

Zur Struktur der Produkte der Reaktion von *E/Z*-1-Benzolsulfonyl-3-(1-pentenyl)-indol mit *N*-Phenylmaleinimid: Ein erster Beitrag zur Konfigurations- und Konformationsanalyse in der Vinylindol-Cycloadditionsreihe

Ludwig Pfeuffer^a, Ulf Pindur^{a,*}, Hans-Joachim Sattler^a, Werner Massa^b
und Gerlinde Frenzen^b

^a Institut für Pharmazie, Fachbereich Chemie und Pharmazie,
Universität Mainz, D-6500 Mainz 1, Bundesrepublik Deutschland

^b Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg,
D-3550 Marburg, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 9. November 1987. Angenommen 8. Februar 1988)

*Structure Investigation of the Products of the Reaction of *E/Z*-1-Benzenesulfonyl-3-(1-pentenyl)-indole with *N*-Phenylmaleimide: A First Contribution to the Analysis of Configuration and Conformation in the Vinylindole Cycloaddition Series*

The products **2**, **3** of the reaction of *E/Z*-1-benzenesulfonyl-3-(1-pentenyl)-indole (**1**) and *N*-phenylmaleimide were analysed by ¹H-NMR spectroscopy. Exemplarily, the structure elucidation of the *endo*-cyclo-adduct **2b** was achieved by using several NMR techniques (diff. NOE-, INDOR-measurements, decoupling experiments, spectra simulation). The ¹H-NMR-spectroscopically gained prediction of relative configuration and conformation of **2b** was supported on X-ray analysis. The cyclohexene ring of the new cycloadducts adopts in the liquid phase and in the crystal a slightly twisted boat conformation.

(*Keywords*: 3-Vinylindoles; Cycloadducts; ¹H-NMR; X-Ray analysis)

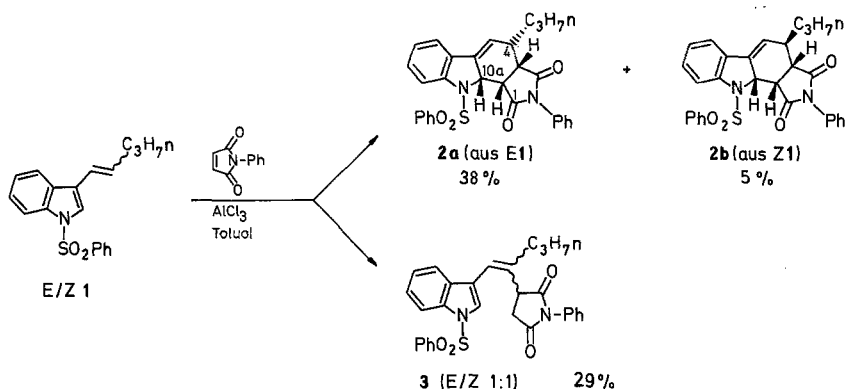
Einleitung

Die [4 + 2]-Cycloaddition mit Vinylindolen hat sich inzwischen als synthetisch attraktives Konzept zur regio- und stereokontrollierten Darstellung von pharmakologisch interessanten [b]-anellierten Indol-Derivaten erwiesen [1—7]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir dazu an einem Reaktionsbeispiel, nämlich der Cycloaddition von **1** mit *N*-Phenylmaleinimid, erstmals über eine ausführliche Strukturanalyse der erhaltenen Carbazol-Derivate.

Ergebnisse und Diskussion

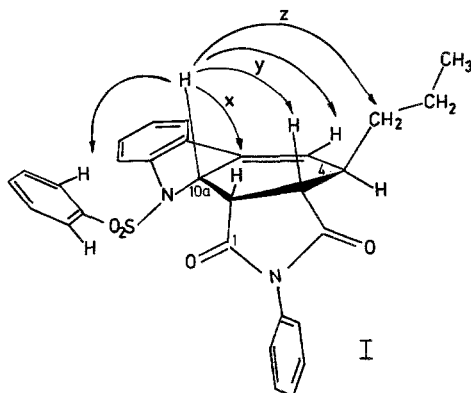
Das in einer *Wittig*-Reaktion zugängliche substituierte 3-Vinylindol 1 (*E/Z*-Mischung 8:10) [8] reagiert mit dem *N*-Phenylmaleinimid unter AlCl_3 -Katalyse zu drei Produkten, nämlich den Cycloaddukten **2a**, **2b** und dem *Michael*-Addukt **3** (*E/Z* 1:1) [9].

