

Ulf Pindur* und Johann Müller

Fachbereich Pharmazie der Universität Mainz, Saarstraße 21,
D-6500 Mainz, Bundesrepublik Deutschland
Eingegangen am 15 Mai 1986

Methyl substituted bisindolylcarbenium ions **1** react with some *O*- and *C*-nucleophiles regioselectively. The cations **1b**, **1c** yield with hydroxide ions the tetraindolyldimethyl ether **4** and with methoxide ions the bisindolylmethoxymethanes **5**. Compounds **1a**, **1b**, **1c** react with several methylindoles to isomeric bis- and trisindolylmethanes. An electrophilic reactivity order of cations **1** can be derived supporting on the experimental results.

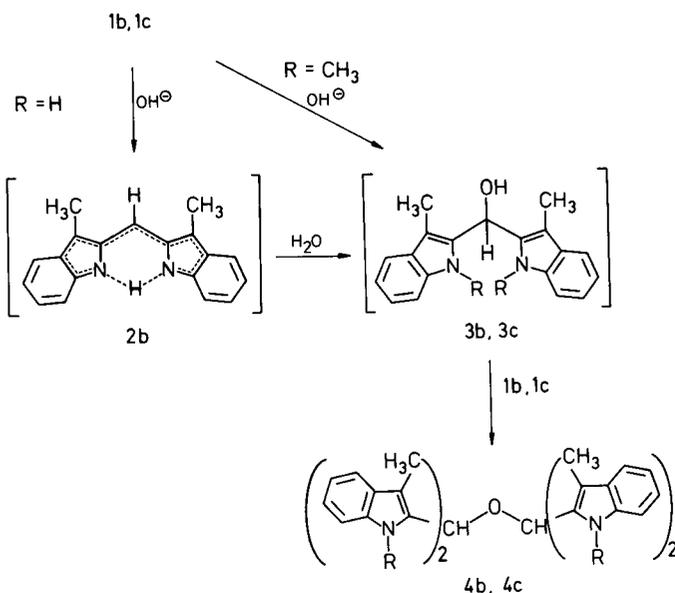
J. Heterocyclic Chem., **24**, 159 (1987).

Einleitung.

Bisindolylcarbenium-Ionen **1** lassen sich durch Reaktion von Methylindolen mit Orthoameisensäuretriethyl-ester unter Tetrafluoroborsäure-Katalyse in guter Ausbeute darstellen [1-3]. Obwohl z. B. die Chloride und Perchlorate von **1a** und **1b** schon lange bekannt sind [4] existiert noch keine Studie zum Reaktionsverhalten und zur Reaktivität dieser dinuklearen Monomethincyanin-Farbstoffe gegenüber Nucleophilen. In der vorliegenden Arbeit werden daher erstmals Umsetzungen der Kationen **1a**, **1b** und **1c** mit *O*-Nucleophilen und einigen Methylindolen unterschiedlicher Nucleophilie beschrieben und dabei wird eine Reihe von interessanten Reaktionssequenzen aufgezeigt, die für die Cyanin- und Indol-Chemie von allgemeinem Interesse sind.

Prozeß tritt auch bei der Reaktion von **1c** in wässriger Ammoniaklösung/Diethylether oder Dichlormethan auf. Jedoch sollte in diesem Fall aus **1c** direkt die Carbinol-Zwischenstufe **3c** gebildet werden, die dann rasch zu **4c** weiterreagiert. Der isolierte Indolyl dimethylether **4c** ist sehr instabil und zersetzt sich im Verlauf der NMR-spektroskopischen Messungen. Es gelang uns bisher nicht, auch durch Variation mehrerer Reaktionsparameter die Bis(2-indolyl)carbinole **3b**, **3c** präparativ zu isolieren. Dies steht im Einklang mit gescheiterten Versuchen zur gezielten Synthese von **3b** auf metallorganischem Wege [7]. Offenbar verhindert die hohe S_N1 -Reaktivität dieser Alkohole eine zuverlässige Charakterisierung.

Schema 1



Formula 1

Ergebnisse und Diskussion.

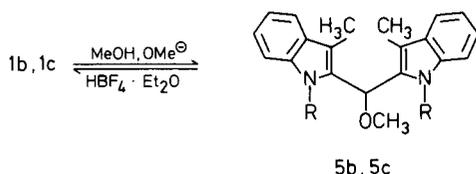
1. Reaktionen mit *O*-Nucleophilen.

