

Wittig-Olefinierung zu neuen donor- und akzeptor-substituierten 3-Vinylindolen: Optimierte Syntheseverfahren

Ulf Pindur* und **Ludwig Pfeuffer**

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

Wittig Olefination to New Donor and Acceptor Substituted 3-Vinylindoles: Optimized Synthetic Methods

Summary. The optimized Wittig reaction of selectively functionalized 3-acylindoles yield new, and for Diels-Alder reactions highly reactive donor- and acceptor substituted 3-vinylindoles, respectively.

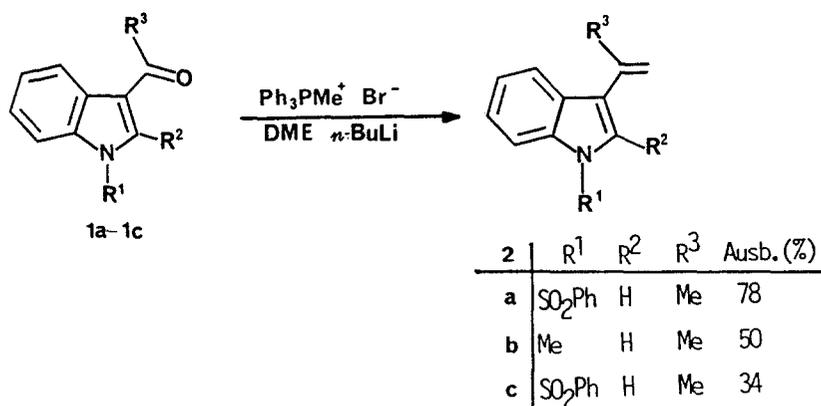
Keywords. 3-Vinylindoles; Donor-, acceptor substituted; Selective synthesis.

Einleitung

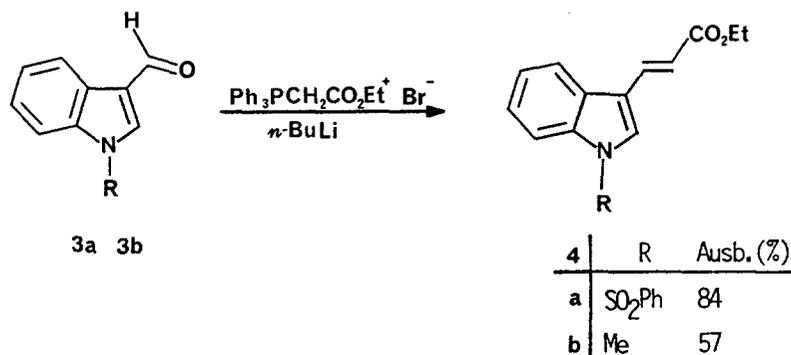
3-Vinylindole stellen präparativ interessante Synthesebausteine zur regio- und stereokontrollierten [b]-Anellierung des Indolgerüsts dar [1], wobei die Diels-Alder-Reaktion als Anwendungsmethode im Vordergrund steht. Um die synthetische Anwendungsbreite dieser 4 π -Reaktionskomponenten systematisch auszuloten, besteht nach wie vor ein Bedarf nach selektiven Verfahren zu 3-Vinylindolen [2]. In Fortsetzung unserer präparativen Studien auf dem Sektor der Vinylheterocyclus-Reihe [3] berichten wir hier daher über die Anwendung der Wittig-Reaktion zur Gewinnung einiger selektiv donor- und akzeptor-funktionalisierter 3-Vinylindole, die von theoretischem und synthetischem Interesse für die [4 + 2]-Cycloaddition sind [4].

