeren entspricht. Umkristallisation aus Essigester, Smp. 236–238°, Ausbeute 78 mg (49%). Die rasch wandernde hellgelbe Zone wurde nicht weiter untersucht; die mittlere gelbrote Hauptzone war Ausgangsmaterial. – UV. (CH₃OH): λ_{max} 216 (4,83), ~ 260, 294 (4,52), ~ 322, 470 (4,44); λ_{min} 270 (4,21), 385 (3,60). – IR. (KBr): 3260 (Indol N–H), 1645 (C=O), 1615 und 1595 (Aryl). – NMR. (d₅-Pyridin): 2,91 und 3,12 (2*s*, je 3H, H₃C–C(1) und H₃C–C(1')); 3,70 und 3,79 (2*s*, je 3H, 2OCH₃); 4,00 (*s*, 6H, 2OCH₃); 7,18–8,46 (*m*, 9H, H–C(3), H–C(4), H–C(5), H–C(3'), H–C(4'), H–C(5'), H–C(8'), H–C(9') und H–C(9)); 13,12 (*s*, 1H, Indol-NH). – NMR. (CF₃COOH): 3,38 und 3,50 (2*s*, je 3H); 3,80, 4,24, 4,30 und 4,48 (4*s*, je 3H); 7,60 (*s*, 1H, H–C(9)); 7,56 (*AB*-System, *J*=9, 2H, H–C(8') und H–C(9')); 8,31 (*q*, *J*=7, *J*=2, 1H, H–C(3)); 7,80–8,10 (*m*, 3H, H–C(4), H–C(3') und H–C(4')); 8,86 (*q*, *J*=7, *J*=2, 2H, H–C(5,5')). – MS.: 584 (*M*⁺, C₃₆H₂₈N₂O₆, 100%), 569 (71%, *M*⁺ – CH₃), 541 (12%, Abspaltung von CO aus 569).

C₃₆H₂₈N₂O₆ (584,60) Ber. C 73,96 H 4,83 N 4,79% Gef. C 73,69 H 4,90 N 4,37/4,88%

26. *Substitutionsprodukte 33c, 33g, 33d, 33h, 33e, 33f*. – **33c**. – 20 mg (0,068 mmol) **23b** in 2 ml CHCl₃ unter Rühren bei 0° mit 11 mg Brom (0,068 mmol) in 1 ml CHCl₃ tropfenweise versetzt; Farbumschlag gelb → rot. Nach 10 Min. Zugabe von 2 ml H₂O, das etwas NaHSO₃ enthält; Chloroformphase abgetrennt usw. Rückstand mit Benzol/Essigester 5:1 an SiO₂ (15 × 2 cm) chromatographiert; Ausbeute 18 mg (72%). Umkristallisation aus Essigester; Smp. 247,2–249°. Rf-Wert: SiO₂ mit Benzol/Essigester 9:1, 0,11 (gelb). – UV. (CH₃OH): 213 (4,56), 225,5 (4,54), 259 (4,13), 287,5 (4,32), ~ 355 (3,45), 455 (4,03); λ_{min} 222 (4,54), 248 (4,08), 266 (4,06), 330 (3,62), 380 (3,25). – IR. (KBr): 3320 (Indol N–H), 1640 (C=O), 1610 (Aryl.), 720 (C–Br). – NMR. (d₆-DMSO): 2,85 (*s*, 3H, H₃C–C(1)); 3,80 und 3,95 (2*s*, je 3H, 2OCH₃); 7,48 (*s*, 1H, H–C(9)); 7,70 (*d*, *J*=7, 1H, H–C(3)); 7,41 (*q*, *J*=7, 1H, H–C(4)); 7,80 (*d*, *J*=7, 1H, H–C(5)); 11,98 (*s*, 1H, Indol-NH). – MS.: 371/373 (*M*⁺, C₁₈H₁₄BrNO₃), 356/358 (*M*⁺ – CH₃), 328/330 (Abspaltung von CO aus 356/358), der Pik 149 entspricht dem Verlust eines Brom-Atoms aus 328/330, 134 (Abspaltung von Methyl aus 149), 106 (Abspaltung von CO aus 134).