Durch dünn- und mitteldruckchromatographische Analysen können alternative Stereoisomere vom Typ **2** sicher ausgeschlossen werden. Bei dieser Reaktion überwiegt das 4,10a-*cis*-Tetrahydrocarbazol-Derivat **2a**. Aus *Büchi-Dreiding*-Modellstudien läßt sich ableiten, daß der *endo*-Übergangszustand aus *Z*-1 und Dienophil etwas stärker sterisch behindert ist, so daß in diesem Fall eine sterisch günstigere *endo*-Annäherung des Dienophils an *E*-1 häufiger wird, die schließlich zur bevorzugten Bildung von **2a** führt. Demgegenüber resultiert **2b** ausschließlich aus der *endo*-Annäherung des Dienophils an *Z*-1.



$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Studien

Die relative Konfiguration von **2a** und **2b** läßt sich bereits sehr sicher durch die 400 MHz- $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ -NOE- und INDOR-Spektren sowie durch Entkopplungsexperimente voraussagen. Dazu sind exemplarisch für **2b** am Formelbild I die diagnostisch bedeutsamen positiven NOE's x, y, z aufgeführt. Bei der NOE-Messung von **2a** wird erwartungsgemäß zwischen dem H-10a und der α - CH_2 -Propylkette kein NOE festgestellt. Demgegenüber werden die für **2a** gemäß Molekülmodellbetrachtungen zu erwartenden NOE's an der Cyclohexen-Struktur gefunden. Daher sollte die Konfiguration von **2a** (*cis*-Anordnung des Imidringes und der *N*-Phenylsulfonylgruppe zum 4-*n*-Propylrest) ebenfalls geklärt sein.



Betrachtungen am *Büchi-Dreiding*-Molekülmodell legen für **2a** und **2b** nahe, daß die konformative Beweglichkeit infolge der doppelten Anellierung am Cyclohexenring stark eingeschränkt ist. Es wird demnach davon ausgegangen, daß in diesem Molekülbereich auch in Lösung eine weitgehend fixierte Konformation vorliegt. Die für beide Cycloaddukte gefundenen spektralen Parameter sollten also durch genau dieses Konformer verursacht werden und nicht Mittelwerte eines temperaturabhängigen Austausches sein. Die exemplarisch bei $+20^\circ$ und -60°C vermessenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2a** und **2b** zeigen deckungsgleiche Spinmuster. Es wurde daher versucht, aus den Kopplungskonstanten der Protonen an der Cyclohexen-Struktur mit Hilfe der *Karplus*-Gleichung [10, 11] die Vorzugskonformation von **2** in Lösung zu bestimmen.

Bei **2a** finden sich für die konfigurationsrelevanten Strukturelemente jeweils deutliche ^1H -Shiftdifferenzen, so daß die in Tabelle 1 getroffenen Zuordnungen zweifelsfrei möglich sind. Bei **2b** liegt jedoch besonders für die beiden relevanten Protonen H-3a und H-4 eine so geringe Shiftdifferenz vor, so daß die Kopplungskonstanten nur mittels einer Simulation (7-Spinsystem) [12] bestimmbar sind. Auf der Basis der in Tabelle 1 aufgeführten Werte wird eine gute Übereinstimmung zwischen dem theoretischen Spektrum und den experimentellen Ergebnissen gefunden. Die Kopplungskonstanten im Einklang mit dem Molekülmodell sprechen hinreichend dafür, daß der Cyclohexenring in **2** eine schwach verdrehte Bootkonformation einnimmt.

Das bei der Reaktion anfallende Additionsprodukt **3** liegt als *E/Z*-Stereoisomerenmischung im Verhältnis 1:1 vor. Eine Trennung durch Umkristallisation oder Chromatographie (DC, FC, MPLC) konnte bisher nicht realisiert werden.