Ergebnisse und Diskussion

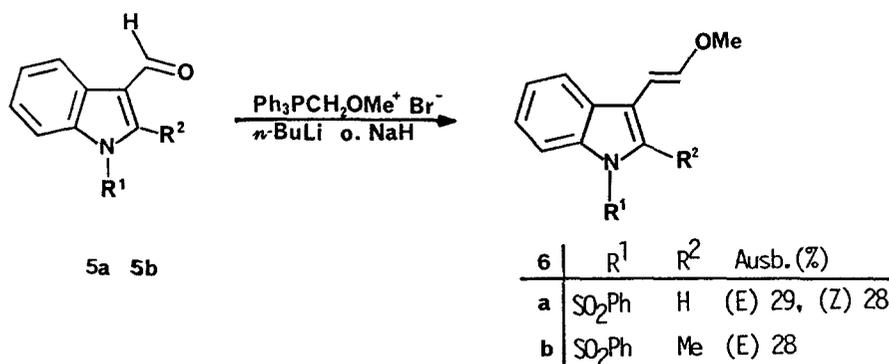
Synthetischer Präcursor zur Darstellung der hierzu geplanten 3-Vinylindole **2**, **4** und **6** sind selektiv substituierte 3-Acyindole **1**, **3** und **5**. Der Zugang zu Acylindolen ist von uns präparativ ausreichend erprobt und in Lit. [5] zusammenfassend beschrieben. Für die Wittig-Olefinierung mit den 3-Acyindolen hat sich als Solvens hochgereinigtes und absolutes 1,2-Dimethoxyethan (*DME*) bewährt. Die Ylide haben wir aus den entsprechenden Triphenylphosphoniumsalzen mit *n*-Butyllithium und in einem Fall auch mit Natriumhydrid *in situ* erzeugt. Nach entsprechender Optimierung ließen sich so aus **1a**–**1c** mit dem Triphenylmethylphosphoniumbromid/*n*-Butyllithium in guten bis zufriedenstellenden Ausbeuten die neuen 3-Vinylindole **2a**–**2c** erhalten.



Die Indol-3-carbaldehyde **3a**, **3b** liefern stereoselektiv (nach 400 MHz-¹H-NMR-Analyse der Rohprodukte kein Z-Isomer nachweisbar) mit dem Ethoxycarbonyltriphenylmethylphosphoran die (*E*)-Indolylacrylsäureethylester **4a**, **4b** in guten Ausbeuten.



5a reagiert mit dem methoxysubstituierten Wittig-Reagenz zum β -methoxy-substituierten 3-Vinylindol **6a**. Durch Variation der Base läßt sich das *E/Z*-Stereoisomerenverhältnis steuern (s. Exp. Teil). Durch Einführung einer 2-Methylgruppe in **5a** (\rightarrow **5b**) erhält man stereoselektiv (¹H-NMR-spektroskopisch kein Z-Isomer in der Rohproduktmischung nachweisbar) (*E*)-**6b**. Der Enolether **6a** stellt einen synthetisch attraktiven Synthesebaustein zur Gewinnung des antibiotisch aktiven 4-Demethoxycarbazomycins dar [1].



Die bei der Wittig-Olefinierung mit den hier verwendeten funktionalisierten Phosphoniumsalzen beobachteten Stereoselektivitäten stimmen mit literaturbekannten Ergebnissen voll überein [6].

Die Konstitutionen und Konfigurationen von **2**, **4** und **6** wurden durch die 400 MHz-¹H-NMR-Spektren sowie in einigen Fällen durch die ¹³C-NMR-Spektren (*J*-modulierte Spin-Echo-Experimente, vollgekoppelte Spektren) zweifelsfrei gesichert.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn) für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Linström-Gerät. Massenspektren: Varian MAT (70 eV). ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bei 400 und 100.6 MHz: Bruker WM 400. Elementaranalysen: Carlo Erba Strumentazione. Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Merck), 0.063–0.200 mm. Flash-Chromatographie: Kieselgel 60 (Merck), 0.040–0.063 mm. Alle Reaktionen wurden in hochgereinigtem 1,2-Dimethoxyethan (*DME*) und unter Argonatmosphäre durchgeführt.

1-(Phenylsulfonyl)-3-ethenyl-indol (2a)

3.25 g (9 mmol) Triphenylmethylphosphoniumbromid, in 40 ml *DME* suspendiert, werden bei –15 °C mit 5.7 ml (9 mmol) einer 1.6 *M* Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt und anschließend 15 min bei 20 °C gerührt. Der Ansatz wird auf Eis gegeben und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Der organische Rückstand wird eingengt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb.: 1.55 g (78%), farblose Kristalle, Schmp. 67 °C (Methanol).