C₁₈H₁₄BrNO₃ (372,22) Ber. C 58,06 H 3,76 N 3,76% Gef. C 57,78 H 3,50 N 3,81%

33g. – 30 mg **33b** analog zu **33c** mit 20 mg Br₂ umgesetzt (60 Min. bei 0°). DC. (SiO₂ mit Benzol/Essigester 3:1) zeigte eine gelbe Hauptzone A, Rf 0,51 (**33g**), und eine orange Zone B, Rf 0,19 (**33b**). Ausbeute 22 mg **33g** (59%), Smp. 214–215° (aus Essigester). – UV. (Äthanol): 209 (4,60), 221 (4,60), 253 (4,16), 282 (4,40), ~ 350 (3,59), 452 (4,18); λ_{min} 215 (4,59), 247 (4,14), 260 (4,10), 377 (3,36). – IR. (KBr): 1640 (C=O), 1625 und 1612 (Aryl.), 740 (C–Br). – NMR. (CF₃COOD): 3,35 (*s*, 3H, H₃C–C(1)); 4,20 (*s*, 6H, NCH₃ und OCH₃); 4,31 (*s*, 3H, OCH₃); 7,63 (*s*, 1H, H–C(9)); 8,24 (*d*, *J*=8, 1H, H–C(3)); 7,91 (*q*, *J*=8, 1H, H–C(4)); 8,57 (*d*, *J*=8, 1H, H–C(5)). – MS.: 385/387 (*M*⁺), Dubletts bei *m/e* 370/372 (*M*⁺ – CH₃) und 342/344 (Abspaltung von CO aus 370/372).

C₁₉H₁₆BrNO₃ (386,25) Ber. C 59,08 H 4,18 N 3,63% Gef. C 58,57 H 4,38 N 3,80%

33d mit HNO₂. 1 g **23b**, gelöst in 3 ml konz. HCl + 3 ml H₂O, mit 0,8 g NaNO₂ in 40 ml H₂O unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise versetzt. Darauf noch 30 Min. weiter gerührt, dann mit Eiswasser versetzt und die ausgefallene Nitroverbindung abgenutscht, mit viel Wasser gewaschen und bei 90°/0,001 Torr 12 Std. getrocknet. Ausbeute 0,958 g (82%). Aus Äthanol 0,785 g feine gelbe Kristalle (68%), Smp. ca. 300° (Zers.).

33d mit 8proz. wässriger HNO₃. – 20 mg **23b** aufgeschlämmt in 0,5 ml H₂O, dann bei 0° mit 2 ml 8proz. wässriger HNO₃ versetzt. Danach während 12 Std. bei RT. gerührt, anschliessend in Eiswasser gegossen, Nitroverbindung abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen usw. Nach Chromatographie an SiO₂ (20 × 2 cm) mit CHCl₃/Äther und Umkristallisation aus siedendem Äthanol, Ausbeute 16 mg **33d** (69%). – UV. (Äthanol): 210 (4,81), 227 (4,05), ~ 250 (3,82), 283 (3,65), 337

(3,33), \sim 373 (3,36), 454 (3,86); λ_{\min} 219 (4,04), 267,5 (3,56), 313 (3,16), 350 (3,30). – IR. (KBr): 3230 (Indol N–H), 1645 (C=O), 1610 und 1588 (Aryl.), 1515 und 1325 (NO₂). – NMR. (CF₃COOH): 3,40 (*s*, 3H, H₃C–C(1)); 4,29 und 4,30 (2*s*, je 3H, 2OCH₃); 8,00 (*s*, 1H, H–C(9)); 8,30 (*d*, *J*=7, 1H, H–C(3)); 7,95 (*q*, *J*=7, *J*=8, 1H, H–C(4)); 8,79 (*d*, *J*=8, 1H, H–C(5)). – MS.: 338 (*M*⁺, 72%), 308 (100%, *M*⁺–NO), 293 (19,5%, Abspaltung von Methyl aus 308) oder 292 (*M*⁺–NO₂), 278 (26%, Abspaltung von Methyl aus 293), 263 (20%, Abspaltung von Methyl aus 278), 235 (31%, Abspaltung von CO aus 263).