2,2'-Verknüpfte Pyromethen-Kationen reagieren mit OH⁻-Ionen *via* *N*-Deprotonierung zu Anhydrobasen [5,6]. In Analogie dazu sollte auch das elektronisch verwandte Kation **1b** mit Hydroxid-Ionen zu **2b** monodeprotoniert werden. Wir stellten nun fest, daß im Gegensatz zur Deprotonierung der Pyromethene die Reaktion von **1b** in wässriger Ammoniak- oder Natriumhydroxid-Lösung nicht auf der Stufe **2b** stehen bleibt. Nach Analyse des Produktspektrums fällt nämlich der Tetraindolyldimethylether **4b** als Hauptprodukt an (Schema 1). Diese Verbindung könnte *via* Carbinol **3b** (R = H) in einer S_N1 -Folge entstanden sein. Der durch den Salzcharakter der Edukte bedingt nur in heterogener Phase durchführbare

Die Bildung der Dimethylether **4** ist auf keine Weise zugunsten der Carbinole **3** zu unterdrücken. Auch Kreuzungsexperimente mit Benzhydrol als Konkurrenz-elektrophil führten nicht zu gemischten Ethern. Wir nehmen daher an, daß die dominante Reaktion von **1b**, **1c** mit Hydroxid-Ionen zu **4** auf einem Grenzflächen-effekt auf der Oberfläche der Partikel von ungelöstem

1b, **1c** in der heterogenen Phase (LM: Wasser/Diethylether oder Dichlormethan) zurückzuführen ist.

Das Kation **1a** reagiert mit Hydroxid-Ionen bzw. mit Methanolat nicht kontrollierbar zu undefinierbaren Produkten. Dagegen setzen sich **1b** und **1c** mit Methanol, schneller jedoch mit Methanolat, regioselektiv zu den Bisindolylmethoxymethanen **5b**, **5c** um. Durch protonenkatalysierte Heterolyse lassen sich aus **5b** und **5c** die entsprechenden Kationen fast quantitativ wieder zurückgewinnen. Verbindung **1a** kann aus Methanol unverändert



Formel 2

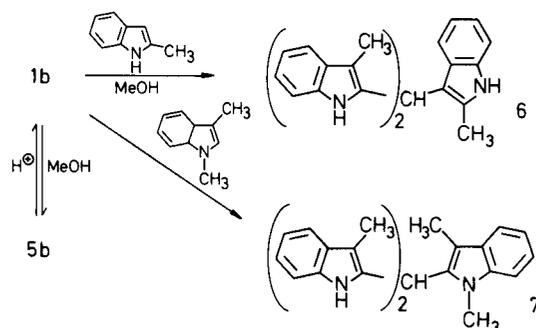
umkristallisiert werden. Aus diesen Experimentalbefunden läßt sich ableiten, daß **1b** und **1c** eine stärkere elektrophile Reaktivität als **1a** aufweisen. Dies steht auch im Einklang mit spektroskopischen Daten. Die IR- und NMR-Spektren sprechen überzeugend dafür, daß das Monomethin **1a** einen Immonium-Grundzustand besitzt ($^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): zentr. Methin-H = 8.87 ppm, NH = 12.5 ppm, CH_3 = 2.95 ppm; IR (Kaliumbromid): NH = 3360, 3280, 3120-2700 cm^{-1} ; $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): C2 = 160.7; zentr. CH = 147.7 ppm). Demgegenüber sollte bei **1b** und **1c** der Carbenium-Charakter signifikant ausgeprägt sein, da im IR (Kaliumbromid)-Spektrum lediglich eine scharfe NH-Valenzschwingung bei 3400 cm^{-1} anzutreffen ist [7a]. Die bei den Kationen **1b** und **1c** im Vergleich zu **1a** gesteigerte Acceptorstärke gegenüber Nukleophilen kommt auch in den Massenspektren der entsprechenden Bis(2-indolyl)methoxymethane zum Ausdruck [8].

2. Reaktionen mit Methylindolen.

Elektronenreiche C-Nukleophile sollten erwartungsgemäß mit den Bisindolylcarbenium-Ionen **1** regioselektiv reagieren. Im Rahmen unserer Studien zur Synthese von Trisindolylmethanen als Leukobasen [2] haben wir daher die Kationen **1a**, **1b** und **1c** mit verschiedenen Methylindolen variabler Nukleophilie [9] in Methanol umgesetzt. Verbindung **1b** reagiert dabei schnell (dc Kontrolle) mit 2-Methylindol zum unsymmetrischen Trisindolylmethan **6** (84%). Das 1,3-Dimethylindol addiert sich an **1b** analog, jedoch aus sterischen Gründen deutlich langsamer unter Bildung von **7** (29%, Schema 2). Wird die Indolnukleophilie noch weiter vermindert, so steigt die Komplexität des Produktspektrums an.