Tabelle 1. $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten an der Cyclohexenstruktur von **2** in Hz

| Verbindung | Durch Entkopplung und Spektrensimulation ermittelte Werte [12]* | Berechnete Werte nach Karplus für eine schwach verdrehte Bootkonformation der Cyclohexen-Struktur | | | |
|------------|---|---|------------|-----------|-------|
| | | Lit. [10a] | Lit. [10b] | Lit. [11] | |
| 2a | $^3J_{10a-10b}$ | 7.0 | 5.69 | 3.40 | 4.92 |
| | $^3J_{10b-3a}$ | 8.6 | 10.32 | 7.61 | 10.84 |
| | $^3J_{3a-4}$ | 6.3 | 7.42 | 5.00 | 7.15 |
| | $^3J_{4-5}$ | 4.3 | 2.33 | -0.10 | -0.04 |
| | $^4J_{5-10a}$ | 3.3 | — | — | — |
| 2b | $^3J_{10a-10b}$ | 7.2 | 5.69 | 3.40 | 4.92 |
| | $^3J_{10b-3a}$ | 8.81 | 10.32 | 7.61 | 10.84 |
| | $^3J_{3a-4}$ | 1.20 | 2.12 | -0.24 | -0.24 |
| | $^3J_{4-5}$ | 7.56 | 9.66 | 7.02 | 10.00 |
| | $^4J_{5-10a}$ | 3.3 | — | — | — |

* Die Spektrensimulation wurde am überlagerten Multipllett 3a,4-H von **2b** vorgenommen

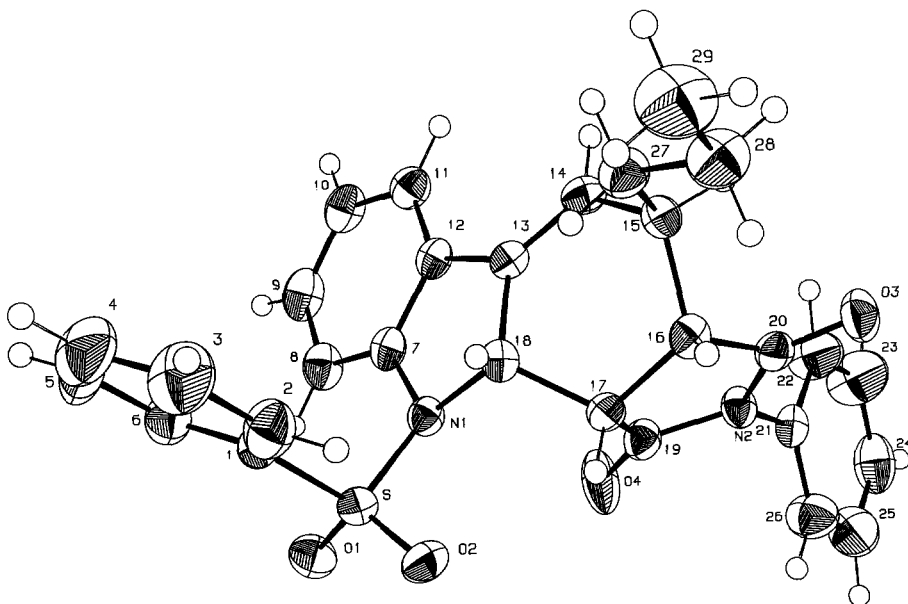


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung [16] eines Moleküls von **2b** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. H-Atome mit willkürlichen Radien. Die Numerierung entspricht nicht der IUPAC-Zählweise

