

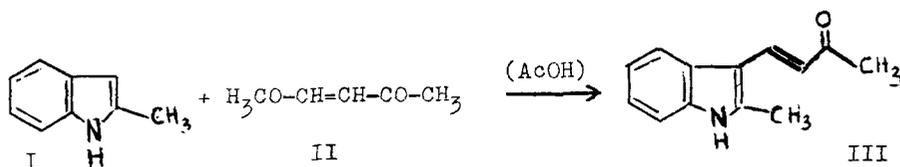
ZUR SYNTHESE VON  $\alpha$ -METHYL- $\beta$ -(3-OXOBUTEN-1-YL)-INDOL (III)

H.-J. Teuber und G. Schmitt

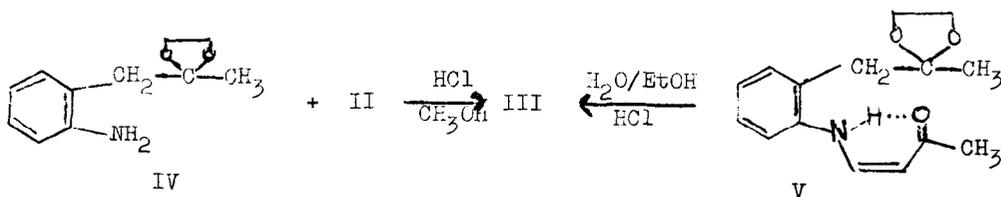
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Received in Germany 4 November 1971; received in UK for publication 23 November 1971)

$\alpha$ -Methyl-indol (I) reagiert mit 1-Methoxy-buten-(1)-on-(3) (II) unter Kondensation in der Indol- $\beta$ -Stellung zu Verbindung III<sup>1)</sup>:

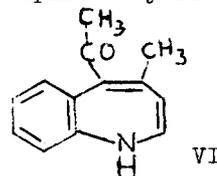


Wir erhielten Verbindung III ebenfalls, als wir das aus dem Äthylenketal des o-Amino-benzylmethylketons (IV) und II bereitete Ketal V in wässrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Mineralsäure auf dem Wasserbad erhitzten (Ausb. 80%). Das Oxobutenylindol III entsteht ausserdem, wenn man das Ketal IV mit 1 Mol-Äquivalent II in bei 0° gesättigter methanolischer Salzsäure mehrere Tage stehen lässt.



Man kommt also zum gleichen Ergebnis, ob man IV erst am Stickstoff substituiert und dann mit Säure umlagert oder aber ob man die Komponenten in Gegenwart von methanol. Salzsäure reagieren lässt. In jedem Fall ist das C-Substitutionsprodukt, das gelbe, vinyloge Amid III<sup>2)</sup> die stabilere Form, verglichen mit dem entsprechenden N-3-Oxobutenylindol.

Da nach dem NMR-Spektrum Verbindung V überwiegend in der cis-Form vorliegt, wurde ursprünglich postuliert, dass die bei der Ketal-Spaltung entstehende Carbonyl-Funktion die benachbarte Methylen-Gruppe so aktivieren würde, dass diese mit der Keto-Gruppe des Butanon-Restes zu einem Benzazepin VI cyclisieren würde<sup>3)</sup>. Dass es sich bei dem so synthetisierten Produkt nicht um das anfangs vermutete Benzazepin VI sondern um Verbindung III handelt, zeigen die völlige Übereinstimmung der physikalischen Daten mit dem auf dem Wege I  $\rightarrow$  III



synthetisierten Produkt. Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt ( $179^{\circ}$ ) stimmen überein, ebenso die IR-Carbonyl- und NH-Banden bei 1600 bzw. 3100/cm (KBr-Pressling). Auch die UV-Spektren sind gleich ( $\lambda_{\max}$  224, 275, 359 m $\mu$  in Methanol).

Das NMR-Spektrum beweist ebenfalls Konstitution III: Einem ABCX-System der aromatischen Protonen überlagert sich ein AB-System der Vinyl-Protonen (trans-Kopplung mit  $J = 16$  Hz). Eine vicinale HN-CH-Kopplung, die im Falle VI zu erwarten wäre, wird nicht beobachtet, wohl aber eine Verschärfung des  $\text{CH}_3$ -Signals bei 2.55 ppm, wenn man im NH-Signal einstrahlt. Ein für VI zu erwartender Kern-Overhauser-Effekt wird beim Einstrahlen an der Stelle des NH-Signals ebenfalls vermisst.

#### Literatur:

- 1) W.E. Noland und D.N. Robinson, J. Org. Chem. 22, 1134 (1957).  
W.E. Noland und J.E. Johnson, Tetrahedron Letters 1962, 589.
- 2) H.-J. Teuber, D. Cornelius und H. Pfaff, Chem. Ber. 96, 2617 (1963).  
Vgl. auch H.-J. Teuber, U. Reinehr und D. Cornelius, Tetrahedron Letters 1965, 1703.
- 3) H.-J. Teuber und G. Emmerich, Tetrahedron Letters 1970, 4069.

Wir danken Herrn Dr. R.A. Spragg, Perkin Elmer, Beaconsfield, sowie Herrn Dr. F.W. Wehrli, Varian AG, und Herrn Dr. Cavagna, Farbwerke Hoechst, für NMR-Messungen.