

E. Akgün

Research Institute for Basic Science, P.O. Box 21 Gebze,
Kocaeli, Turkey

U. Pindur*

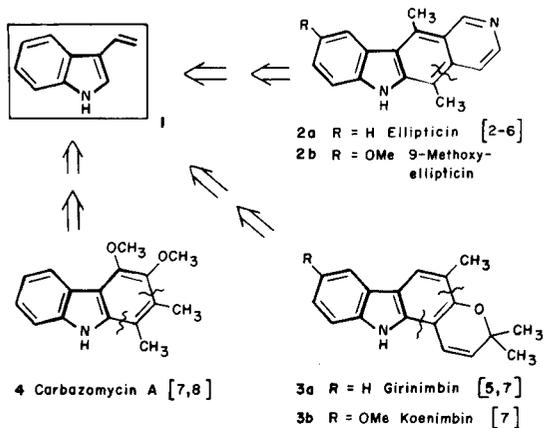
Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg, Am Hubland,
D-8700 Würzburg, West Germany
Eingegangen am 30 Oktober 1984

Selectively functionalized 3-vinylindoles are mostly stable compounds, which may serve as potent building blocks for anellation of the indole nucleus, in particular for synthesis of carbazole alkaloids and to obtain pharmacologically active compounds. This review describes from a great number of the permanent increasing literature of vinylheterocycles the chemical properties, the most important principles of the synthetic methods and the synthetic applications of 3-vinylindoles. Among the synthetic methods to obtain 3-vinylindoles the classical condensation, the Wittig-Horner/Wadsworth-Emmons-Olefinatation and the recently developed Pd-catalyzed vinylation should be considered as reliable standard methods. Depending on the special functionalization in the desired product some others methodologies are developed, so the thermolysis or the acid catalyzed *ipso*-cleavage of hetarylindolyethanes for deriving 1-hetaryl-1-indolyethenes.

J. Heterocyclic Chem., 22, 585 (1985).

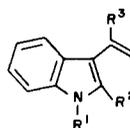
1. Einleitung.

Indole sind wichtige Synthesebausteine zur Gewinnung verschiedener Naturstoffe und pharmakologisch aktiver Verbindungen [1]. Aus dem großen Pool der Indol-Derivate können z.B. selektiv funktionalisierte 3-Vinylindole **1**, im Einklang mit der retrosynthetischen Analyse, zum Aufbau von Carbazolalkaloiden **2,3,4** und verwandten Verbindungen eingesetzt werden [2-8], deren pharmakologische Aktivitäten teilweise in der Humanmedizin nutzbar sind. Infolge des erheblichen synthetischen Potentials von **1**, welches noch nicht voll ausgeschöpft ist, sollen daher in diesem Übersichtsreferat die chemischen Eigenschaften, die Reaktivität und die synthetischen Anwendungen sowie in erster Linie an ausgewählten Beispielen die verschiedenen Darstellungsverfahren dieses Indol-Bausteines abgehandelt werden.

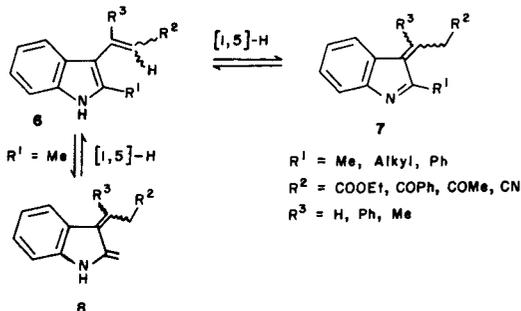


2. Chemische Eigenschaften, Reaktivität und synthetische Anwendung von 3-Vinylindolen.

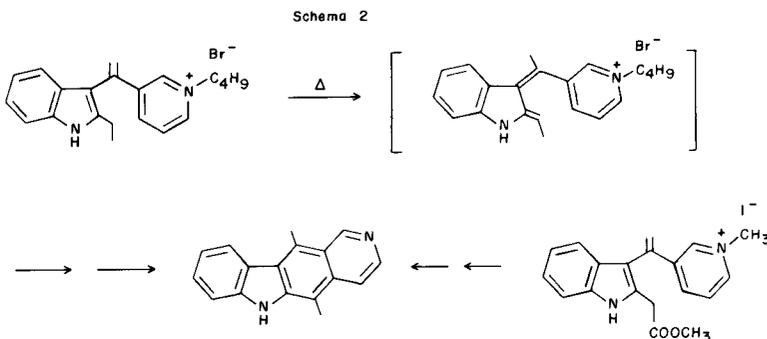
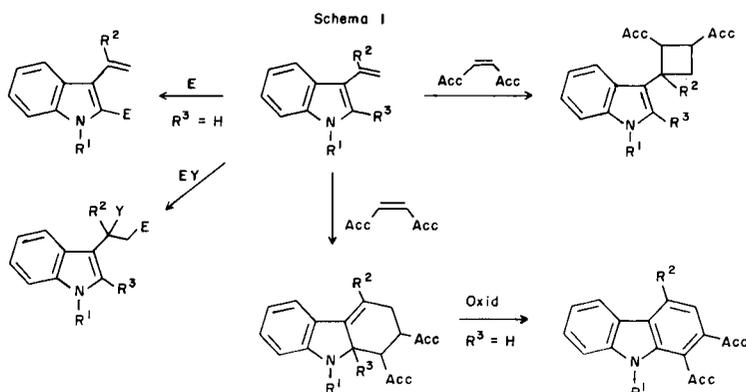
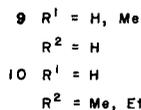
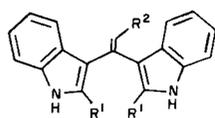
Die Stammverbindung **4a** stellt ein hochreaktives 'Super-Styrol' dar, welches erstmals von W. E. Noland [9] in drei Stufen rein dargestellt werden konnte. Die Polymerisationstendenz von **4a** ist stark ausgeprägt. Es gelingt jedoch durch Einführung geeigneter Substituenten, die sterische und elektronische Effekte entfalten, die Dimerisations- und Polymerisationsreaktivität zu vermindern. Die an der 2-Position (β -Stellung) der Vinylfunktion