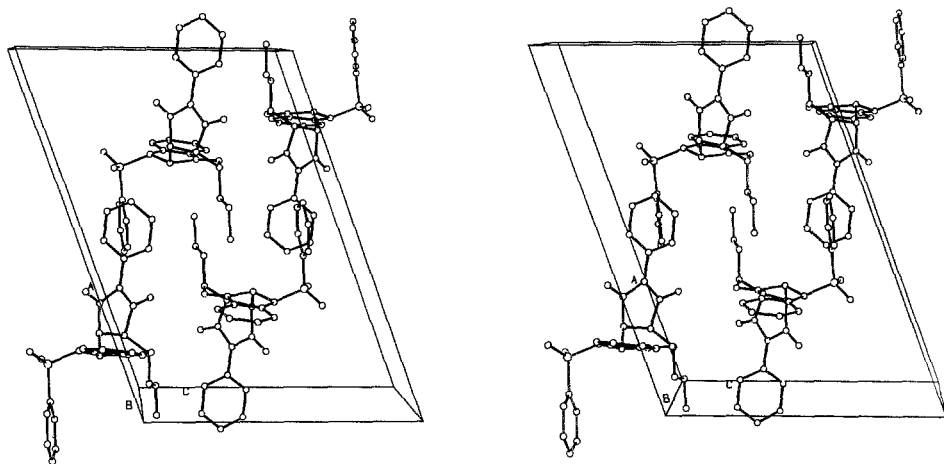
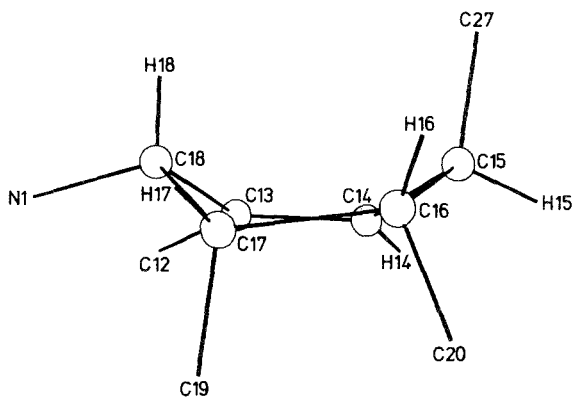
Abb. 2. Stereo-Zeichnung einer Elementarzelle von **2b**

Abb. 3. Konformation des Cyclohexenrings C

Röntgenstrukturanalyse von **2b**

Wegen der bereits angesprochenen substitutionsbedingten Rigidität im Cyclohexen-Bereich von **2** wird vereinfachend davon ausgegangen, daß die Konformation im Kristall und in Lösung für den vorliegenden Spezialfall hinreichend ähnlich ist. Daher wurde exemplarisch für beide Derivate an **2b** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse der in Lösung erfolgten NMR-Untersuchungen und die im Kristall gefundene Cyclohexenkonformation sind ohne Widerspruch zu vereinbaren.

Ein farbloser Kristall, ca. $0.9 \times 0.7 \times 0.4 \text{ mm}^3$, wurde auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) vermessen (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator). Die gefundenen Auslöschungen für $h0l$: $h + l \neq 2n$ und für

Tabelle 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für 2b.
(Ohne H-Atome)

$$B_{\text{äq}} = 8 \pi^2 / 3 \sum_i \sum_j B_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$$