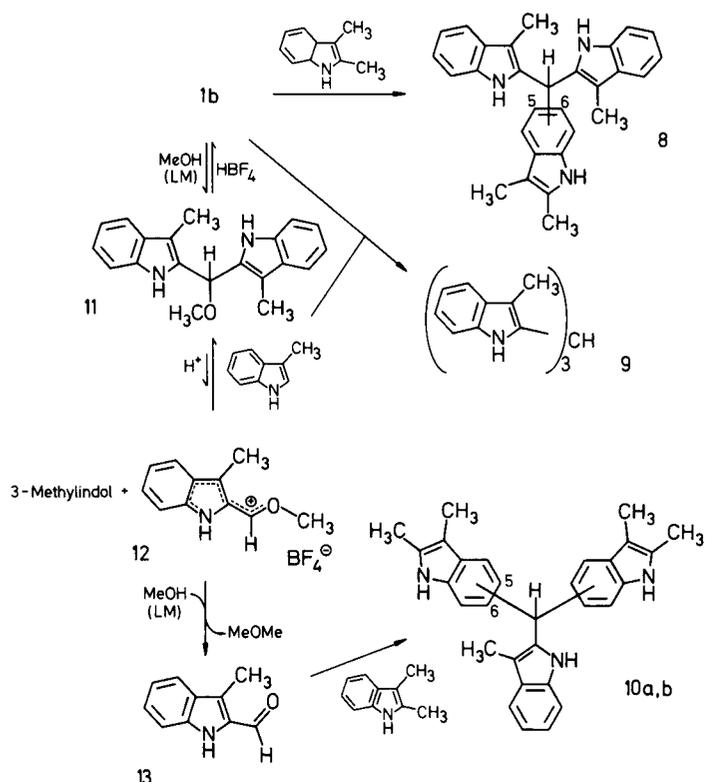
Im Falle der Reaktion von **1b** mit 2,3-Dimethylindol werden drei konstitutionell verschiedene Trisindolyl-