¹H-NMR (*DMSO-d*₆): δ (ppm) = 5.34 (dd, ²*J* = –1.7 Hz, ³*J*_{cis} = 12.0 Hz, 1 H, C2'-³*J*_{cis}H_{trans}), 5.90 (dd, ²*J* = –1.7 Hz, ³*J*_{trans} = 18.0 Hz, C2'-H_{cis}), 6.85 (dd, ³*J*_{cis} = 12.0 Hz, ³*J*_{trans} = 18.0 Hz, 1 H, C1'-H), 6.85–7.69 (m, 5 H, arom. H), 7.86 (d, ³*J* = 7.1 Hz, 1 H, C4-H), 7.96–8.04 (m, 4 H, arom. H). ¹³C-NMR (*DMSO-d*₆): δ (ppm) = 113.25 (C7), 115.65 (C2'), 120.59 (C4), 123.80 (C5), 124.84 (C3), 125.09 (C6), 126.60 (SO₂Ph-C3/5), 127.35 (C2 und C1'), 128.34 (C3a), 129.75 (SO₂Ph-C2/6), 134.70 (C7a), 134.55 (SO₂Ph-C4), 136.83 (SO₂Ph-C1). MS: *m/e* 283 (*M*⁺, 27%), 77 (100%). C₁₆H₁₃NO₂S (283.35); ber. C 67.82 H 4.62 N 4.94; gef. C 67.78 H 4.64 N 4.91.

1-Methyl-3-(2-propenyl)-indol (2b)

Darstellung wie bei der Gewinnung von **2a**, jedoch mit einem 13 mmolaren Ansatz der beiden Reaktanten. Der Rückstand wird mit der Flash-Chromatographie (Petrolether 40–60 °C/Ethylacetat 9:1) aufgereinigt. Ausb.: 1.0 g (50%), gelbes Öl, das sich nicht unzersetzt destillieren läßt [7].

¹H-NMR (*DMSO-d*₆): δ (ppm) = 2.11 (bs, 3 H, C1'-CH₃), 3.48 (s, 3 H, NCH₃), 5.12 (m, 1 H, C2'-H), 5.44 (m, 1 H, C2'-H), 6.83 (s, 1 H, C2-H), 6.90–7.38 (m, 3 H, arom. H), 7.81 (m, 1 H, C4-H). MS: *m/e* 171 (*M*⁺, 100%). C₁₂H₁₃N (171.24); ber. C 84.08 H 7.65 N 8.17; gef. C 83.88 H 7.80 N 7.99.

1-(Phenylsulfonyl)-3-(2-propenyl)-indol (2c)