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>B</i> |
|------|------------|------------|------------|-----------|
| S | 0.6669 (0) | 0.4051 (1) | 0.2406 (0) | 2.51 (4) |
| N1 | 0.7027 (1) | 0.3948 (2) | 0.3688 (1) | 2.20 (11) |
| N2 | 0.8511 (1) | 0.6629 (2) | 0.5826 (1) | 2.30 (11) |
| O1 | 0.7065 (1) | 0.3170 (2) | 0.1989 (1) | 3.42 (11) |
| O2 | 0.6685 (1) | 0.5366 (1) | 0.2183 (1) | 3.11 (10) |
| O3 | 0.8147 (1) | 0.8106 (1) | 0.6796 (1) | 3.31 (11) |
| O4 | 0.8519 (1) | 0.5119 (2) | 0.4624 (1) | 4.44 (12) |
| C1 | 0.5709 (1) | 0.3583 (2) | 0.2027 (2) | 2.68 (15) |
| C2 | 0.5151 (1) | 0.4489 (3) | 0.1907 (2) | 3.88 (18) |
| C3 | 0.4393 (2) | 0.4129 (4) | 0.1599 (2) | 5.28 (22) |
| C4 | 0.4199 (2) | 0.2890 (4) | 0.1391 (3) | 5.56 (23) |
| C5 | 0.4751 (2) | 0.1983 (3) | 0.1511 (2) | 4.86 (21) |
| C6 | 0.5515 (1) | 0.2325 (3) | 0.1842 (2) | 3.60 (21) |
| C7 | 0.7108 (1) | 0.2777 (2) | 0.4250 (2) | 2.27 (16) |
| C8 | 0.7280 (1) | 0.1598 (2) | 0.3952 (2) | 2.98 (16) |
| C9 | 0.7343 (1) | 0.0611 (2) | 0.4642 (2) | 3.34 (17) |
| C10 | 0.7246 (1) | 0.0779 (2) | 0.5596 (2) | 3.07 (16) |
| C11 | 0.7087 (1) | 0.1965 (2) | 0.5896 (2) | 2.78 (15) |
| C12 | 0.7024 (1) | 0.2971 (2) | 0.5218 (2) | 2.20 (14) |
| C13 | 0.6894 (1) | 0.4313 (2) | 0.5340 (2) | 2.15 (14) |
| C14 | 0.6890 (1) | 0.4985 (2) | 0.6162 (2) | 2.51 (15) |
| C15 | 0.6754 (1) | 0.6385 (2) | 0.6056 (2) | 2.53 (15) |
| C16 | 0.7192 (1) | 0.6985 (2) | 0.5382 (2) | 2.29 (14) |
| C17 | 0.7326 (1) | 0.6135 (2) | 0.4531 (2) | 2.22 (14) |
| C18 | 0.6818 (1) | 0.4947 (2) | 0.4318 (2) | 2.16 (14) |
| C19 | 0.8169 (1) | 0.5847 (2) | 0.4955 (2) | 2.54 (15) |
| C20 | 0.7984 (1) | 0.7343 (2) | 0.6085 (2) | 2.39 (15) |
| C21 | 0.9321 (1) | 0.6662 (2) | 0.6384 (2) | 2.43 (14) |
| C23 | 1.0406 (2) | 0.6245 (3) | 0.7898 (3) | 5.87 (23) |
| C24 | 1.0877 (2) | 0.6615 (3) | 0.7375 (3) | 4.48 (20) |
| C25 | 1.0584 (2) | 0.7009 (3) | 0.6385 (3) | 4.63 (21) |
| C26 | 0.9795 (1) | 0.7052 (3) | 0.5873 (2) | 4.07 (18) |
| C27 | 0.5899 (1) | 0.6686 (2) | 0.5653 (2) | 3.17 (16) |
| C28 | 0.5711 (1) | 0.8043 (3) | 0.5831 (2) | 4.01 (19) |
| C29 | 0.4857 (2) | 0.8266 (3) | 0.5461 (3) | 5.65 (26) |

0*k*0: *k* ≠ 2*n* führten zur monoklinen Raumgruppe P2₁/*n*. Die Gitterkonstanten wurden aufgrund der Beugungswinkel von 25 starken Reflexen mit hohem θ zu *a* = 18.688(8), *b* = 10.624(4), *c* = 13.563(6) Å, β = 110.21(4)° verfeinert; *Z* = 4, *d*_c = 1.31 gm⁻³. Die Intensitäten von insgesamt 5422 Reflexen (θ : 1–21°, Oktanten ±*h*, ±*k*, ±1) wurden mit ω -scans über (1.2 + *t*g θ)° — und jeweils zusätzlich 25% vor und nach einem Reflex zur Untergrundbestimmung — vermessen. Die variable Meßzeit betrug max. 20 s/Reflex. Nach Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe blieben 2705 unabhängige, von denen 2242 mit *F*₀ > 3 δ verwandt wurden. Die Rechnungen erfolgten auf einer Sperry-1100/62-Anlage des HRZ