Schema 2

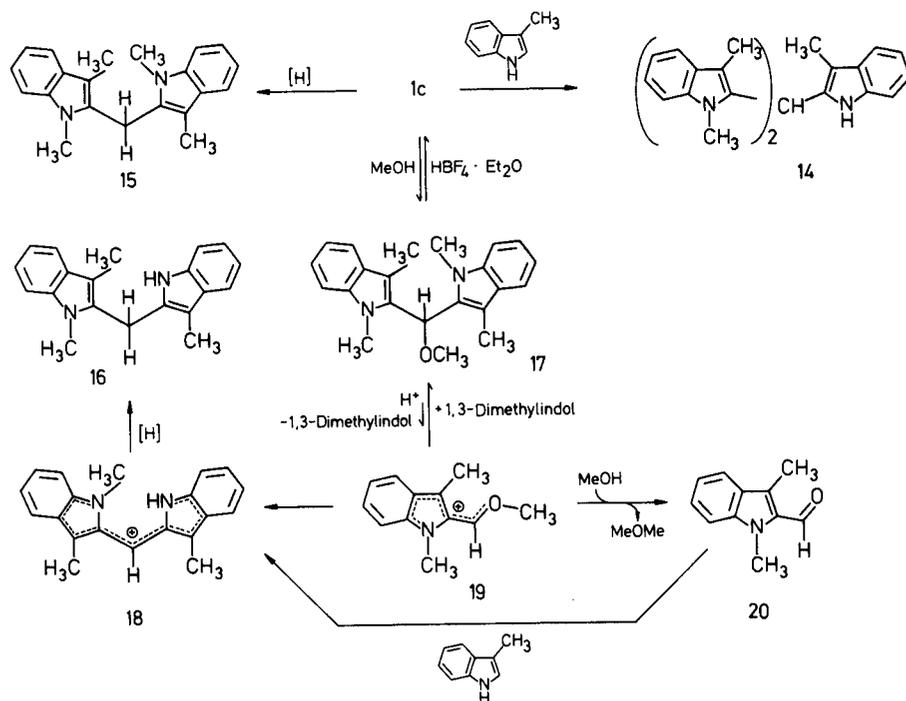


methane gebildet (Schema 3). Hauptprodukt stellt das Methan **8** (14%) dar, welches erwartungsgemäß durch elektrophilen Angriff des Kations **1b** am Benzenkern des 2,3-Dimethylindols [10] entstanden ist. Als Nebenprodukte fallen die Trisindolylmethane **9** (4%) und **10a,b** (C-5,5'-u. C-6,6'-Konstitutionsisomere, 6%) [10] an. Als Schlüsselschritt für die Bildung dieser beiden Verbindungen sollte die protonenkatalysierte Spaltung des Methanolysenproduktes von **1b**, nämlich **11**, verantwortlich sein. So zeigt eine davon unabhängige Studie, daß direkt eingesetztes **11** in Tetrafluoroborsäure-haltigem Methanol und in Gegenwart von 2,3-Dimethylindol ebenfalls zu **9** und **10** führt. Die mechanistischen Zusammenhänge dazu sind im Schema 3 aufgeführt, wobei als weitere Intermediate die Indolderivate **12** und **13** diskutiert werden können.

Schema 3



Schema 4

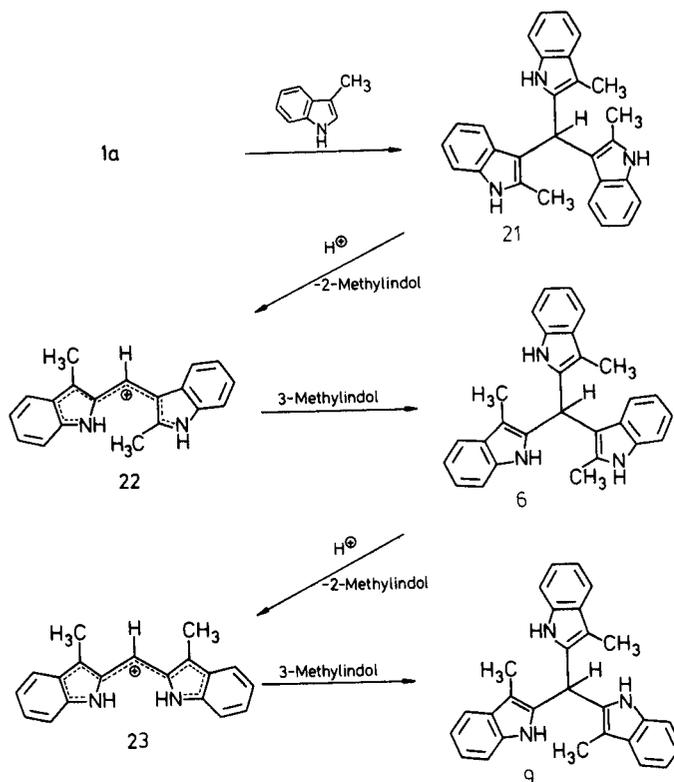


Bei der Reaktion des reaktiveren Kations **1c** (*in situ* aus **17** mit HBF₄ erzeugt, Schema 4) mit 3-Methylindol wird das erwartete Trisindolylmethan **14** in 28% Ausbeute gebildet. Dies zeigt, daß die unterschiedliche Elektrophilie von **1c** und **1b** durch den sterischen Anspruch der Reaktanten in den Übergangszuständen nivelliert wird. Als Nebenprodukte entstehen hier zwei interessante Verbindungen, nämlich die Bisindolylmethane **15** und **16** in 6 und 4% Ausbeute. Während das Kation **1c** durch eine Hydridtransferreaktion auf direktem Wege **15** liefern kann, sollte das unsymmetrische Bisindolylmethan **16** analog nach dem im Schema 3 aufgezeigten Spaltungsmechanismus aus **17** entstehen (Schema 4). Als Hydrid-donor in dieser Sequenz könnte **14** oder das Methanolysenprodukt **17** [11,12] in Frage kommen. Detaillierte Studien zur mechanistischen Analyse der Hydrid-Transferreaktionen sind in dem komplexen System erschwert, wie mehrere experimentelle Untersuchungen von uns dazu lehrten. Das Auftreten von **15** und **16** ist zusätzlich ein experimenteller Beweis, daß **1c** infolge der stärkeren Verdrihlung der beiden Indolylreste (stärkere Behinderung der Konjugation) im Vergleich zu derjenigen von **1b** eine größere Carbenium-Reaktivität aufweist. Bei der analogen Reaktion mit dem Kation **1b** und mit dem noch stabileren **1a** unter gleichen Reaktionsbedingungen konnten wir keine Bisindolylmethane als Reduktionsprodukte nachweisen.