**4a** $R^1, R^2, R^3 = H$ **5a** $R^1 = Ts, Ac, Me$ $R^2 = H, Me$ $R^3 = H, Me$ **5b** $R^1 = CH_2-Ph$ $R^2 = H$ $R^3 = H$

unsubstituierten 3-Vinylindole **5a** lassen sich z.B. mehrere Monate bei -60° und **5b** sogar bei RT ohne nennenswerte Zersetzung aufbewahren [10,11]. Höhere Stabilitäten werden erreicht, wenn an der 2-Position der Vineinheit Akzeptorgruppen eingeführt werden. An der N1-Stellung des Indol-Gerüsts unsubstituierte 3-Vinylindole **6** äquilibrieren in einem [1,5]-H-shift mit den Indolenin-Tautomeren **7** [12]. Verbindungen **6** und **7** stellen zueinander



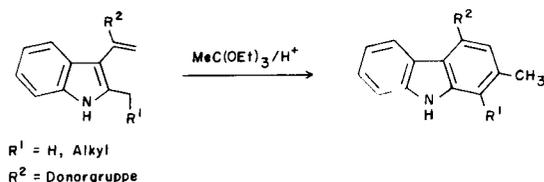
umgepolte Indol-Derivate dar. Befindet sich an der Indol-2-Position eine Alkylgruppe ($R^1 = \text{Alkyl}$), so kann in der Prototropie-Gleichgewichtsmischung auch ein Indol-2,3-chinodimethan **8** vorliegen. Dieses kann, auf anderem Wege erzeugt und selektiv funktionalisiert, zum Aufbau von Indolalkaloiden dienen [13]. Die experimentellen Ergebnisse lehren, daß Konstitution **6** im Gleichgewicht überwiegt, wenn an der Vinylgruppe (an C1 und/oder bevorzugt an C2) Elektronenakzeptoren lokalisiert sind [4,5,6,12,14]. Eine Akzeptorfunktion (R^2) an der 2-Stellung der Vineleinheit baut die Elektronenstruktur eines push pull Olefins auf. Dagegen stabilisieren Donorsubstituenten (R^3) an C1 in der Regel das Tautomere **7**, welches dann ebenfalls ein push pull Olefin darstellt. 1,1-Bisindolylethene **9** liegen trotz Donorsubstitution ($R^3 = \text{Indolyl}$) an C1 überwiegend in der Ethenstruktur **6** vor [15-17]. Bei **10** ($R^2 = \text{Me, Et}$) ist jedoch aus sterischen Gründen das Gleichgewicht zum Indolenin-Tautomeren **7** verlagert [16]. Aus diesen experimentellen Beobachtungen kann zweifelsfrei abgeleitet werden, daß elektronische und/oder sterische Effekte bei N1-unsubstituierten 3-Vinylindolen das Tautomerie-Gleichgewicht kontrollieren. Bei den N1-substituierten Verbindungen ist erwartungsgemäß in allen Fällen die Konstitution **6** ($R^1 = \text{H}$) fixiert.



Zur synthetischen Anwendung werden 3-Vinylindole entweder in situ erzeugt oder als Edukte direkt präparativ eingesetzt. Sie sind als vinyloge Enamine, integriert in ein heteroaromatisches System, zur elektrophilen Kernsubstitution ($R^3 = \text{H}$), zur elektrophilen Addition an der Vinylfunktion (Michael-Typ) und zur $[4 + 2] \pi$ und $[2 + 2] \pi$ -Cycloaddition befähigt[10,11,18,19,20] (Schema 1).

Zum Aufbau von Carbazol-Alkaloiden ist insbesondere die $[4 + 2] \pi$ -Cycloaddition mit normalem Elektronenbedarf und abschließendem Dehydrierungsschritt (Schema 1) und zur Gewinnung von anticancer-aktiven Pyridocarbazolen die Cyclisierung (Aufbau von Ring C) von quaternierten 1-(3-Indolyl)-1-(3-pyridyl)ethenen (Schema 2) von erheblichem synthetischen Interesse [2-6]. Bei diesen Verfahren stehen zwei Synthese-Strategien im Vordergrund, die thermisch induzierte electrocyclische Reaktion über ein Indolchinodimethan [4] als reaktives Intermediat und die base-katalysierte Esterenolat-Cyclisierung der entsprechenden 3-Vinylindole [6] (Schema 2). Eigene Arbeiten an selektiv substituierten 3-Vinylindolen zeigen, daß neben der $[4 + 2] \pi$ -Cycloadditionsmethode auch eine polare, mehrstufig ablaufende Cyclisierung mit $\alpha^1\text{-C}_2$ -Bausteinen (z.B. mit $\text{MeC}(\text{OEt})_3$) zur Gewinnung von funktionalisierten Carbazolen geeignet ist [17] (Schema 3). Von uns selektiv dargestellte 1,1-Bisindolylethene und verwandte Verbindungen lassen sich zu stabilen Cyanin-Farbstoffen protonieren [17] (Schema 4).