Tabelle 3. Wichtige Bindungslängen (\AA) und -winkel ($^\circ$) in **2b**

| | | | |
|---------|-----------|-------------|-----------|
| N1—C7 | 1.439 (3) | C7—N1—C18 | 108.2 (4) |
| N1—C18 | 1.497 (3) | S—N1—C7 | 123.4 (3) |
| N1—S | 1.638 (2) | S—N1—C18 | 117.9 (3) |
| C7—C8 | 1.387 (4) | N1—C7—C12 | 110.3 (4) |
| C7—C12 | 1.390 (4) | C8—C7—C12 | 121.5 (4) |
| C8—C9 | 1.383 (4) | C7—C8—C9 | 117.5 (4) |
| C9—C10 | 1.378 (4) | C8—C9—C10 | 121.9 (4) |
| C10—C11 | 1.387 (4) | C9—C10—C11 | 120.3 (5) |
| C11—C12 | 1.389 (4) | C10—C11—C12 | 118.8 (5) |
| C12—C13 | 1.466 (3) | C11—C12—C7 | 120.0 (4) |
| C13—C18 | 1.503 (3) | C7—C12—C13 | 109.2 (4) |
| C13—C14 | 1.326 (4) | C12—C13—C18 | 107.4 (4) |
| C14—C15 | 1.507 (3) | C13—C18—N1 | 104.4 (4) |
| C15—C16 | 1.559 (4) | C18—C13—C14 | 120.5 (5) |
| C16—C17 | 1.552 (4) | C13—C14—C15 | 120.5 (5) |
| C16—C20 | 1.507 (3) | C14—C15—C16 | 110.8 (4) |
| C17—C18 | 1.545 (3) | C15—C16—C17 | 116.7 (4) |
| C17—C19 | 1.510 (3) | C16—C17—C18 | 111.6 (4) |
| C19—O4 | 1.197 (3) | C17—C18—C13 | 109.7 (4) |
| C19—N2 | 1.405 (3) | C17—C16—C20 | 104.0 (4) |
| N2—C20 | 1.381 (3) | C16—C17—C19 | 104.5 (4) |
| N2—C21 | 1.440 (3) | C17—C19—N2 | 108.2 (4) |
| C20—O3 | 1.216 (3) | C19—N2—C20 | 112.4 (5) |
| S—O1 | 1.425 (2) | N2—C20—C16 | 109.4 (5) |
| S—O2 | 1.432 (2) | O1—S—O2 | 120.4 (3) |
| S—C1 | 1.758 (3) | N1—S—C1 | 107.1 (3) |
| C27—C28 | 1.524 (4) | C15—C27—C28 | 114.3 (4) |
| C28—C29 | 1.516 (4) | C27—C28—C29 | 111.7 (5) |

Marburg im System STRUX [13], wobei die Lösung mit direkten Methoden (SHELXS-86 [14]) gelang. Die Verfeinerung erfolgte mit voller Matrix (SHELX76 [15]); für die schwereren Atome wurden anisotrope, für die H-Atome isotrope Temperaturfaktoren verwendet. Obwohl alle H-Atome aufgrund einer Differenzfouriersynthese lokalisiert werden konnten, wurden sie, um die Zahl der Parameter zu verringern, auf ihren Bindungspartnern „reitend“ mit einberechnet [$d(\text{C—H}) = 0.95 \text{ \AA}$]. Mit Verwendung von Gewichten $w = 1/\delta^2(F_o)$ resultierten schließlich Zuverlässigkeitsfaktoren $R_w = \sum \sqrt{w} \Delta / \sum \sqrt{w} |F_o| = 0.029$ bzw. $R_g = (\sum w \Delta^2 / \sum w F_o^2)^{1/2} = 0.032$ ($\Delta = ||F_o| - |F_c||$). Die größte Parameterverschiebung im letzten Zyklus betrug das 0.001fache der Standardabweichung. Die Restmaxima bzw. -minima einer abschließend gerechneten Differenzfouriersynthese waren 0.1 bzw. -0.3 e/\AA^3 . Die resultierenden Atomparameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt*. Die wichtigsten Bindungslängen und Winkel finden sich in Tabelle 3.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52648, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Entsprechend der zentrosymmetrischen Raumgruppe liegen im Kristall beide Enantiomere von **2b** vor (Abb. 2), von denen eines in Abb. 1 gezeigt wird. Das Indolgerüst (Ringe A und B) ist annähernd planar: Die maximale Abweichung von einer „besten Ebene“ beträgt 0.06 Å nach „oben“ (C18) und nach „unten“ (C13). Die N1—S-Bindung zur Benzolsulfonyl-Gruppe ist jedoch um 26.2° gegen diese Ebene „nach oben“ abgewinkelt, d. h. das N1-Atom ist deutlich pyramidalisiert. Die endocyclische N1—C7-Bindung ist mit 1.44 Å nur wenig gegenüber einer Einfachbindung (1.48 Å) verkürzt, der Abstand N1—C18 sogar etwas länger. Entsprechend ist die Doppelbindung der Vinylfunktion C13—C14 von normaler Länge, jedoch gegen die Ebene des Ringes B um 9.1° „nach unten“ abgewinkelt. Da die Bindung C18—C17 am sp³-C-Atom C18 in die gleiche Richtung abgewinkelt ist, ist der Cyclohexen-Ring C insgesamt gegen die Ebene der Ringe A und B „nach unten“ abgeklappt. Er weist, wie in Abb. 3 zu sehen ist, leicht verdrillte Bootkonformation auf (Torsionswinkel C13—C14—C16—C17 = 8.9°), wobei die Ebenen C13, C18, C17 bzw. C14, C15, C16 vom „Boden“ C13, C14, C15, C17 um 42.1° bzw. 29.6° „nach oben“ abgewinkelt sind.

