

Hans Plieninger und Willy Lehnert

Eine neue Synthese für Hydro-benz[cd]indol-Derivate

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

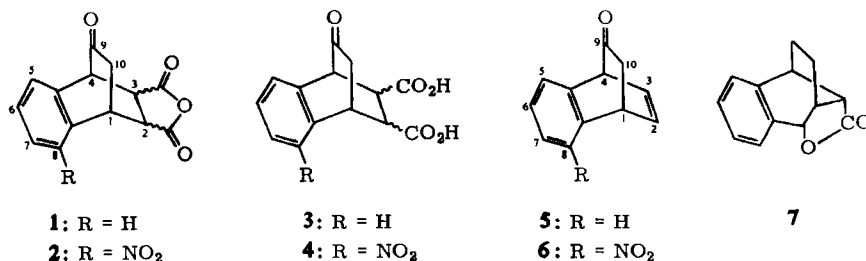
(Eingegangen am 4. Februar 1967)

Durch anodische Bis-Decarboxylierung der *o*-Dicarbonsäuren **3** und **8** werden die verbrückten Olefine **5** bzw. **12** dargestellt. Bei den Nitro-dicarbonsäuren **4** und **9** versagt die Methode. Die Bis-Decarboxylierung der *o*-Dicarbonsäuren **3**, **4**, **8** und **9** mit Bleitetraacetat in Pyridin ergibt die Olefine **5**, **6**, **12** und **13**. **13** liefert nach Reduktion und Acetylierung **15**, das durch Ozonisierung und Zinkreduktion in das Carbinol **16** übergeführt wird. Aus **16** lassen sich der enolisierte Aldehyd **19** und die Enolacetate **17** und **20** gewinnen. Ozonspaltung von **17** führt zu den Ketonen **23** und **24**. Letzteres läßt sich mit Methallylmagnesiumchlorid zu **25** umsetzen.

Vor einigen Jahren wurde über eine einfache Darstellung von Indolyl-(4)-acetaldehyd aus 5-Acetamino-1,4-dihydro-naphthalin berichtet¹⁾. Die vorliegende Arbeit bringt, in Erweiterung dieser Reaktion, die Darstellung einiger neuer Hydro-benz[cd]indol-Derivate, die uns für Synthesen biologischer Vorstufen von Clavin-Alkaloiden interessant erschienen.

Als Ausgangsmaterial dient das Addukt **2** aus 5-Nitro-naphthol-(2) und Maleinsäureanhydrid, dessen Darstellung in der voranstehenden Mitteilung beschrieben ist. Der entscheidende Schritt der Synthese besteht in der oxydativen Bis-Decarboxylierung der Ketodicarbonsäure **4** oder ihres Acetals **9** zu den Olefinen **6** bzw. **13**.

Durch Bis-Decarboxylierung mit Bleitetraacetat erhielten bereits *Kitahonoki* und *Takano*²⁾ aus der *exo*-Form³⁾ von **3** das Olefin **5** in 10-proz. Ausbeute neben 14% des Lactons **7**.



¹⁾ H. Plieninger und K. Suhr, Chem. Ber. 89, 270 (1956).

²⁾ K. Kitahonoki und Y. Takano, Tetrahedron Letters [London] 24, 1597 (1963).

³⁾ „*exo*-Form“ bedeutet hier, daß die Carboxylgruppen gegenüber der Brücke *trans* stehen. Vgl. die voranstehende Mitteilung.

Wegen der geringen Ausbeute, die *Mangold*⁴⁾ unabhängig von den japanischen Autoren beobachtete, suchten wir nach einer besseren Methode.

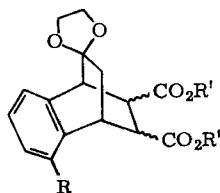
Wir fanden, daß die anodische oxydative Bis-Decarboxylierung von **3** und **8** in 90-proz. wäßrigem Pyridin unter Zusatz von etwas Triäthylamin nach *Corey* und *Casanova*⁵⁾ die Olefine **5** und **12** in 51- bzw. 39-proz. Ausbeute ergibt. Die Bis-Decarboxylierung ist innerhalb eines größeren Temperaturbereichs möglich.

So erhielten wir noch bei -30° 8.6% **5**. Möglicherweise ist die Methode zur Darstellung thermisch instabiler Olefine interessant. Das Lacton **7** haben wir bei der Elektrolyse nicht beobachtet. Daraus ist zu schließen, daß die anodische Bis-Decarboxylierung und diejenige mit Bleitetraacetat offenbar nach verschiedenen Mechanismen ablaufen.

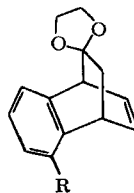
Leider versagte die anodische oxydative Bis-Decarboxylierung bei der Nitro-dicarbonsäure **4***, offenbar wegen Reduktion der Nitrogruppe. Nach Trennung der beiden Elektroden durch ein Diaphragma konnten geringe Ausbeuten an **6** erzielt werden.