Bei der Umsetzung von **1a** mit 3-Methylindol in Methanol tritt eine kaskadenartige Reaktionssequenz auf

(Schema 5). Das zunächst erwartete Trisindolylmethan **21** wird im Verlauf von 1 h Reaktionszeit nur in minimaler Menge (2,5%) gebildet. Bei fortschreitender Reaktion

Schema 5



erhält man durch zunehmende Symmetrisierung als Hauptreaktionsprodukte eine Mischung der konstitutionsisomeren Trisindolylmethane **6** und **9**. Daß die Reaktion nicht auf der Stufe von **21** stehen bleibt, kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: 1. Die erheblich größere Säurelabilität 3,3',3''-verknüpfter Trisindolylmethane gegenüber den 2,2',2''-Regioisomeren [13,14]. 2. Die in der Reihe **1a**—**22**—**23** zunehmende elektrophile Reaktivität der intermediär entstehenden Kationen (Schema 5). Diese Sequenz sollte durch die bevorzugte C3-Protonierung von **21** am 2-Methylindol-Rest eingeleitet werden, wodurch 2-Methylindol als gute nukleophuge Abgangsgruppe abgespalten wird. Da direkt eingesetztes **21** in Gegenwart von 3-Methylindol säurekatalytisch ebenfalls zu **6** und **9** führt, sollte der von uns vorgeschlagene Reaktionsweg in Schema 5 experimentell gesichert sein.

Die Ergebnisse der vorgelegten experimentellen Studie zeigen, aus der Produktanalyse abgeleitet, die elektrophile Reaktivität einiger Bisindolylmonomethincyanine **1** auf, wobei die markante Zunahme der Elektrophilie in der Reihe **1a** < **1b** < **1c** auf elektronische und insbesondere bei **1c** auch auf sterische Effekte (Beeinflussung der Cyaninkonjugation) zurückzuführen ist.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und mit dem Gerät Mettler FP5 bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Beckman IR 4240 aufgenommen. Die 60 MHz-¹H-NMR-Spektren sind mit dem Gerät Jeol JNMC 60 HL (δ -Skala) und die ¹³C-NMR-Spektren mit dem Gerät Varian XL 100 registriert worden. Die Massenspektren wurden mit dem LKB Producter 2091 -Gerät bei 70 eV und die Felddesorptionsspektren mit dem Gerät Varian MAT III aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden mit dem Analyser von Carlo Erba Strumentazione Mod. 1106 bestimmt. Die Trockensäulenchromatographie und Säulenchromatographie erfolgte an Kieselgel 60 (Firma Merck).

Die Darstellung der Kationen **1a**, **1b** und **1c** ist in Lit [1,2] beschrieben.

Di[bis(3-methylindol-2-yl)]methylether (**4b**) und Di[bis(1,3-dimethylindol-2-yl)]methylether (**4c**).

Die Kationen **1b**, **1c** (10 mmol) werden in 100 ml Dichlormethan oder Diethylether suspendiert und mit ca. 30 ml 20% Ammoniaklösung (oder 10% wässriger Natriumhydroxid-Lösung) versetzt und ½ h gerührt. Verbindung **4b**: Die organische Phase wird mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Ausb. 68% d. Th. Ockerfarbenes Kristallpulver. Schmp. 132-134° (thermische Umwandlung und Sublimation); IR (Kaliumbromid): 3420, 3380, 3300, 1445, 730 cm⁻¹; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): δ = 2.04 (s, 12H, CH₃), 5.48 (s, 2H, zentr CH), 6.90-7.70 (m, 16H, Aromat-H), 8.20 (s, 4H, NH); ¹³C-NMR (Deuteriochloroform): δ = 8.2 (C3-CH₃), 48.9 (C-O-C), sp²-C: 109.4, 110.9, 118.7, 119.5, 122.2, 129.4, 132.5, 135.3; FD-MS: 562 (M⁺, 22%), 544 (100%).

Anal. Ber. für C₃₆H₃₄N₄O (562.72): C, 81.11; H, 6.09; N, 9.96. Gef.: C, 80.90; H, 5.95; N, 9.72.

Verbindung **4c**: An der Grenzfläche der beiden Phasen scheidet sich ein hellgrüner Niederschlag ab. Dieser wird abgetrennt und im Hochvakuum schonend getrocknet. Ausb. 35% d. Th. Hellgrüne Kristalle von hoher Instabilität. Schmp. 157°; IR (Kaliumbromid): 3120, 2990, 2940, 1600, 1550, 1480, 1460, 1420, 1135, 1060, 765 cm⁻¹; C₄₂H₄₂N₄O (618.82) Mol. m: 618 (100%), FD-MS.

Bis(3-methylindol-2-yl)(methoxy)methan (**5b**) [15].