4.3 g (12 mmol) Triphenylmethylphosphoniumbromid werden in 20 ml *DME* suspendiert und bei –45 °C mit 8.14 ml (13 mmol) einer 1.6 *M* Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Nach Zugabe von 3.0 g (10 mmol) **1c** wird die Reaktionstemperatur innerhalb von 1 h auf 20 °C erhöht und anschließend der Ansatz auf Eis gegossen. Die Extraktion der wäßrigen Phase mit Diethylether liefert nach dem Einengen einen öligen Rückstand der aus Petrolether umkristallisiert wird. Ausb.: 1.0 g (34%), farblose Kristalle, Schmp. 90–91 °C (Petrolether 40–60 °C).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 2.06 (s, 3 H, CH_3), 5.13 (s, 1 H, $\text{C}2'\text{-H}$), 5.44 (s, 1 H, $\text{C}2'\text{-H}$), 7.20 und 7.28 (t, 1 H, $\text{C}5\text{-H}$ oder $\text{C}6\text{-H}$), 7.49 (t, 2 H, $\text{SO}_2\text{Ph-C}3/5\text{-H}$), 7.58 (t, 1 H, $\text{SO}_2\text{Ph-C}4\text{-H}$), 7.76 (d, $^3J = 8.0\text{ Hz}$, 1 H, $\text{C}7\text{-H}$), 7.78 (s, 1 H, $\text{C}2\text{-H}$), 7.89 (d, $^3J = 8.3\text{ Hz}$, 1 H, $\text{C}4\text{-H}$), 7.93 (d, $^3J = 7.6\text{ Hz}$, 2 H, $\text{SO}_2\text{Ph-C}2/6\text{-H}$). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 22.65 (ddq, $^1J = 131.1\text{ Hz}$, $^3J = 7.0\text{ Hz}$, $^3J = 11.1\text{ Hz}$, CH_3), 113.26 (dd, $^1J = 173.3\text{ Hz}$, $^3J = 7.6\text{ Hz}$, $\text{C}7$), 113.83 (qt, $^1J = 159.5\text{ Hz}$, $^3J = 5.9\text{ Hz}$, $\text{C}2'$), 121.29 (dd, $^1J = 171.9\text{ Hz}$, $^3J = 8.1\text{ Hz}$, $\text{C}5$), 123.28 (m, $\text{C}3$), 123.83 (dd, $^1J = 161.0\text{ Hz}$, $^3J = 7.2\text{ Hz}$, $\text{C}4$), 124.36 (d, $^1J = 194.0\text{ Hz}$, $\text{C}2$), 124.89 (dd, $^1J = 162.2\text{ Hz}$, $^3J = 7.7\text{ Hz}$, $\text{C}6$), 126.66 (ddd, $^1J = 167.9\text{ Hz}$, 3J unauflöst, $\text{SO}_2\text{Ph-C}2/6$), 128.68 (m, $\text{C}3\text{a}$), 129.74 (dd, $^1J = 166.0\text{ Hz}$, $^3J = 7.6\text{ Hz}$, $\text{SO}_2\text{Ph-C}3/5$), 134.56 (ddd, $^1J = 164.0\text{ Hz}$, $^3J = 7.7\text{ Hz}$, $^3J = 8.2\text{ Hz}$, $\text{SO}_2\text{Ph-C}4$), 134.77 (dd, 3J unauflöst, $\text{C}7\text{a}$), 135.73 (d, $^3J = 6.9\text{ Hz}$, $\text{C}1'$), 136.83 (dd, $^3J = 8.7\text{ Hz}$, $^3J = 9.1\text{ Hz}$, $\text{SO}_2\text{Ph-C}1$). MS: m/e 297 (M^+ , 58%), 156 (100%). $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ (297.08); ber. C 68.67 H 5.09 N 4.71; gef. C 69.01 H 5.17 N 4.41.

(E)-3-(1-Phenylsulfonyl-indol-3-yl)-propensäureethylester (**4a**)

5.41 g (12 mmol) Triphenylethoxycarbonylmethylphosphoniumbromid werden in 40 ml *DME* suspendiert und bei 20 °C mit 7.9 ml (10 mmol) einer 1.6 *M* Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Anschließend gibt man 3.0 g (10 mmol) **3a** hinzu und rührt bei 20 °C 26 h lang. Danach wird auf Eis gegeben und die wäßrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Der Rückstand der organischen Fraktion wird zunächst aus Petrolether (40–60 °C) und dann aus Methanol umkristallisiert. Ausb.: 3.15 g (84%), farblose Kristalle, Schmp. 135 °C (Petrolether/Methanol).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 1.32 (t, $^3J = 7.1\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.25 (q, $^3J = 7.1\text{ Hz}$, 2 H, CO_2CH_3), 6.50 (d, $^3J = 16.2\text{ Hz}$, 1 H, $\text{C}2'\text{-H}$), 7.29–7.38 (2 \times t, 2 H, $\text{C}5\text{-H}$ und $\text{C}6\text{-H}$), 7.45 (t, 2 H, $\text{SO}_2\text{Ph-C}3/5\text{-H}$), 7.55 (t, 1 H, $\text{SO}_2\text{Ph-C}4\text{-H}$), 7.76 (d, $^3J = 16.2\text{ Hz}$, 1 H, $\text{C}1'\text{-H}$), 7.81 (d, 1 H, $\text{C}7\text{-H}$), 7.82 (s, 1 H, $\text{C}2\text{-H}$), 7.89 (d, 2 H, $\text{SO}_2\text{Ph-C}2/6\text{-H}$), 7.99 (d, $^3J = 8.2\text{ Hz}$, 1 H, $\text{C}4\text{-H}$). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 14.09 (q, $^1J = 126.1\text{ Hz}$, 3J unauflöst, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 59.84 (m, $^1J = 148.6\text{ Hz}$, 3J unauflöst, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 113.27 (dd, $^1J = 167.1\text{ Hz}$, $^3J = 7.2\text{ Hz}$, $\text{C}7$), 117.64 (m, $\text{C}3$), 118.02 (d, $^1J = 166.3\text{ Hz}$, $\text{C}2'$), 120.84 (dd, $^1J = 163.0\text{ Hz}$, $^3J = 7.9\text{ Hz}$, $\text{C}4$), 124.32 (dd, $^1J = 161.8\text{ Hz}$, $^3J = 7.6\text{ Hz}$, $\text{C}5$), 125.52 (dd, $^1J = 163.0\text{ Hz}$, $^3J = 7.7\text{ Hz}$, $\text{C}6$), 126.72 (ddd, $^1J = 165.7\text{ Hz}$, 3J unauflöst, $\text{SO}_2\text{Ph-C}2/6$), 127.47 (m, $\text{C}3\text{a}$), 129.87 (dd, $^1J = 166.1\text{ Hz}$, $^3J = 7.7\text{ Hz}$, $\text{SO}_2\text{Ph-C}3/5$), 129.87 (dd, $^1J = 224\text{ Hz}$, $^3J = 6.2\text{ Hz}$, $\text{C}2$), 134.72 (m, $\text{C}7\text{a}$), 134.85 (ddd, $^1J = 164.5\text{ Hz}$, 3J unauflöst $\text{SO}_2\text{Ph-C}4$), 135.28 (d, $^1J = 156.2\text{ Hz}$, $\text{C}1'$), 163.57 (dd, 3J unauflöst, $\text{SO}_2\text{Ph-C}1$), 166.17 (s, CO). MS: m/e 355 (M^+ , 100%). $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}$ (355.41); ber. C 64.21 H 4.82 N 3.94; gef. C 64.10 H 4.82 N 3.93.