Schema 3



Schema 4

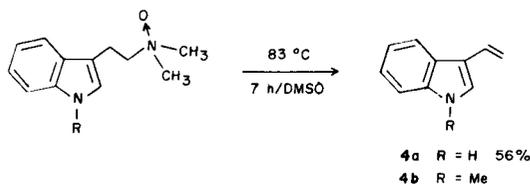


3. Darstellung von 3-Vinylindolen.

3-Vinylindole sind auf verschiedenen Wegen nach den allgemeinen Prinzipien zum Aufbau einer C-C-Doppelbindung zugänglich. In der Regel geht man von Indol bzw. 3-funktionalisierten Indolen aus und baut die Vinylfunktion meist in einem Syntheseschritt ein. Eine erfolgreiche Anwendung der Verfahren ist von der einzuführenden Funktionalität und vom Indol-Substrat selbst abhängig, so daß im Prinzip eine universell einsetzbare Herstellungsmethode nicht zur Verfügung steht. In den häufigsten Fällen bilden sich bei entsprechender Substitution in den Reaktandenpaaren vorwiegend die *trans* (bzw. *E*)-Stereoisomeren, jedoch läßt sich die Stereoselektivität beim Aufbau der Vineleinheit durch die spezifische Struktur der Reaktanden und durch die Reaktionsführung steuern. Im folgenden werden nun die bedeutendsten Syntheseprozesse zu verschiedenen 3-Vinylindolen aufgezeigt.

3.1. Cope-Eliminierung.

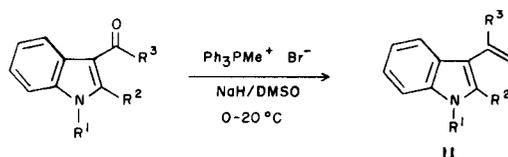
Die Stammverbindung **4a** und das 1-Methylderivat **4b** lassen sich durch thermisch induzierte 1,2-Eliminierung aus den *N,N*-Dimethyltryptamin-*N*-oxiden gewinnen [9,21]. Eine breitere präparative Anwendung dieser Methode wird allerdings durch die relativ aufwendige Darstellung der *N*-Oxide stark eingeschränkt.



3.2. Wittig- und Horner-/Wadsworth-Emmons-Olefinierung.

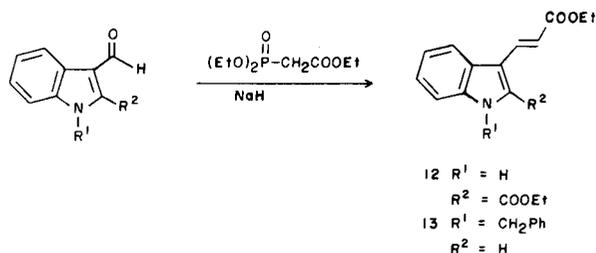
Eine weitaus allgemeinere anwendbare direkte Methode ist die Wittig- bzw. die Horner-/Wadsworth-Emmons-Olefinierung an 3-Acylindolen zur Gewinnung zahlreicher 3-Vinylindole. Diese Verfahren eignen sich insbesondere auch zur Darstellung säureempfindlicher, labiler Verbindungen. Nach Wittig lassen sich Indol-3-carbaldehyde

und 3-Acylindole mit Methyltriphenylphosphoniumbromid/NaH unter milden Bedingungen zu den 3-Vinylindolen **11** umsetzen [10,11]. Analog verläuft die Reaktion

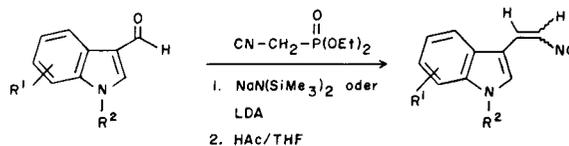


R^1	R^2	R^3	Ausbeute (%)
Me	H	H	67
Me	H	Me	49
Me	Me	H	67
Ts	H	H	60
Ac	H	H	8
CH ₂ Ph	H	H	83

von aromatischen und heteroaromatischen Aldehyden mit 1-*p*-Toluolsulfonyl-3-indolylmethyltriphenylphosphoniumiodid in hohen Ausbeuten zu (*E*)-3-(2-Aryl)vinylindolen [22]. Nach der Horner-/Wadsworth-Emmons-Methode führen Indol-3-carbaldehyde ebenso glatt mit Diethyl(ethoxycarbonylmethyl)phosphonat zu den Indolylacrylsäureestern **12** und **13** [23]. Dieses Verfahren wurde auch erfolgreich zum Aufbau von Carbazolen eingesetzt [24]. Während 3-Formylindole direkt mit den Phosphonaten reagieren, müssen 3-Acylindole durch *N*-Sulfonierung erst aktiviert werden [24]. Setzt man Diethyl(isocyanomethyl)phosphonat als Olefinierungsreagenz ein, so werden mit Indol-3-carbaldehyden antimikrobiell wirksame 2-(3-Indolyl)vinylisocyanide **14** [25] erhalten. Der Indol-3-carbaldehyd ($R^1, R^2 = \text{H}$) reagiert in



Gegenwart der Base LDA stereoselektiv zum *E*-Isomer (63%) [25].