Kation **1b** (3,60 g, 20 mmol) werden in 150 ml Methanol mit 1 g (18,5 mmol) Natriummethylat versetzt und 12 h bei RT stehen gelassen. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand durch TSC (Elutionsm: Methanol) gereinigt. Ausb. 2,17 g (72% d. Th.). Farblose, quaderförmige Kristalle. Schmp. 178-179° (Methanol/Wasser); IR (Kaliumbromid): 3405, 3350, 3065, 2920, 1460, 1440, 1330, 1305, 1280, 1240, 1210, 1180, 1065, 750, 740 cm⁻¹; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): δ = 2.20 (s, 6H, CH₃), 3.37 (s, 3H, OCH₃), 5.82 (s, 1H, zentr CH), 6.94-7.68 (m, 8H, Aromat-H), 8.08 (s, br, 2H, NH); MS: 304 (M⁺, 21%), 257 (100%).

Anal. Ber. für C₂₀H₂₀N₂O (304.39): C, 78.92; H, 6.62; N, 9.20. Gef.: C, 79.21; H, 6.67; N, 8.90.

Bis(1,3-dimethylindol-2-yl)(methoxy)methan (**5c**) [15].

Kation **1c** (3,88 g, 10 mmol) werden in einer Lösung von 1 g Natriummethylat in 100 ml Methanol gelöst und nach ½ h am Rotavapor zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen und erneut zur Trockne eingedampft. Ausb. 1,50 g (44% d. Th.). Farblose Kristalle. Schmp. 124° (Methanol/Wasser); IR (Kaliumbromid): 3065, 2985, 2940, 2830, 1470, 1410, 1365, 1295, 1245, 1070, 740, 730 cm⁻¹; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): δ = 2.00 (s, 6H, CH₃), 3.34 (s, 3H, OCH₃), 3.65 (s, 6H, NCH₃), 5.86 (s, 1H, zentr CH), 6.88-7.65 (m, 8H, Aromat-H); MS: 333 (M⁺ + 1, 21%), 332 (M⁺, 81%), 301 (100%).

Anal. Ber. für C₂₂H₂₄N₂O (332.44): C, 79.48; H, 7.28; N, 8.43. Gef.: C, 79.71; H, 7.22; N, 8.21.

Reaktion von **1b** mit 2-Methylindol, 1,3-Dimethylindol und 2,3-Dimethylindol.

Allgemeine Vorschrift: 3,60 g (10 mmol) **1b** werden in 100 ml abs. Methanol suspendiert, mit 10 mmol Indol-Derivat versetzt und 24 h bei RT gerührt.

Bis(3-methylindol-2-yl)(2-methylindol-3-yl)methan (**6**).

Der abgeschiedene Niederschlag wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3,38 g (84% d. Th.). Farblose Kristalle. Schmp. 266° (Sublim.); IR (Kaliumbromid): 3430, 3410, 3400, 1460, 730 cm⁻¹; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): δ = 2.08 (s, 3H, C2-CH₃), 2.10 (s, 6H, C3-CH₃), 6.10 (s, 1H, zentr CH), 6.85-7.65 (m, 12H, Aromat-H), 7.65 (s, 1H, NH), 7.78 (s, 2H, NH); MS: 404 (M⁺ + 1, 16%), 403 (M⁺, 51%), 402 (6%), 257 (100%).

Anal. Ber. für C₂₈H₂₈N₃ (403.53): C, 83.34; H, 6.24; N, 10.41. Gef.: C, 83.90; H, 6.29; N, 10.43.

Bis(3-methylindol-2-yl)(1,3-dimethylindol-2-yl)methan (**7**).

Der Ansatz wird nach 24 h mit wässr. Ammoniaklösung alkalisiert und mit Diethylether extrahiert. Der Etherrückstand wird durch TSC aufgereinigt (Elutionsm: Petrolether/Aceton 5 + 1). Die Hauptfraktion wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1,21 g (29% d. Th.). Farblose Kristalle. Schmp. 240°. IR (Kaliumbromid): 3440, 3420, 3410, 3050, 1455, 735 cm⁻¹; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): δ = 1.82 (s, 3H, CH₃-1,3-Dimethylindol), 2.18 (s, 6H, CH₃-3-Methylindol), 3.60 (s, 3H, NCH₃), 6.35 (s, 1H, zentr CH), 7.10-7.95 (m, 12H, Aromat-H), 7.80 (s, 2H, NH, mit D₂O austauschbar); MS: 417 (M⁺, 66%), 257 (100%).