Wir versuchten daraufhin, die Bis-Decarboxylierung mit Bleitetraacetat zu verbessern. Dies gelang durch Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel. Wir erhielten, ausgehend von einem *exo-endo*-Isomerengemisch der Dicarbonsäuren **3** bzw. **4**, Ausbeuten von 23 bzw. 15% Olefin **5** bzw. **6**. Dabei trat auch das Lacton **7** bzw. ein entsprechendes Nitrolacton auf, das wir jedoch nicht weiter untersuchten. Setzt man reine *endo*-Dicarbonsäure **3** ein, so entsteht kein Lacton.

Da wir uns durch einen Schutz der Ketogruppe bessere Resultate versprochen, stellten wir die Acetal-dicarbonsäuren **8** und **9** durch alkalische Verseifung der Ester **10** und **11** her. Letztere sind aus den entsprechenden Ketoestern durch Umacetalisierung mit 2-Methyl-2-äthyl-1,3-dioxolan und *p*-Toluolsulfonsäure zugänglich.



- 8**: R = H ; R' = H
9: R = NO₂; R' = H
10: R = H ; R' = CH₃
11: R = NO₂; R' = CH₃



- 12**: R = H
13: R = NO₂
14: R = NH₂
15: R = NHCOCH₃

Die oxydative Bis-Decarboxylierung von **8** und **9** mit Bleitetraacetat ergibt die Olefine **12** und **13**, die durch präparative Dünnschichtchromatographie von den auch hier wieder auftretenden Lactonen und Verunreinigungen abgetrennt werden. Die in zahlreichen Versuchen ermittelte durchschnittliche Ausbeute an Nitro-olefin **13** beträgt 28%, bezogen auf Nitro-anhydrid **2**.

Im weiteren Verlauf der Synthese wurde **13** mit Eisen(II)-hydroxid zum Amin **14** reduziert. Die Acetylierung am Stickstoff ergibt **15**, das dem anfangs erwähnten 5-Acetamino-1.4-dihydro-naphthalin entspricht.

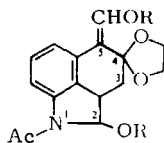
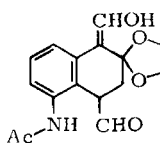
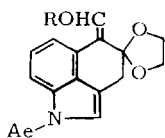
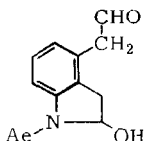
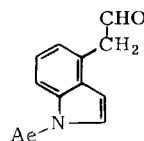
*) Die Darstellung von **4** ist in der voranstehenden Mitteil. beschrieben.

4) *D. Mangold*, Dissertat., Univ. Heidelberg 1962.

5) *E. J. Corey* und *J. Casanova*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 165 (1963).

Nach Ozonisierung von **15** bei -75° in Essigester/Eisessig und Reduktion mit Zinkstaub erhält man eine kristalline Verbindung (86%). Sie zeigt im IR-Spektrum Absorptionsmaxima bei 3220 und 3390/cm, die zwei OH-Gruppen oder einer OH- und einer NH-Gruppe zuzuordnen sind. Aus der Analyse errechnet sich die Summenformel $C_{16}H_{17}NO_5$. Von den zur Diskussion stehenden Formeln **16** und **18** bevorzugen wir **16**, da eine Amid-II-Bande im IR-Spektrum fehlt, wie man sie für **18** erwartet.

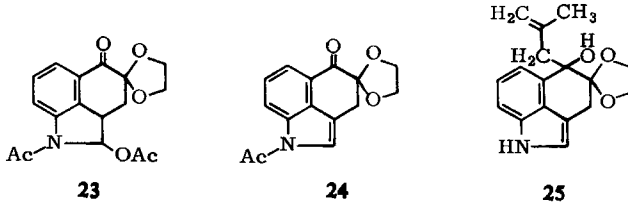
Auch hatten wir in einer früheren Arbeit¹⁾ das der Verbindung **16** entsprechende Carbinolamin **21** als Semicarbazon isolieren können.

**16**: R = H**17**: R = Ac**18****19**: R = H**20**: R = Ac**21****22**

Bemerkenswert ist die große Säurebeständigkeit von **16**. Während **21** schon bei gelindem Erwärmen mit Essigsäure oder beim Stehenlassen mit verd. Oxalsäure Wasser zu **22** abspaltet, verändert sich **16** beim Kochen in Eisessig oder Eisessig/Xylol nicht. Erst durch Zusatz von Oxalsäure zu einem siedenden Gemisch von Eisessig/Toluol (2:1) kann man die Wasserabspaltung zu **19** erzwingen. Offenbar liegt das tricyclische System von **16** gewellt vor und ist nur schwer zum Benzindol-System **19** einzuebnen. Die zu 71% entstehende, schwach gelbe Verbindung **19** enthält eine Acetylgruppe, hat die Massenzahl 285 und läßt sich durch Acetylierung in **20** überführen. Das IR-Spektrum überrascht insofern, als es eine OH-Bande bei 3420/cm und nur eine Carbonylabsorption (bei 1696/cm) aufweist. Diese Daten lassen den Schluß zu, daß, wenigstens im festen Zustand (KBr-Preßling), nicht der freie Aldehyd sondern die Enolform **19** vorliegt. Dies macht auch verständlich, warum **19** bisher nicht mit Phosphor-Ylenen (Wittig-Reaktion) umgesetzt werden konnte.