C₁₈H₁₄N₂O₅ (338,31) Ber. C 63,90 H 4,17 N 8,28% Gef. C 63,64 H 4,27 N 8,16%

33h mit HNO₂. – Aus 30 mg **33b** analog zu **33d**: 28 mg gelbliche Nadeln, Smp. 256,8–257,5° (82%) aus Essigester. Rf (SiO₂, Benzol/Essigester 5:1): 0,26, gelb, im UV.–Licht grünliche Fluoreszenz.

33h mit 10proz. wässr. HNO₃. – Aus 20 mg **33b** analog zu **33d** 15 mg **33h** (65%). – IR. (KBr): 1649 (C=O), 1630, 1619 und 1589 (C=C und Aryl.), 1518 und 1340 (konj. Nitrogruppe –NO₂). – NMR. (CF₃COOH): 3,38 (*s*, 3H, H₃C–C(1)); 4,24, 4,28 und 4,36 (3*s*, je 3H, NCH₃ und 2 OCH₃); 7,97 (*s*, 1H, H–C(9)); 8,32 (*d*, *J*=7, 1H, H–C(3)); 7,97 (*q*, *J*=8, *J*=7, 1H, H–C(4)); 8,80 (*d*, *J*=8, 1H H–C(5)). – MS.: 352 (*M*⁺), 322 (*M*⁺–NO). – UV. (Äthanol): 209 (4,35), 227 (4,35), 246 (4,14), 281 (3,95), 337 (3,68), \sim 375 (3,68), 457,5 (4,17); λ_{\min} 216 (4,32), 265 (3,88), 310 (3,48), 352 (3,64).

C₁₉H₁₆N₂O₅ (352,33) Ber. C 64,77 H 4,58 N 7,95% Gef. C 65,05 H 4,67 N 7,88%

33e. – 0,1 g **33d** gelöst in 10 ml Methanol, mit wenig einer ges. Natriumdithionitlösung versetzt, 60 Min. gekocht. Darauf etwas eingedampft, mit 5 ml H₂O verdünnt und mit Chloroform extrahiert usw. Rückstand mit Benzol/Essigester 3:2 an SiO₂ chromatographiert. Es wurden 3 Zonen beobachtet, die rote Zone (Hauptmenge) ist das gesuchte Amin **33e**. Kristallisation aus Methanol gab 0,064 g (70%); Smp. 263–265°. Katalytische Hydrierung (5proz. Pd/C) an 0,1 g **33d** in 10 ml Äthanol bei RT. gab 0,052 g (57%). – UV. (Äthanol): 226 (4,48), \sim 275 (4,22), 297 (4,37), \sim 367 (3,60), 500 (3,89); λ_{\min} 260 (4,12), 405 (3,06). – IR. (KBr): 3482 und 3383 (prim. Amin –NH₂), 3270 (Indol N–H), 1640 (C=O), Aryl. – NMR. (d₆-DMSO): 2,82 (*s*, 3H, H₃C–C(1)); 3,70 und 3,86 (2*s*, je 3H, 2OCH₃); 6,80 (*s*, 1H, H–C(9)); 7,58 (*q*, *J*=7, *J*=1,5, 1H, H–C(3)); 7,32 (*q*, *J*=7, *J*=8, 1H, H–C(4)); 7,78 (*q*, *J*=8, *J*=1,5, 1H, H–C(5)); 5,08 (*s*, 2H, NH₂–C(8)); 11,50 (*s*, 1H, Indol-NH). – MS.: 308 (*M*⁺, 100%), 293 (48%, *M*⁺–CH₃), 264 (42%, Abspaltung von HCN aus 293), 249 (25%, Abspaltung von Methyl aus 264), 234 (10%, Abspaltung von Methyl aus 249).

C₁₈H₁₆N₂O₃ (308,32) Ber. C 70,11 H 5,23 N 9,09% Gef. C 69,77/70,04 H 5,10/5,04 N 8,88%