(E)-3-(1-Methylindol-3-yl)-propensäureethylester (**4b**)

Zusammensetzung des Ansatzes wie bei der Herstellung von **4a**. Man erhitzt die Suspension 4 h unter Rückflußtemperatur. Der Rückstand der organischen Phase wird mit Flash-Chromatographie (Petrolether 40–60 °C/Ethylacetat 8:2) aufgereinigt. Ausb.: 1.22 g (57%), hellgelbe Kristalle, Schmp. 102 °C (Petrolether 40–60 °C/Chloroform).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 1.25 (t, $^3J = 7.1\text{ Hz}$, 3 H, CH_2CH_3), 3.80 (s, 3 H, NCH_3), 4.16 (q, $^3J = 7.1\text{ Hz}$, 2 H, CH_2CH_3), 6.34 (d, $^3J = 15.9\text{ Hz}$, 1 H, $\text{C}2'\text{-H}$), 7.19 und 7.26 (t, $^3J = 7.5\text{ Hz}$, 1 H, $\text{C}5\text{-H}$ und $\text{C}6\text{-H}$), 7.51 (d, $^3J = 8.1\text{ Hz}$, 1 H, $\text{C}7\text{-H}$), 7.82 (d, $^3J = 15.9\text{ Hz}$, $\text{C}1'\text{-H}$), 7.87 (d, $^3J = 7.8\text{ Hz}$, 1 H, $\text{C}4\text{-H}$), 7.91 (s, 1 H, $\text{C}2\text{-H}$). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 14.25 (q, $^1J = 126.3\text{ Hz}$, OCH_2CH_3), 32.75 (q, $^1J = 139.3\text{ Hz}$, NCH_3), 59.26 (t, $^1J = 142.9\text{ Hz}$, OCH_2CH_3), 110.56 (s, $\text{C}3$), 110.62 (dd, $^1J = 160.7\text{ Hz}$, $^3J = 7.1\text{ Hz}$, $\text{C}7$), 111.00 (d, $^1J = 161.1\text{ Hz}$, $\text{C}2'$), 119.83 (dd, $^1J = 159.2\text{ Hz}$, $^3J = 7.7\text{ Hz}$, $\text{C}4$), 121.04 (dd, $^1J = 159.4\text{ Hz}$, $^3J = 7.2\text{ Hz}$, $\text{C}5$), 122.44 (dd, $^1J = 159.3\text{ Hz}$, $^3J = 7.6\text{ Hz}$, $\text{C}6$), 125.34 (m, $\text{C}3\text{a}$), 134.98 (d, $^1J = 185.9\text{ Hz}$, $\text{C}2$), 137.74 (m, $\text{C}7\text{a}$), 138.06 (d, $^1J = 151.6\text{ Hz}$, $\text{C}1'$), 167.11 (s, CO). MS: m/e 229 (100%). $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (229.11); ber. C 73.33 H 6.60 N 6.11; gef. C 73.30 H 6.65 N 6.08.