Der Propylrest an C15 steht axial und auf derselben Seite wie die ebenfalls quasiaxiale Benzolsulfonylgruppe. Der Imid-Ring nimmt mit seinem Phenylrest dagegen „*trans*-Stellung“ dazu ein. Wegen sterischer Hinderung zwischen den Phenyl-H-Atomen und den Carbonylgruppen ist der Phenylring an N2 um 64.5° gegen die Ebene des Imidrings verdrillt. Dieser Ring selbst besitzt Briefumschlag-Konformation: C17, C19, O4, N2, C20, O3 liegen gut in einer Ebene (max. Abweichung 0.035 Å), von der C16 um 0.218 Å abweicht.

Experimenteller Teil

Zur Röntgenstrukturanalyse s. allgemeiner Teil; ¹H-NMR-Spektren: Bruker WM 400, δ-Skala. Darstellung und allgemeine analytische Daten von **2** und **3** s. Lit. [9]. Die Kristallzüchtung erfolgte aus Ethylacetat in einer evakuierten Apparatur, die ca. 3 Wochen bei Raumtemperatur stehengelassen wurde.

*1,2,3,3aβ,4β,10,10aβ,10bβ-Octahydro-2-phenyl-10-(phenylsulfonyl)-4α-propylpyrrolo[3,4-*a*]carbazol-1,3-dion (2a)*

¹H-NMR (CDCl₃): 0.99 (t, ³J = 7.3, CH₃), 1.48–1.59 (m, CH₂), 1.84–1.93 (m, 1 H, CH₂), 2.01–2.10 (m, 1 H, CH₂), 2.28–2.34 [m, H_β(4)], 3.30 [dd, ³J (3a, 4) = 6.3, ³J (10b, 3a) = 8.6, H—C (3a)], 4.15 [dd, ³J (10a, 10b) = 7.0, ³J (10b, 3a) = 8.6, H—C (10b)], 4.64–4.67 [m, H—C (10a)], 5.97 [t, t', (dd), ³J (4, 5) = 4.3, ⁴J = 3.3, H—C (5)], 6.93–7.00 (m, 4 arom. H), 7.21–7.32 (m, 4 arom. H), 7.45 (t, t', 2 arom. H), 7.55 (t', 1 arom. H), 7.63 [d', ³J = 8.2, H—C (6)], 7.91 (d', ³J = 7.2, 2 H_o von PhSO₂).