33f. 48 mg (0,15 mmol) **33e** mit 45 mg Ameisensäure (0,97 mmol) und danach mit ca. 50 mg Formalin versetzt, dann auf dem Wasserbad (50°) während 6–7 Std. erwärmt. Lösung mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und Rückstand in wenig H₂O gelöst, mit einigen Tropfen 2*N* NaOH versetzt und ausgeäthert, usw. Rückstand mit Benzol/Essigester 1:1 an SiO₂ (13 × 2 cm) chromatographiert. Es wurden 2 Zonen beobachtet, die gelbe (Hauptmenge) ist die gewünschte Dimethylamin-Verbindung **33f**; 40 mg gelbgrüne Kristalle (aus Äthanol); Smp. ca. 275° (unscharf). Rf (SiO₂, CHCl₃/Äther 4:1): 0,18, gelb, mit grünlicher Fluoreszenz. – NMR. (d₆-DMSO): 2,84 (*s*, 3H, CH₃–C(1)); 2,86 (*s*, 6H, (CH₃)₂N–C(8)); 3,70 und 3,95 (2*s*, je 3H, 2OCH₃); 6,92 (*s*, 1H, H–C(9)); 7,61 (*d*, *J*=6, 1H, H–C(3)); 7,34 (*q*, *J*=6, *J*=7, 1H, H–C(4)); 7,78 (*d*, *J*=7, 1H, H–C(5)); 11,64 (*s*, 1H, Indol-NH). – MS.: 336 (*M*⁺), 321 (*M*⁺–CH₃), 306 (Abspaltung von Methyl aus 321), 291 (Abspaltung von Methyl aus 306).

C₂₀H₂₀N₂O₃ (336,39) Ber. C 71,41 H 5,99 N 8,33% Gef. C 71,70 H 5,76 N 8,35%

27. Naphthoindolenium-Salze 25c und 25d. – **25c**. – Die Suspension von 0,060 g (0,20 mmol) **23b** in 2 ml wasserfreiem 1,2-Dichloräthan wurde mit 0,030 g (0,20 mmol) Trimethylxonium-tetrafluorborat versetzt. Nach 60 Min. violette Kristalle abgesaugt und mit 1,2-Dichloräthan gut gewaschen. Ausbeute 0,070 g (87%); Smp. > 260°. In Gegenwart von Feuchtigkeit entsteht wieder **23b**.

25d. – Aus **33b**, wie vorstehend. In nahezu quantitativer Ausbeute auch hier violette Kristalle isoliert, die sich aber schon bei NMR.-Aufnahmen in CF₃COOH wieder in das Ausgangsmaterial verwandelten.

25c. UV. (CH₃CN): 227 (4,30), 262 (4,27), \sim 282 (4,19), 305 (4,30), 347 (3,85), \sim 362 (3,79), 435 (3,60), 558 br. (3,80); λ_{\min} 245 (4,18), 275 (4,18), 330 (3,71), 388 (3,39), 479 (3,32). – UV. (CF₃COOH; qualitativ): 263, 305, 349, 361, 405, 550 br., λ_{\min} 275, 327,5, 356, 385, 447. – NMR.

(CF₃COOH): 2,94 (*s*, 3H, H₃C–C(1)); 3,95 und 4,22 (2*s*, je 3H, 2OCH₃); 4,58 (*s*, 3H, CH₃O=); 7,11 (*AB*-System, *J*=9, 2H, H–C(8) und H–C(9)); 7,93 (*d*, *J*=7, 1H, H–C(3)); 7,57 (*t*, *J*=7, 1H, H–C(4)); 8,21 (*d*, *J*=7, 1H, H–C(5)); 10,71 (*s*, 1H, Indol-NH).

28. *N*-Phenyl-naphthoindolon **29**. – Durch Erhitzen von α -Chloranthrachinon (**26**), Phenylglycin-kalium (**27**), Kupfer(I)chlorid und wasserfreiem Na-Acetat in Amylalkohol im Autoklaven auf 160–170° nach [32] wurde **29** in 52proz. Reinausbeute erhalten; gelbliche Kristalle, Smp. nach HV.-Sublimation 221° (Lit. 204–205°). Verbindungen **28** und **30** wurden bei dieser Reaktion als Nebenprodukte isoliert. Wird **28**, welches aus **26** und **27** durch Kochen in Amylalkohol unter Rückfluss in 36proz. Ausbeute in violetten Kristallen, Smp. 195° (Zers. Lit. 196–197°), erhalten werden kann, mit Essigsäureanhydrid auf 140–150° erhitzt, so entsteht **29** in 73proz. Ausbeute.