1-(Indol-3-yl)-2-methoxy-ethen 6

Variante a: Zu einer Suspension von 13.7 g (40 mmol) Methoxymethyltriphenylphosphoniumbromid in 60 ml *DME* wird 1.0 g (40 mmol) Natriumhydrid bei -20°C zugesetzt und der Ansatz innerhalb von 15 min auf 20°C gebracht. Danach gibt man 33 mmol **5** hinzu und rührt weitere 15 min bei 20°C , gibt den Ansatz anschließend auf Eis und extrahiert mit Diethylether. Der Rückstand der organischen Phase wird mit der Flash-Chromatographie (Petrolether $40-60^{\circ}\text{C}$ /Ethylacetat 9:1) getrennt.

Variante b: 11.0 g (32 mmol) Methoxymethyltriphenylphosphoniumbromid werden in 150 ml *DME* suspendiert und bei -70°C mit 19.5 ml (32 mmol) einer 1.6 *M* Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Nach 15 min werden bei 20°C 27 mmol **5** zugegeben und man rührt noch weitere 15 min. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der Variante a beschrieben.

(Z)-1-(Phenylsulfonyl-indol-3-yl)-2-methoxy-ethen (6a)

Ausb.: Var. a, 2.9 g (28%), Var. b, 0.43 g (4%), farblose Kristalle, Schmp. 126°C (Petrolether/Ethylacetat).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 3.86 (s, 3 H, OCH_3), 5.40 (dd, $^3J = 6.5$ Hz, $^4J = 0.4$ Hz, 1 H, C1'-H), 6.27 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 1 H, C2'-H), 7.20 und 7.28 (t, 1 H, C5-H und C6-H), 7.39 (t, 2 H, $\text{SO}_2\text{Ph-C3/5-H}$), 7.48 (t, 1 H, $\text{SO}_2\text{Ph-C4-H}$), 7.51 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz, 1 H, C7-H), 7.87 (dd, $^3J = 9.3$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H, $\text{SO}_2\text{Ph-C2/6-H}$), 7.95 (dd, $^4J = 0.4$ Hz, 1 H, C2-H), 7.96 (dd, $^3J = 7.2$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, 1 H, C4-H). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 60.48 (OCH_3), 93.39 (C1'), 112.99 (C7), 117.20 (C3), 119.54 (C4), 123.0 (C2), 123.23 (C6), 124.82 (C5), 126.29 ($\text{SO}_2\text{Ph-C2/6}$), 129.07 (C3a), 129.60 ($\text{SO}_2\text{Ph-C3/5}$), 133.65 ($\text{SO}_2\text{Ph-C1}$), 134.26 ($\text{SO}_2\text{Ph-C4}$), 136.97 (C7a), 149.43 (C2'). MS: *m/e* 313 (M^+ , 30%), 172 (100%). $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$ (313.08); ber. C 65.16 H 4.83 N 4.47; gef. C 65.11 H 4.94 N 4.29.

(E)-1-(Phenylsulfonyl-indol-3-yl)-2-methoxy-ethen (6a)