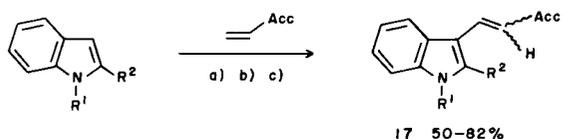
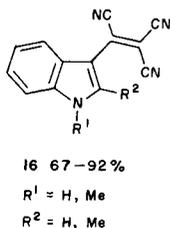
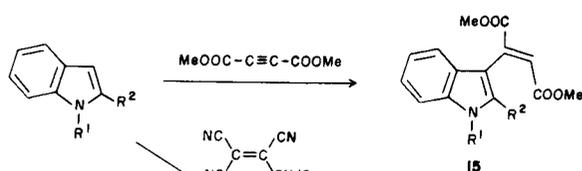


$R^1 = \text{H, 5-Br, 5-OMe, 2-Me}$	14 47-74%
$R^2 = \text{H, Me, Et, CH}_2\text{Ph, PO(OEt)}_2$	

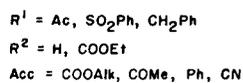
3.3. Direkte Vinylierung von 3-unsubstituierten Indolen.

Akzeptorsubstituierte 3-Vinylindole **15,16** lassen sich durch direkte Vinylierung an der 3-Stellung im Indolsub-

strat mit Acetylendicarbonsäureestern oder im Sinne einer Michael-Addition und HCN-Eliminierung mit Tetracyanoethylen erhalten [26]. Das 3-Vinylindol **15** ($R^1, R^2 = H$) reagiert allerdings mit einem Überschuß an Acetylendicarbonsäureester glatt über das [4 + 2] π -Cycloadditionsprodukt zum 1,2,3,4-Tetramethoxycarbonylcarbazol weiter [26,27]. Ein neueres direktes Vinylierungsverfahren an der Indol-3-Stellung stellt die Pd(II)-katalysierte Addition von Olefinen zu **17** dar [23,28,29,30]. Diese Methode der oxidativen Kupplung ist relativ mild und führt zu guten Ausbeuten (> 50%). 2,3-unsubstituierte Indole werden allerdings zweifach vinyliert und reagieren electrocyclic zu Carbazolen weiter [30]. Setzt man Olefine mit sterisch anspruchsvollen Substituenten ein, so erfolgen diese Reaktionen überwiegend stereoselektiv zum E-Produkt. Eine neuere Variante dieses Synthesepinzips stellt die sequenz "Pd(0)-oxidative Addition-Olefininsertion- β -Hydrideliminierung" an 3-Iodindolen dar, die ebenso regioselectiv zu 3-Vinylindolen führt [31] (Heck-Reaktion). Auf diesem Weg zugängliche selektiv funktionalisierte 4-Brom-3-cinylindole sind potentielle Vorstufen zu optisch aktiven Tryptophanen und Ergolinalkaloiden [31].



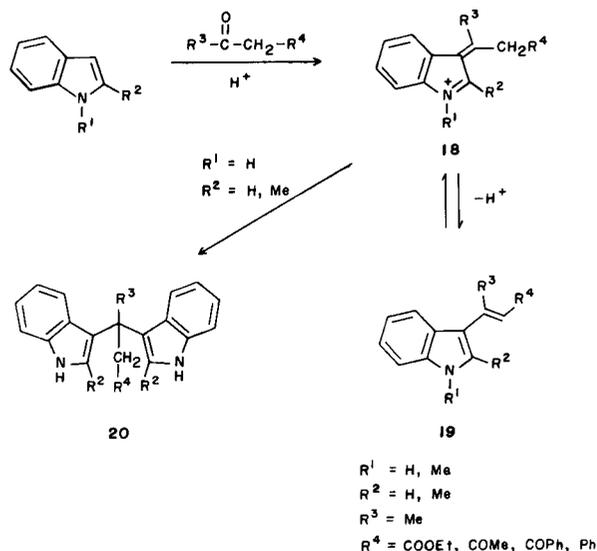
- a) $PdCl_2/Cu(Ac)_2$ [23]
 b) $Pd(Ac)_2/HAc$ [28, 29]
 c) $Pd(Ac)_2/Cu(Ac)_2$ [30]



3.4. Säurekatalysierte elektrophile Substitution von Indolen mit enolisierbaren Carbonylverbindungen.

Ein klassisches Verfahren zur Gewinnung von 3-Vinylindolen **19** stellt die protonenkatalysierte Umsetzung von 3-unsubstituierten Indolen mit acyclischen [12,19,32,33,34] und cyclischen [19,35] Ketonen dar. Damit diese Reaktionen vorwiegend auf der Stufe der 3-Vinylindole stehen

bleiben, ist die Auswahl der beiden Reaktanden begrenzt. Im allgemeinen führt nur der Einsatz glatt enolisierbarer Carbonylverbindungen zum Ziel. In einigen Fällen, wie z.B. bei der Reaktion mit cyclischen Ketonen (Cyclohexanon und Derivate), ist eine 2-Alkylfunktion am Indol oft günstig, um eine Folgereaktion zu den synthetisch wenig nützlichen Bis-indolyalkanen **20** zu unterdrücken [12,19,35]. Aceton und Phenylacetone (im Gegensatz zu Desoxybenzoin) sowie Acetophenon reagieren jedoch mit 2-Methylindol zu den Bisindolen **20** weiter [12]. Unter den Bedingungen der Indol/Keton-Kondensation können die im Gleichgewicht befindlichen Tautomeren Indolenin ($R^1 = H$, **18**: konjugierte Säure) und 3-Vinylindol auch dimerisieren und wie bei der Reaktion von Indolen mit Aceton ausgiebig behandelt, zu komplexen Folgeprodukten führen [19]. Die Differenzierung zwischen der 3-Vinylindol-, Bisalkylindol-Bildung und die Entstehung von Folgeprodukten sollte das Ergebnis der Kombination von elektronischen und sterischen Effekten sein, welche wahrscheinlich die Gleichgewichtseinstellung Indolenin \rightleftharpoons 3-Vinylindol und/oder die Reaktivität dieser beiden Verbindungen bestimmen [12].