29. – UV. (CHCl₃): 246 (4,33), ~ 265 (4,25), 291 (4,39), 350 (3,44), 429 (4,10); λ_{\min} 270 (4,25), 305 (4,22), 342 (3,39), 364 (3,36). – UV. (CF₃COOH): 266 (4,32), 287 (4,39), 310 (3,91), *ca.* 362 (4,32), 407 (3,61), 506 (4,14), 533 (4,21); λ_{\min} 272,5 (4,18), 302 (3,88), 322,5 (3,84), ~ *ca.* 387 (3,63), 448 (3,48). – IR. (KBr): 1640 (Carbonyl), 1625, 1600 und 1590 (C=C und Aryl). – NMR. (CF₃COOH): 7,72 (*s*, 5H, *N*-Phenyl); 7,60–8,14 (*m*, 3H); 8,34 (*t*, *J*=7, 2H); 8,74 (*d*, *J*=8, 1H); 8,85 (*d*, *J*=8, 1H); 8,92 (*s*, 1H, H–C(1)?). – MS.: 295 (M⁺), 265, 239, 192, 164, 77.

C₂₁H₁₃NO (295,32) Ber. C 85,40 H 4,44 N 4,75% Gef. C 85,16 H 4,53 N 4,75%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. N. Tsaklidis*, Dissertation Universität Zürich 1976.
- [2] *A. Hofer*, Diplomarbeit Universität Zürich 1972.
- [3] *M. E. Peover*, *J. chem. Soc.* 1962, 4540; *K. M. C. Davis*, *P. R. Hammond* & *M. E. Peover*, *Trans. Farad. Soc.* 61, 1516 (1965).
- [4] *P. R. Hammond*, *J. chem. Soc.* 1964, 471.
- [5] *J. M. Bruce* in *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, 2. Ed. Vol. III, B, 37ff; Elsevier Comp. Amsterdam 1974.
- [6] a) *C. H. Eugster* & *P. Kuser*, *Chimia* 18, 358 (1964); b) *P. Kuser*, *E. F. Frauenfelder* & *C. H. Eugster*, *Helv.* 54, 969 (1971).
- [7] *S. E. Fumagalli* & *C. H. Eugster*, *Helv.* 54, 959 (1971).
- [8] *G. R. Allen* & *M. J. Weiss*, *J. org. Chemistry* 33, 198 (1968); *F. A. Trofimov*, *N. G. Tsyshkova*, *V. I. Nozdrich* & *A. N. Grinev*, *Chem. Abstr.* 75, 35567 (1971).
- [9] *W. Schäfer* & *H. Schlude*, *Tetrahedron Letters* 1968, 2161; *W. Schäfer*, *A. Aguado* & *U. Sezer*, *Angew. Chem.* 1971, 441, 442; *W. Schäfer* & *H. Schlude*, *Tetrahedron* 27, 4721 (1971); *W. Schäfer*, *I. Geyer* & *H. Schlude*, *ibid.* 28, 3811 (1972); *I. Oprean* & *W. Schäfer*, *Liebigs Ann. Chem.* 765, 1 (1972); Patente der BASF für Chinacridonsynthesen.
- [10] *W. Schäfer* & *H. Schlude*, *Tetrahedron Letters* 1967, 4307, 4313; *W. Schäfer* & *A. Aguado*, *Angew. Chem.* 1971, 441; *R. G. F. Giles*, *P. R. K. Mitchell*, *G. H. P. Roos* & *I. Baxter*, *J. chem. Soc. Perkin I*, 1973, 493.
- [11] *F. Fariña* & *J. Valderrama*, *Synthesis* 1971, 315.
- [12] a) *W. Trueb* & *C. H. Eugster*, *Helv.* 55, 969 (1972); b) *A. Bräm* & *C. H. Eugster*, *Helv.* 55, 974 (1972).
- [13] *F. M. Dean*, *P. G. Jones*, *R. B. Morton* & *P. Sidisunthorn*, *J. chem. Soc.* 1964, 411; *R. Clinging*, *F. M. Dean* & *L. E. Houghton*, *J. chem. Soc. Perkin I*, 1974, 66; *M. F. Ansell* & *G. C. Culling*, *ibid.* 1961, 2908; *M. F. Ansell*, *B. W. Nash* & *D. A. Wilson*, *ibid.* 1963, 3006; *M. F. Ansell*, *B. W. Nash*, *J. W. Lown*, *D. W. Turner* & *D. A. Wilson*, *ibid.* 1963, 3012, 3036; *M. F. Ansell* & *A. H. Clements*, *J. chem. Soc.* 1971, C, 269; *A. J. Birch* & *V. H. Powell*, *Tetrahedron Letters* 1970, 3467; *D. J. Pointer*, *J. B. Wilford* & *O. J. R. Hodder*, *J. chem. Soc.* 1971, B, 2009; *S. Oida*, *Y. Ohashi* & *E. Ohki*, *Chem. pharm. Bull.* 21, 528 (1973); *T. Harayama*, *M. Ohtani*, *M. Oki* & *Y. Inubushi*, *ibid.* 21, 25, 1061 (1973); *Chem. Commun.* 1974, 827.
- [14] a) *C. H. Eugster* & *P. Bosshard*, *Chimia* 15, 530 (1961); *ibidem*, *Helv.* 46, 815 (1963); b) *P. Bosshard*, *S. Fumagalli*, *R. Good*, *W. Trueb*, *W. v. Phillipsborn* & *C. H. Eugster*, *ibid.* 47, 769 (1964).
- [15] *L. A. Cort* & *P. A. B. Rodriguez*, *J. chem. Soc.* 1967, C, 949.
- [16] a) *C. H. Eugster* & *P. Bosshard*, *Chimia* 15, 528 (1961); *ibid.* 16, 45 (1962); *C. H. Eugster* & *R. Good*, *ibid.* 16, 343 (1962); b) *N. Baumann*, *S. Fumagalli*, *G. Weisgerber* & *C. H. Eugster*, *Helv.* 49, 1794 (1966).