Anal. Ber. für C₂₉H₂₇N₃ (417.55): C, 83.42; H, 6.52; N, 10.06. Gef.: C, 83.70; H, 6.60; N, 9.71.

Bis(3-methylindol-2-yl)(2,3-dimethylindol-5 oder 6-yl)methan (**8**).

Nach 24 h Reaktionszeit wird der Ansatz an Kieselgel adsorbiert und zur Abtrennung von polymeren Nebenprodukten *via* TSC (Elutionsm: Petrolether/Diethylether 2 + 1) aufgearbeitet. Ausb. 565 mg (13,5% d. Th.). Schmp. 280° (Petrolether/Dichlormethan); IR (Kaliumbromid): 3430, 3400, 3065, 2930, 1460, 735 cm⁻¹; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): δ = 2.13 (s, 6H, C3-CH₃), 2.19 und 2.24 (2s, 6H, C2, 3-CH₃), 6.05 (zentr CH), 6.68-7.54 (m, 14H, 11 Aromat-H und 3 NH); MS: 418 (M⁺ + 1, 33%), 417 (M⁺, 100%).

Anal. Ber. für C₂₉H₂₇N₃ (417.55): C, 83.42; H, 6.52; N, 10.06. Gef.: C, 83.65; H, 6.68; N, 9.79.

Tris(3-methylindol-2-yl)methan (**9**).

Weitere Fraktion bei der sc Trennung unter **8**. Ausbeute 87 mg (4,3% d. Th.). Strukturdaten s. Lit [2].

Bis(2,3-dimethylindol-5-yl)(3-methylindol-2-yl)methan und Bis(2,3-dimethylindol-6-yl)(3-methylindol-2-yl)methan (**10a,b**) (1:1-Konstitutionsisomerenmischung).

Weitere Fraktion bei der sc Trennung unter **8**. Ausb. (gesamt) 130 mg (6% d. Th.). Schmp. 231-233° (Methanol); IR (Kaliumbromid): 3440, 3410, 1460, 735 cm⁻¹; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): δ = 2.04 und 2.05 (2s, 12H, C2, 3-CH₃), 2.09 und 2.10 (2s, 12H, C2, 3-CH₃), 2.15 (s, 3H, C3-CH₃) und 2.21 (s, 3H, C3-CH₃), 5.94 und 5.96 (2s, 2H, zentr CH), 6.38-7.50 (m, 26H, 20 Aromat-H und 6 NH); MS: 432 (M⁺ + 1, 36%), 431 (M⁺, 100%).

Anal. Ber. für C₃₀H₂₉N₃ (431.58): C, 83.49; H, 6.77; N, 9.74. Gef.: C, 83.85; H, 6.81; N, 9.49.

Reaktion von **1c** bzw. **5c** mit 3-Methylindol.

Bis(1,3-dimethylindol-2-yl)(3-methylindol-2-yl)methan (**14**), Bis(1,3-dimethylindol-2-yl)methan (**15**), (3-Methylindol-2-yl)(1,3-dimethylindol-2-yl)methan (**16**).

Ether **5c** (3,3 g, 10 mmol) werden in 50 ml Methanol mit 1,3 g (10 mmol) 3-Methylindol gelöst und mit 1 ml einer 54% Lösung von Tetrafluoroborsäure in Diethylether versetzt. Man rührt 24 h bei RT. Dann wird der Ansatz an Kieselgel adsorbiert und durch eine TSC von polymeren Begleitstoffen gereinigt (Elutionsm: Petrolether/Dichlormethan 2 + 1). In einer zweiten tsc Trennung (Elutionsm: Petrolether/Diisopropylether 10 + 2) werden **14** (Hauptprodukt) und die Nebenprodukte **15** und **16** erhalten. **14**: Ausb. 1,2 g (28% d. Th.). Farblose Kristalle. Schmp. 137-138°; IR (Kaliumbromid): 3410, 1475, 1460, 1240, 735 cm⁻¹; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): δ = 1.65 (br s, 6H, CH₃), 1,3-Dimethylindol, 2.14 (s, 3H, CH₃, 3-Methylindol), 3.44 (s, 6H, NCH₃), 6.10 (s, 1H, CH), 6.80-7.60 (m, 12H, Aromat-H), 7.52 (s, 1H, NH); MS: 432 (M⁺ + 1, 35%), 431 (M⁺, 100%).

Anal. Ber. für C₃₀H₂₉N₃ (431.58): C, 83.49; H, 6.77; N, 9.74. Gef.: C, 83.60; H, 6.92; N, 9.50.

Verbindung **15**.