1,2,3,3a β ,4 α ,10,10a β ,10b β -Octahydro-2-phenyl-10(phenylsulfonyl)-4 β -propylpyrrolo[3,4-a]carbazol-1,3-dion (**2b**)

¹H-NMR (CDCl₃): 0.94 (t, ³J = 7.1, CH₃), 1.23–1.58 (m, CH₂CH₂), 3.15 [m, ³J(3a, 4) = 1.20, 1 H, H—C(3a), 3.17 (m, ³J(4,5) = 7.56, 1 H, H—C(4 α -H)], 4.29 [dd, ³J(10a, 10b) = 7.2, ³J(10b, 3a) = 8.81, H—C(10b)], 4.93 [dd, ³J = 7.2, ⁴J(10a, 5) = 3.3, H—C(10a)], 6.25 [dd, ⁴J(10a, 5) = 3.3, ³J(4,5) = 7.56, H—C(5)], 6.97 [t, d' (ddd), 1 arom. H], 7.05 [d' (dd), 2 H₀ von Ph], 7.18–7.35 (m, 5 arom. H), 7.44–7.49 (m, 2 arom. H), 7.54–7.58 (m, 2 arom. H), 7.93 [d' (dd), 2 H₀ von PhSO₂].

N-Phenyl-2-[(*E/Z*)-1'-propyl-2'-(1-phenylsulfonyl)-1*H*-indol-3-yl)ethenyl]-succinimid (**3**)

¹H-NMR (Benzol-*d*₆): 0.85 (t, ³J = 7.1, 3 H, CH₃), 0.95 (t, ³J = 7.3, 3 H, CH₃), 1.08–1.41 (m, 4 H, CH₂), 1.50–1.69 [m, 2 H, CH₂, H—C(2)], 1.86–1.97 (m, 1 H, CH₂), 2.07–2.18 [m, 2 H, CH₂(4)], 2.20–2.28 [m, 1 H, H—C(2)], 2.29–2.43 [m, 2 H, CH₂(4)], 2.53–2.58 (m, 1 H, CH₂), 2.79–2.87 (m, 1 H, CH₂), 5.04 [d', 1 H, H—C(2')], 5.17 [d', 1 H, H—C(2')], 6.70–6.78 (m, 6 arom. H), 6.90–7.13 (m, 14 arom. H), 7.23 (d', 2 arom. H), 7.32 (d', 2 arom. H), 8.00–8.18 (m, 6 arom. H).

Literatur

- [1] Pfeuffer L, Pindur U (1987) *Chimia* 41: 126
- [2] Joule JA (1984) *Adv Heterocyclic Chem* 35: 83 und dort zit. Literatur
- [3] Gribble GW, Saulnier HG (1985) *Heterocycles* 23: 1277 und dort zit. Literatur
- [4] a) Chakraborty DP (1977) *Fortschr Org Naturst* 34: 300; b) Chakraborty DP (1980) *Planta Med* 39: 97; c) Brossi A (1985) *The alkaloids*. Bd. 25, Academic Press, New York
- [5] Sakano K, Nakamura S (1980) *J Antibiotics* 33: 961
- [6] Pindur U, Pfeuffer L (1986) *Chem Ztg* 110: 95 und dort zit. Literatur
- [7] Pfeuffer L, Pindur U (1987) *Tetrahedron Letters* 28: 3079
- [8] Allgemeine Darstellungsverfahren zu Vinylindolen: a) Akgün E, Pindur U (1985) *J Heterocyclic Chem* 22: 585; b) Akgün E, Pindur U (1985) *Chimia* 39: 266; c) Pindur U, Pfeuffer L (1987) *Monatsh Chem* 118: 1031; d) Kano S, Sugino E, Shibuya S, Hibino S (1981) *J Org Chem* 46: 3856
- [9] Pfeuffer L, Pindur U (1987) *Helv Chim Acta* 70: 1419
- [10a] Günther H (1983) NMR-Spektroskopie. G. Thieme, Stuttgart
- [10b] Karplus M (1959) *J Chem Phys* 30: 11
- [11] Lambert JD, Porter QN (1981) *Aust J Chem* 34: 1483
- [12] Spektren-Simulation: Programm PANIC, Bruker-Spectrospin, 1985
- [13] Schmidt RE, Birkhahn M, Massa W (1980) STRUX, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Marburg
- [14] Sheldrick GM (1986) SHELXS-86, program for crystal structure solution. Göttingen
- [15] Sheldrick GM (1976) SHELX76, program for crystal structure determination. Cambridge
- [16] Johnson CK (1965) ORTEP, a fortran thermal ellipsoid plot program for crystal structure illustrations. Report ORNL-3794, Oak Ridge, Tennessee