- [17] a) *A. Bräm & C. H. Eugster*, *Helv.* 52, 165 (1969); b) *P. Kuser, M. Inderbitzin, J. Brauchli & C. H. Eugster*, *ibid.* 54, 980 (1971); c) *E. Schleusener & C. H. Eugster*, *ibid.* 55, 986 (1972)
- [18] *K. Wallenfels & G. Bachmann*, *Angew. Chem.* 1961, 142; *K. Wallenfels, D. Hofmann & R. Kern* *Tetrahedron* 21, 2231 (1965); *K. Wallenfels, G. Bachmann, D. Hofmann & R. Kern*, *ibid.* 21 2239 (1965).
- [19] *G. Weisgerber & C. H. Eugster*, *Helv.* 49, 1806 (1966); *K. R. Huffman, C. E. Kuhn & A. Zweig* *J. Amer. chem. Soc.* 92, 599 (1970).
- [20] *H. S. Wilgus & J. W. Gates*, *Canad. J. Chemistry* 45, 1975 (1967); *J. F. W. McOmie & J. M. Blatchly*, *Organic Reactions* 19, 199 (1972), Wiley, NY.
- [21] *W. Treibs*, *Naturwiss.* 52, 452 (1965).
- [22] *Shô Itô, H. Takeshita & T. Makino*, *Bull. chem. Soc. Japan* 44, 1982 (1971).
- [23] *P. J. Black & M. L. Heffernan*, *Austral. J. Chemistry* 18, 353 (1965).
- [24] *H. Gilman, E. W. Smith & L. C. Cheney*, *J. Amer. chem. Soc.* 57, 2095 (1935); *E. Bisagni & R. Royer*, *Bull. Soc. chim. France* 1962, 925; *R. Adams & R. E. Rindfus*, *J. Amer. chem. Soc.* 41, 648 (1919); *R. Stoermer & B. Kahlert*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 1633 (1902); *W. J. Hale*, *ibid.* 45, 1596 (1912); *A. L. Mndzhoyan & A. A. Aroyan*, *Chem. Abstr.* 58, 5606 (1963).
- [25] *F. Kaluza & G. Perold*, *Chem. Ber.* 88, 597 (1955); *R. M. Stoermer & B. Kahlert*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 1633 (1902); *A. P. Kuriakose & S. Sethna*, *J. Indian chem. Soc.* 43, 437 (1966); *L. A. Kazitsyna*, *Chem. Abstr.* 47, 10518 (1953); *K. Masuda, M. Numata & K. Ikawa*, *Chem. Abstr.* 73, 3784 (1970).
- [26] *M. W. Farrar & R. Levine*, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 4433 (1950); *Ng. P. Buu-Hoï, N. D. Xuong & N. V. Bac*, *J. chem. Soc.* 1964, 173.
- [27] *M. Bisagni, Ng. P. Buu-Hoï & R. Royer*, *J. chem. Soc.* 1955, 3688.
- [28] *F. Bell*, *J. chem. Soc.* 1928, 3247.
- [29] a) *G. Heyl*, *J. prakt. Chem.* [2] 59, 434 (1899); b) *L. Horner & D. W. Baston*, *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 910; c) *K. Rechner et al.*, *ibid.* 322, 135 (1902); d) *F. Ullmann & H. Bleier*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 4273 (1902); e) *G. Errera & G. La Spada*, *Gazz. chim. ital.