Ausb.: Var. a 3.0 g (29%), Var. b 1.17 g (12%), farblose Kristalle, Schmp. 81.5°C (Petrolether/Chloroform).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 3.22 (s, 3 H, CH_3), 5.94 (d, $^3J = 13.0$ Hz, 1 H, C1'-H), 7.25 (t, 1 H, arom. H), 7.34 (t, 1 H, arom. H), 7.39 (d, $^3J = 13.0$ Hz, 1 H, C2'-H), 7.51 (t, 2 H, $\text{SO}_2\text{Ph-C3/5-H}$), 7.59 (t, 1 H, arom. H), 7.73 (d, 1 H, C7-H), 7.80 (s, 1 H, C2-H), 7.91–7.98 (m, 3 H, C4-H und $\text{SO}_2\text{Ph-C2/6-H}$). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 56.31 (CH_3), 94.85 (C1'), 113.21 (C7), 118.88 (C3), 120.33 (C4), 120.52 (C2), 123.35 (C6), 124.80 (C5), 126.38 ($\text{SO}_2\text{Ph-C3/5}$), 129.08 (C3a), 129.50 ($\text{SO}_2\text{Ph-C2/6}$), 134.19 ($\text{SO}_2\text{Ph-C4}$), 134.25 ($\text{SO}_2\text{Ph-C1}$), 136.94 (C7a), 149.90 (C2'). MS: *m/e* 313 (M^+ , 23%), 172 (100%). $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$ (313.08); ber. C 65.16 H 4.83 N 4.47; gef. C 65.11 H 4.85 N 4.51.

(E)-1-(1-Phenylsulfonyl-2-methylindol-3-yl)-2-methoxy-ethen (6b)

Ausb.: Var. a 0.460 g (28%), farblose Kristalle, Schmp. $84-85^{\circ}\text{C}$ (Methanol).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 2.49 (s, 3 H, C2- CH_3), 3.58 (s, 3 H, OCH_3), 5.70 (d, $^3J = 13.1$ Hz, 1 H, C1'-H), 6.96 (d, $^3J = 13.1$ Hz, 1 H, C2'-H), 7.15 (pt, 1 H, C5- oder C6-H), 7.21 (pt, 1 H, C5- und C6-H), 7.45 (pt, 2 H, $\text{SO}_2\text{Ph-C3/C5-H}$), 7.71 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, $\text{SO}_2\text{Ph-C2/C6-H}$), 7.99 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H, C4-H). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): δ (ppm) = 12.98 (q, $^1J = 129.7$ Hz, C2- CH_3), 56.34 (dq, $^1J = 144.3$ Hz, $^3J = 6.4$ Hz, OCH_3), 95.06 (qd, $^1J = 154.1$ Hz, 3J unaufgelöst, C1'), 114.04 (dd, $^1J = 166.2$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, C7), 116.41 (m, C3), 119.52 (dd, $^1J = 161.2$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, C4), 123.70 (dd, $^1J = 160.3$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, C6), 124.16 (dd, $^1J = 161.4$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, C5), 125.98 (ddd, $^1J = 165.4$ Hz, 3J unaufgelöst, $\text{SO}_2\text{Ph-C2/C6}$), 128.64 (m, C3a), 129.68 (dd, $^1J = 165.3$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{SO}_2\text{Ph-C3/C5}$), 131.37 (m, C2), 134.23 (pd, $\text{SO}_2\text{Ph-C4}$), 135.58 (m, $\text{SO}_2\text{Ph-C1}$), 131.67 (m, C7a), 150.88 (d, $^1J = 180.9$ Hz, C2'). MS: *m/e* 327 (M^+ , 46%), 186 (100%). $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$ (327.09); ber. C 66.04 H 5.24 N 4.28; gef. C 66.04 H 5.29 N 4.12.

Literatur

- [1] Pindur U. (1988) *Heterocycles* **27**: 1253
- [2] Akgün E., Pindur U. (1985) *J. Heterocycl. Chem.* **22**: 585
- [3] Pindur U., Pfeuffer L. (1987) *Monatsh. Chem.* **118**: 1031
- [4] Neue strukturelle Aspekte an 3-Vinylindolen: Pindur U., Pfeuffer L. (1989) *Monatsh. Chem.* **120**: 27
- [5] Pindur U., Pfeuffer L., Flo C. (1986) *Chem. Ztg.* **110**: 307; und dort zit. Lit.
- [6] Zum Mechanismus und zur Stereoselektivität der Wittig-Reaktion: Schlosser M. (1972) *Topics in Stereochemistry* **5**: 1; Bestmann H. J. (1983) *Topics in Current Chemistry* **109**: 85
- [7] Bergamasco R., Porter Q. N., Yap C. (1977) *Austr. J. Chem.* **30**: 1531

Eingegangen 21. Juni 1988. Angenommen 27. August 1988