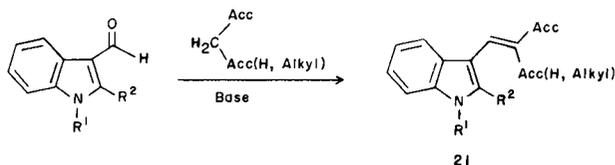


Eine weitere Variante dieses Verfahrens zur Synthese von 3-Vinylindolen ist die Kondensation von Indolen mit aliphatischen acyclischen und cyclischen β -Ketoaldehyden, die auch die Gewinnung von terpenoiden Indolen ermöglicht [36]. In diesem Zusammenhang konnte auch als β -Ketobutanal-Äquivalent das 1-Butin-3-on als Vinylierungsreagenz erfolgreich eingesetzt werden [36].

3.5. Knoevenagel-, Perkin-Reaktion, Aldoladdition.

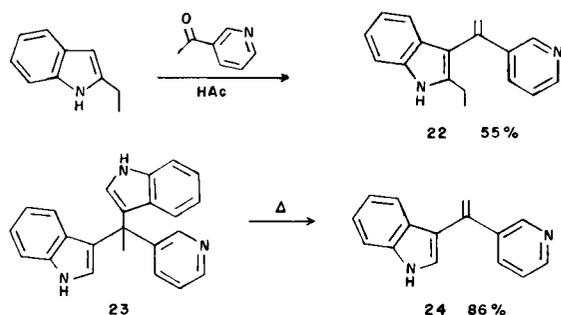
Obwohl die Aldehyd-Funktion an der 3-Stellung im Indol als vinyloges Formamid weniger reaktiv als andere aromatische Aldehyde ist, sind dennoch zahlreiche Umsetzungen mit CH-aciden Verbindungen in Gegenwart mil-

der Basen (Piperidin, Natriumacetat) zu **21** möglich. Aus dem großen synthetischen Anwendungspotential sollen hier nur einige Beispiele aufgeführt werden. So läßt sich Indol-3-carbaldehyd nach der Knoevenagel-Methode mit Phenylacetonitril, Cyanessigsäureethylester, Cyanacetamid, Diethylmalonat [14,37,38,39] und Acetessigsäureethylester [14] zu den funktionalisierten 3-Vinylindolen kondensieren. Die Perkin-Reaktion gelingt u.a. mit Bernsteinsäureanhydrid [40,41] und in einer Variante mit 4-Alkylpyridiniumhydrochloriden/ Ac_2O [22]. Zahlreiche 3-Indolylvinylketone sind aus Indol-3-carbaldehyd und Ketonen nach der Aldol- (bzw. Claisen-)Kondensation zugänglich [39,42]. Ebenso kondensieren Nitroalkane (z. B. Nitromethan in 66% Ausbeute) in der Regel glatt zu 3-Indolyl-nitro-ethenen [43].

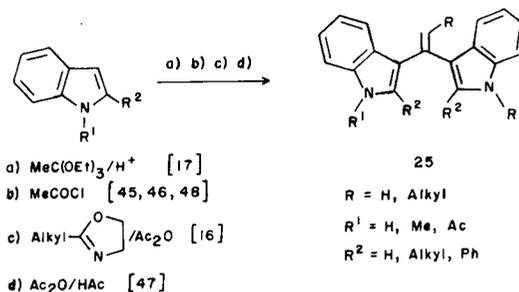


3.6. Gemischte Verfahren zu heteroarylsubstituierten 3-Vinylindolen.

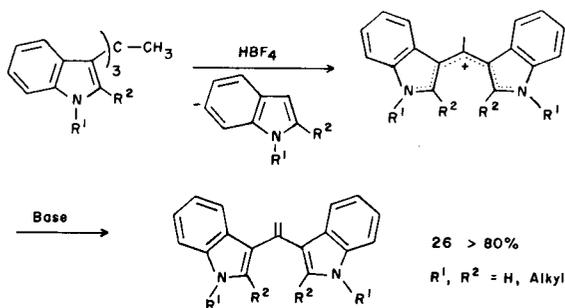
Zum Aufbau von 6*H*-Pyrido[4,3-*b*]carbazolen (z.B. Ellipticin, Olivacin und weitere Derivate) sind verschiedene Methoden zur Gewinnung von 1-(Indolyl)-1-(pyridyl)ethenen beschrieben [3,4,6,44]. Das Ethyl-Derivat **22** ist z.B. durch säurekatalysierte Kondensation von 2-Ethylindol mit 3-Acetylpyridin (s. 3.4, [44]) zugänglich und stellt eine Synthese-Vorstufe zum Ellipticin **2a** ($\text{R} = \text{H}$) dar. Durch Thermolyse des Triheteroarylethans **23** kann in guten Ausbeuten die Stammverbindung **24** erhalten werden [3], welche ebenfalls eine Vorstufe zur Gewinnung des Ellipticins darstellt [3]. Diese thermische Spaltung stellt ein allgemeiner gültiges Verfahren zur in situ-Erzeugung von heteroarylsubstituierten Indoleninen und 3-Vinylindolen dar. 3-Vinylindole vom Strukturtyp **22**, **24** und verwandte Verbindungen sind auch nach der Horner-/Wadsworth-Emmons-Methode erfolgreich dargestellt worden [24] (s. 3.2). Bisindolylethene **25,26** sind Bausteine zur Darstellung von Indolylcarbazolen ($\text{R}^2 = \text{Alkyl}$) oder von Indolfarbstoffen mit Cyaninchromophor [17]. Die 3-Vinylindole