* 35, 539 (1905); f) *C. F. Koelsch & R. N. Flesch*, *J. org. Chemistry* 20, 1270 (1955); g) *F. Ullmann & W. Denzler*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39, 4332 (1906); h) *L. Horner, K.-H. Teichmann, K.-H. Weber & E. Geyer*, *Chem. Ber.* 98, 1233 (1965); i) *L. F. Fieser*, *J. Amer. chem. Soc.* 51, 2471 (1929); k) *R. Quelet & É. Matarasso-Tchiroukhine*, *C. r. hebd. séances Acad. Sci.* 246, 1227 (1958); l) *M. Hanaoka, H. Sassa, Ch. Shimezawa & Y. Arata*, *Chem. pharm. Bull.* 23, 2478 (1975); m) *V. A. Pol, S. M. Wagh, V. P. Barve, A. B. Kulkarni*, *Indian J. Chemistry* 7, 557 (1969); *V. A. Pol & A. B. Kulkarni*, *ibid.* 9, 615 (1971), *ref. Chem. Abstr.* 71, 61046 (1969), 75, 118144 (1971).
- [30] *L. A. Cohen, J. W. Daly, H. Kny & B. Witkop*, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 2184 (1960); *J. A. Elvidge & R. G. Foster*, *J. chem. Soc.* 1964, 981; *P. J. Black & M. L. Heffernan*, *Austral. J. Chemistry* 18, 353 (1965); *S. P. Hiremath & R. S. Hosmane*, *Adv. heterocycl. Chemistry* (Ed. A. R. Katritzky & A. J. Boulton), vol. 15, pag. 277, Academic Press NY 1973.
- [31] *E. Widmer, J. W. Meyer, A. Walsler & E. Hardegger*, *Helv.* 48, 538 (1965).
- [32] *Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brünig* in *Höchst*, D. P. 270789 & 272613 v. 14.12.1912; *ref. Chem. Zentralblatt* 1914, I, 1235, 1536.
- [33] *E. P. Fokin, V. Ya. Denisov, A. L. Samorodov & L. N. Anishina*, *USSR.-Pat.* 380654 v. 15.5.1973; *ref. Chem. Abstr.* 79, 53177 (1973).
- [34] a) *D. H. Reid*, *Quart. Rev.* 19, 274 (1965); b) *H. Prinzbach & V. Freudenberger*, *Angew. Chemie* 1965, 346; c) *S. Hünig & E. Wolff*, *Chimia* 22, Suppl., 33, (1968); d) *S. Hünig & E. Wolff*, *Liebigs Ann. Chem.* 732, 7 (1970); e) *J. K. Elwood*, *J. org. Chemistry* 38, 2425 (1973); f) *D. H. Reid & R. G. Sutherland*, *J. chem. Soc.* 1963, 3295.
- [35] *H. Prinzbach, V. Freudenberger & K. Scheidegger*, *Helv.* 50, 1087 (1967).
- [36] *T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, Shô Itô & J. Murata*, *Topics in nonbenzenoid aromatic Chemistry*, Vol. I, John Wiley NY 1973.
- [37] *K. Brunner*, *Mh. Chem.* 34, 916 (1913).
- [38] *N. Rabjohn*, *Org. Synthesis*, Vol. IV, 548, John Wiley NY 1967.
- [39] *J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Charmans, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen & T. Walker*, *J. chem. Soc.* 1952, 1104.
- [40] *Nach Haslam & Quibell*, *zit. von H. B. Henbest, E. R. H. Jones & T. W. Owen*, *J. chem. Soc.* 1957, 4911.