Ausb. 138 mg (6% d. Th.). Strukturdaten s. Lit [2].

Verbindung **16**.

Ausb. 117 mg (4% d. Th.). Farblose Kristalle. Schmp. 147°; IR (Kaliumbromid): 3410, 1490, 1470, 1465, 1365, 1335, 1300, 730 cm⁻¹; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): δ = 2.30 und 2.32 (2s, 6H, CH₃), 3.32 (s, 3H, NCH₃), 4.12 (s, 2H, CH₂), 6.90-7.64 (m, 9H, Aromat-H, 1 NH); MS: 288 (M⁺, 16%), 143 (100%).

Anal. Ber. für C₂₀H₂₀N₂ (288.39): C, 83.30; H, 6.99; N, 9.71. Gef.: C, 83.62; H, 7.21; N, 9.28.

Reaktion von **1a** mit 3-Methylindol.

Bis(2-methylindol-3-yl)(3-methylindol-2-yl)methan (**21**)

Bis(3-methylindol-2-yl)(2-methylindol-3-yl)methan (**6**)

Tris(3-methylindol-2-yl)methan (**9**).

Kation **1a** (3,6 g, 10 mmol) werden in 100 ml abs. Methanol suspendiert und mit 1,3 g (10 mmol) 3-Methylindol versetzt. Nach 1 h Reaktionszeit wird der Ansatz mit wässriger Ammoniaklösung alkalisiert und mit Diethylether extrahiert. **21**: Ausb. 100 mg (2,5% d. Th.). Nach 6 h Reaktionszeit werden **6** und **9** isoliert.

Verbindung **21**.

Farblose Kristalle. Schmp. 173-175° (Petrolether); IR (Kaliumbromid): 3430, 3410, 3400, 1462, 735 cm⁻¹; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): δ = 2.08 (s, 6H, C2-CH₃), 2.10 (s, 3H, C3-CH₃), 6.12 (s, 1H, zentr CH), 6.85-7.65 (m, 12H, Aromat-H), 7.82 (s, 3H, NH); MS: 404 (M⁺ + 1, 18%), 403 (M⁺, 21%), 257 (100%).

Anal. Ber. für C₂₈H₂₈N₃ (403.53): C, 83.34; H, 6.24; N, 10.41. Gef.: C, 83.95; H, 6.29; N, 10.40.

Verbindung **6**.

Ausb. 850 mg (21% d. Th.).

Verbindung **9**.

Ausb. 1 g (25% d. Th.).

Literatur und Bemerkungen

- [1] J. Müller, L. Pfeuffer und U. Pindur, *Monatsh. Chem.*, **116**, 365 (1985).
- [2] J. Müller und U. Pindur, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **317**, 555 (1984).
- [3] J. Müller, Dissertation, Universität Würzburg (BRD) 1986.
- [4] H. v. Dobeneck, D. Wolkenstein und G. Blankenstein, *Chem. Ber.*, **102**, 1347 (1969).
- [5] G. M. Badger, R. L. N. Harris, R. A. Jones und J. Sasse, *J. Chem. Soc.*, 4329 (1962).
- [6] L. P. Kuhn und G. G. Kleinspehn, *J. Org. Chem.*, **28**, 721 (1963); A. Gossauer, "Die Chemie der Pyrrole", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1974 und dort zit. Literatur.
- [7] C. H. Brieskorn und W. Reiners, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **295**, 545 (1962).
- [7a] Infolge der großen Schwerlöslichkeit von **1b**, **1c** in zahlreichen Lösungsmitteln lassen sich keine aussagekräftigen NMR-Spektren erhalten.
- [8] U. Pindur und J. Müller, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **319**, 856 (1986).
- [9] U. Pindur und E. Akgün, *Chem. Z.*, **108**, 371 (1984).
- [10] Zur C6-Regioselektivität am 2,3-Dimethylindol: U. Pindur und E. Schiffli, *J. Heterocyclic Chem.*, **23**, 651 (1986).
- [11] M. P. Balfe, J. Kenyon und E. M. Thain, *J. Chem. Soc.*, 790 (1952).
- [12] G. Baddeley und P. G. Nield, *J. Chem. Soc.*, 4684 (1954).
- [13] H. v. Dobeneck und H. Prietzel, *Z. Physiol. Chem.*, **299**, 214 (1955).
- [14] C. Berti, L. Greci und L. Marchetti, *J. Heterocyclic Chem.*, **15**, 433 (1978).
- [15] Verbindung **5b** ist in Schema 3 als Verbindung **11** und **5c** in Schema 4 als Verbindung **17** aufgeführt.