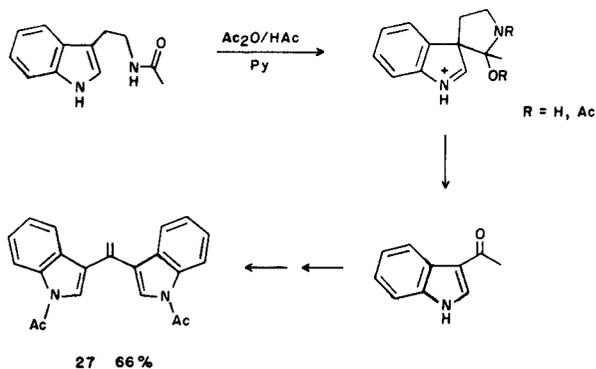


25 können in der Regel durch elektrophile Substitution an 3-unsubstituierten Indolen mit verschiedenen acylierenden Reagentien (Orthoessigsäuretriethylester/ H^+ [17], Acetylchlorid [45,46,48], 2-Alkyl-4,5-dihydrooxazol/ Ac_2O [16] und $\text{Ac}_2\text{O}/\text{HAc}$ [47]) gewonnen werden. Die Reaktionen werden in allen Fällen durch eine Acylierung an der Indol-3-Stellung eingeleitet. Beim Einsatz von *N*-unsubstituierten Indolen ($\text{R}^1 = \text{H}$) erfolgt in Gegenwart von Acetanhydrid auch die Bildung *N*-acylierter Bisindolylethene, während dagegen Orthoessigsäuretriethylester oder reines Acetylchlorid hoch regioselektiv reagieren. Systematische Studien in unserem Laboratorium haben gezeigt, daß die Bisindolylethene **25** dann in relativ hohen Ausbeuten erhalten werden, wenn Alkylgruppen an der 2-Position im Indolsubstrat vorhanden sind und/oder im Verlauf der Reaktion eine *N*-1-Acylierung erfolgt. In diesem Fall wird eine Folgereaktion zu Trisindolylethanen aus sterischen und elektronischen Gründen verlangsamt oder gar blockiert.

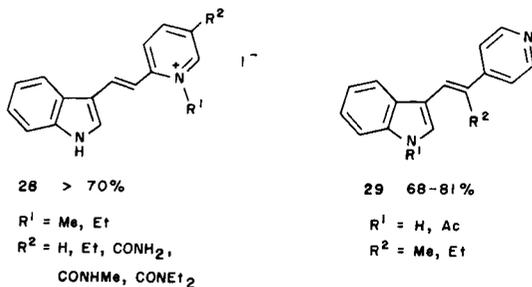


Symmetrische Bisindolylethene **26** lassen sich nahezu quantitativ auch durch einen protonenkatalysierte *ipso*-Spaltung von Trisindolylethanen erhalten [48]. Das unmittelbar durch die Säure freigesetzte Pentamethincyanin wird mit einer Base glatt zu **26** deprotoniert. Dieses Verfahren kann auch auf andere Hetaryl(aryl)ethane übertragen werden und erfährt dadurch eine größere Anwendungsbreite [48]. Die thermische Spaltung und Rekombination der Spaltprodukte von Tryptamin in Acetanhydrid/Eisessig/Pyridin liefert in einer komplizierten Reaktionsfolge das bis-*N*-acetylierte Bisindolylethen **27** (66%) [49]. Ein Spiroindoleninium-Ion und 3-Acyindol werden als Intermediat diskutiert [49].

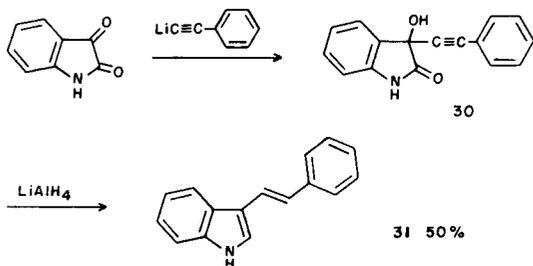




Abschließend soll noch ein Verfahren zur Darstellung von 1-(Indolyl)-2(pyridyl)ethenen, die formal zu **22** und **24** regioisomer sind, aufgezeigt werden. Das synthetische Prinzip ist in Kapitel 3.5. bereits allgemein behandelt. So konnten durch Kondensation von Indol-3-carbaldehyd mit 2-Picoliniumiodiden/Base (Knoevenagel-Typ [50]) zahlreiche 2-(3-Indolylolefinyl)pyridiniumiodide **28** synthetisiert werden [51]. Die partiell hydrierte Form dieser Verbindungen besitzt strukturelle Ähnlichkeit mit dem Gerüst der Ergolin-Alkaloide. Die reinen Pyridin-Basen **29** sind nach der Perkin-Variante aus 4-Alkylpyridiniumhydrochloriden/ Ac_2O zugänglich [22,52]. In diesem



Zusammenhang zur allgemeinen Darstellung von 1-Indolyl-2-aryl-ethenen soll neben der Wittig-Reaktion noch ein chemisch recht interessanter Weg beschrieben werden, der Isatin als Startedukt beinhaltet. So reagiert Isatin mit Lithiumphenylacetylid zunächst zum substituierten Alkinol **30**, welches nach Reduktion mit LiAlH_4 in 50 proz. Ausbeute (*E*)-1-Indolyl-2-phenyl-ethen **31** bildet [53].



Schlußbemerkung.

3-Vinylindole stellen - entsprechend selektiv funk-

tionalisiert - stabile Verbindungen dar, die als wertvolle Synthese-Bausteine insbesondere zur Anellierung des Indol-Gerüsts bei Alkaloidsynthesen und zur Gewinnung pharmakologisch aktiver Verbindungen erfolgreich einsetzbar sind. Aus der Fülle der ständig wachsenden Literatur über Vinylheterocyclen wurden in diesem Referat Reaktivität, die bedeutendsten Prinzipien der Darstellungsmethoden und in einigen Fällen das synthetische Potential der 3-Vinylindole an ausgewählten, repräsentativen Reaktionsbeispielen aufgeführt. Die Syntheseverfahren sind in erster Linie nach chemischen Prinzipien gegliedert, wobei die klassische Kondensation, die Wittig- bzw. Horner/Wadsworth-Emmons-Olefinierung und die Pd-katalysierte Vinylierung als Standardmethoden angesehen werden können. In Abhängigkeit von der Funktionalität im Produkt (1-Hetaryl-1-indolyl-ethene) spielen auch spezielle Gewinnungsverfahren wie z.B. die Thermolyse oder protonenkatalysierte ipso-Spaltung von 1-Hetaryl-1-indolyl-ethanen eine erhebliche Rolle.

Die ebenfalls zur Strukturklasse der 3-Vinylindole zählenden 1-(3-Indolyl)-enol- und vor allem 1-(3-Indolyl)-silylenol-ether wurden hier nicht behandelt. Diese synthetisch wertvollen elektronenreichen Olefine, die auch zur Addition und Cycloaddition befähigt sind, sollten unter dem Aspekt der (Silyl)Enol-ether-Chemie [54,55] diskutiert werden und sind daher in dieses Referat nicht mit einbezogen.

Danksagung.

Wir danken Professor Jan Bergman, Royal Institute of Technology, Department of Organic Chemistry, Stockholm, Sweden, für die Durchsicht und freundliche Unterstützung bei der Erstellung dieses Manuskriptes.

LITERATUR UND NOTEN

- [1] R. T. Brown, J. A. Joule und P. G. Sammes in "Comprehensive Organic Chemistry", D. H. R. Barton und W. D. Ollis (Hrsgb.), Vol 4, S 411, Pergamon Press, Oxford, 1979; J. P. Kutney in "Total Synthesis of Natural Products", J. ApSimon (Hrsgb.), Vol 3, Wiley-Interscience, New York 1977; L. R. Smith in "Heterocyclic Compounds, Indoles", W. H. Houlihan (Hrsgb.), Part II, S 65 ff, Wiley-Interscience, New York 1972; W. A. Creasy in "Heterocyclic Compounds, Indoles", J. E. Saxton (Hrsgb.), Part IV, S 797, Wiley-Interscience, New York 1983; K. C. Joshi und P. Chand, Pharmazie, **37**, 1 (1982).
- [2] M. J. E. Hewlins, A.-M. Oliveira-Campos und P. V. R. Shannon, *Synthesis*, 289 (1984) und dort zit. Literaturstellen.
- [3] J. Bergman und R. Carlsson, *Tetrahedron Letters*, 4055 (1978).
- [4] J. Bergman und R. Carlsson, *Tetrahedron Letters*, 4663 (1977).
- [5] J. Bergman und R. Carlsson, *Tetrahedron Letters*, 4051 (1978).
- [6] D. D. Weller und D. W. Ford, *Tetrahedron Letters*, 2105 (1984).
- [7] D. P. Chakraborty in "Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe", W. Herz, H. Griesebach und G. W. Kirby (Hrsgb.), Vol 34, S 300 ff, Springer Verlag, Wien, New York 1977.
- [8] K. Sakano und Sh. Nakamura, *J. Antibiot.*, **33**, 961 (1980); M. Kaneda, K. Sakano, Sh. Nakamura, Y. Kushi und Y. Iitaka, *Heterocycles*, **15**, 993 (1980).
- [9] W. E. Noland und R. J. Sundberg, *J. Org. Chem.*, **28**, 884 (1963).
- [10] R. Bergamasco, Q. N. Porter und C. Yap, *Aust. J. Chem.*, **30**, 1531

- (1977).
- [11] J. D. Lambert und Q. N. Porter, *Aust. J. Chem.*, **34**, 1483 (1981).
- [12] W. E. Noland und D. N. Robinson, *J. Org. Chem.*, **22**, 1134 (1957).
- [13] Indol-2,3-chinodimethan-Strategie in der Alkaloidsynthese: Ph. Magnus, T. Gallagher, P. Brown und P. Pappalardo, *Acc. Chem. Res.*, **35** (1984); C. Kaneko und T. Naito, *Heterocycles*, **19**, 2183 (1982).
- [14] Y. Yamashita, D. Suzuki und M. Masumura, *Heterocycles*, **22**, 791 (1984).
- [15] V. Dave und E. W. Warnhoff, *Can. J. Chem.*, **54**, 1020 (1976) und dort zit. Literaturstellen.
- [16] J. Bergman und B. Sjöberg, *Heterocycles*, **19**, 301 (1982).
- [17] U. Pindur und J. Müller, *Chem. Z.*, **108**, 150 (1984).
- [18] 'In situ' Vinylindolsynthese: W. E. Noland und S. R. Wann, *J. Org. Chem.*, **44**, 4402 (1979).
- [19] W. E. Noland in "Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing π Electrons", W. H. Watson (Hrsgb.), S 418, Verlag Chemie Intern, Deerfield Beach, Florida, 1983.
- [20] R. Bergamasco, Q. N. Porter und C. Yap, *Aust. J. Chem.*, **31**, 1841 (1978). Zur weiteren Reaktivität von 3-Vinylindolen: R. A. Jones in "Comprehensive Heterocyclic Chemistry", C. W. Bird und G. W. H. Cheeseman (Hrsgb.), Vol 4, Pergamon, Oxford, 1984, S 201.
- [21] J. M. Weinmann, Thesis, University of Minnesota 1964; *Diss. Abstr.*, **25**, 1588 (1964).
- [22] S. O. De Silva und V. Sniekus, *Can. J. Chem.*, **52**, 1294 (1974).
- [23] Y. Murakami, Y. Yokoyama und T. Aoki, *Heterocycles*, **22**, 1493 (1984).
- [24] S. Brooks, M. Sainsbury und D. K. Weerasinge, *Tetrahedron*, **38**, 3019 (1982).
- [25] I. Hoppe und U. Schöllkopf, *Ann. Chem.*, 600 (1984).
- [26] W. E. Noland, W. C. Kuryla und R. F. Lange, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6010 (1959); R. F. Lange, Thesis, University of Minnesota, (1958).
- [27] R. M. Acheson, J. N. Bridson, T. R. Cecil und A. R. Hands, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, 1569 (1972).
- [28] T. Itahara, K. Kawasaki und F. Ousetto, *Synthesis*, 236 (1984).
- [29] T. Itahara, M. Ikeda und T. Sakakibara, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1361 (1983).
- [30] Y. Fujiwara, O. Maruyama, M. Yoshidomi und H. Taniguchi, *J. Org. Chem.*, **46**, 851 (1981).
- [31] P. J. Harrington und L. S. Hegedus, *J. Org. Chem.*, **49**, 2657 (1984); L. S. Hegedus, *Tetrahedron*, **40**, 2415 (1984).
- [32] W. E. Noland, C. G. Richards, H. S. Desai und M. R. Venkiteswaran, *J. Org. Chem.*, **26**, 4254 (1961).
- [33] W. E. Noland, M. R. Venkiteswaran und C. G. Richards, *J. Org. Chem.*, **26**, 4241 (1961).
- [34] Zu klassischen Verfahren vgl: R. C. Simurdak, Thesis, University of Minnesota, (1972); *Diss. Abstr. Int. B*, **34**, 3175 (1974).
- [35] K. Freter, *J. Org. Chem.*, **40**, 2525 (1975).
- [36] J. Bergman, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 970 (1972).
- [37] R. B. Van Order und H. G. Lindwall, *J. Org. Chem.*, **10**, 128 (1945).
- [38] R. C. Blume und H. G. Linwall, *J. Org. Chem.*, **11**, 185 (1946).
- [39] W. A. Remers in "Heterocyclic Compounds, Indoles", W. J. Houlihan (Hrsgb.), Part III, S 372-374, Wiley-Interscience, New York, 1979.
- [40] L. A. Savel'eva, M. N. Presobrazhenskaya und N. N. Suvrov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 1005 (1973).
- [41] S. Sawada und M. Kitagawa, *Bull. Kyoto, Univ. Educ. Ser. B*, **47**, 19 (1975); *Chem. Abstr.*, **85**, 160484 (1976).
- [42] A. A. Semenov, K. I. Kuchkova und E. P. Styngach, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 1066 (1970).
- [43] S. P. Hiremath und M. G. Purohit, *Indian J. Chem.*, **B**, **12**, 493 (1974).
- [44] J. Bergman und R. Carlsson, *J. Heterocyclic Chem.*, **9**, 833 (1972).
- [45] W. Borsche und H. Groth, *Ann. Chem.*, **549**, 238 (1941).
- [46] V. Dave und E. W. Warnhoff, *Can. J. Chem.*, **54**, 1020 (1976).
- [47] J. E. Saxton, *J. Chem. Soc.*, 3592 (1952).
- [48] U. Pindur, J. Müller und L. Pfeuffer, unveröffentlichte Ergebnisse und *Chem. Z.*, **109**, 15 (1985) sowie *Chimia im Druck*.
- [49] A. H. Jackson, B. Naidoo, A. E. Smith, A. S. Baily und M. H. Vandrevala, *Chem. Commun.*, 779 (1978).
- [50] F. Troxler in "Heterocyclic Compounds, Indoles", W. J. Houlihan (Hrsgb.), Part II, S 253 und 444, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- [51] R. N. Castle und C. W. Whittle, *J. Org. Chem.*, **24**, 1189 (1959).
- [52] A. P. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3986 (1954).
- [53] J. Bergman, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 1277 (1971).
- [54] W. P. Weber "Silicon Reagents for Organic Synthesis", S 206 ff, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983.
- [55] T. Sasaki, Y. Ishibashi und M. Ohno, *J. Chem. Res. (S)*, 218 (1984).