Die OH-Gruppe in **16** läßt sich leicht acetylieren, wobei gleichzeitig auch die Enolgruppe acetyliert wird. Die entstandene Diacetyl-Verbindung **17** spaltet bereits in siedendem Toluol/Eisessig ein Mol Essigsäure ab und geht in **20** über. Hierbei verschiebt sich die Amid-I-Bande von 1680 nach 1710/cm, was für die Bildung eines *N*-acetylierten Indolsystems charakteristisch ist. Die Lage der Enolestergruppe (1768/cm) bleibt nahezu unverändert. Eine Bande bei 1664/cm in **20** läßt auf die Enolesterdoppelbindung schließen.

Eine weitere Stütze für die Struktur von **17** ist der Ozonabbau. Es resultiert das Keton **23**, das wiederum in siedendem Toluol/Eisessig unter Zusatz von Oxalsäure ein Mol. Essigsäure abspaltet und **24** ergibt. Dieses läßt sich mit Methallylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran zum Alkohol **25** umsetzen. Die *N*-Acetylgruppe wird dabei abgespalten.



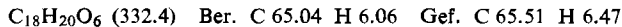
25 zeigt im UV ein charakteristisches Indolspektrum mit einem Maximum bei 335 m μ und einer Schulter bei 343 m μ . Die Maxima sind gegenüber Indol um 10 m μ nach längeren Wellen verschoben. Im IR-Spektrum erkennt man bei 3458/cm die NH-Schwingung des Indols, bei 3285/cm eine OH-Gruppe und bei 3075/cm die Wasserstoff-Streckschwingung einer endständigen Methylengruppe. Eine Carbonyl-absorption ist nicht mehr vorhanden.

Eine Umwandlung der Acetalgruppe in eine Amino- oder Methylaminogruppe, wie sie in den Clavin-Alkaloiden vorliegt, haben wir noch nicht in Angriff genommen.

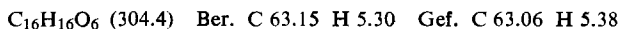
Dem *Fonds der Chemischen Industrie (Fonds der Chemie)* danken wir für eine finanzielle Beihilfe, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* für eine Spende und Überlassung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

9.9-Äthylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-1r.4c-äthano-naphthalin-dicarbonsäure-(2t.3t)-dimethylester*) (**10**): 50.0 g (0.15 mMol) des Dimethylesters der exo-Dicarbonsäure **3****) werden mit 150 ccm 2-Methyl-2-äthyl-1.3-dioxolan und 1.0 g *p*-Toluolsulfonsäure 40 Min. zum Sieden erhitzt. Das entstehende Methyläthylketon destilliert dabei zusammen mit überschüss. Dioxolan langsam ab. Nach Entfernen des restlichen Lösungsmittels i. Vak. versetzt man mit Äther, saugt das auskristallisierte Reaktionsprodukt ab und wäscht mit Äther und Wasser nach. Ausb. 47.0 g (89%) vom Schmp. 93.5–95° (aus Äthanol).



9.9-Äthylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-1r.4c-äthano-naphthalin-dicarbonsäure-(2t.3t) (**8**): 20.0 g (60 mMol) **10** werden mit 80 ccm Methanol und 10.1 g (183 mMol) Kaliumhydroxid 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab, versetzt mit 50 ccm Wasser und bringt unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 1 *n* HCl auf den pH-Wert von 3–4. Bei 0° wird nun weiter bis pH 1 angesäuert, der Niederschlag schnell abzentrifugiert, mit Eiswasser nochmals aufgeschlämmt und filtriert. Man wäscht mit wenig Eiswasser nach und trocknet über Kaliumhydroxid i. Vak. Ausb. 15.2 g (83%) vom Schmp. 225–226°.



*) Wegen der Nomenklatur sei auf die voranstehende Mittel. und l. c.³⁾ verwiesen.

**) Siehe die voranstehende Mittel. und l. c.³⁾.

Die Verbindung ist schwer rein zu erhalten, da sie sich beim Umkristallisieren aus Wasser/Äthanol in eine besonders schön kristallisierte Verbindung vom Schmp. 120–130° umwandelt. Das Reaktionsprodukt ist nicht die Ketosäure 3; es wurde noch nicht aufgeklärt.

9-Oxo-1.4-dihydro-1.4-äthano-naphthalin (5) und 9.9-Äthylendioxy-1.4-dihydro-1.4-äthano-naphthalin (12)

a) *Elektrolyse*: 2 mMol der Dicarbonsäure 3 bzw. 8 werden in 1.12 ccm Triäthylamin und 100 ccm 90-proz. wäbr. Pyridin unter Stickstoff und bei magnetischem Rühren elektrolysiert, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbt. Die Versuchsbedingungen und Ausbeuten sind der Tabelle zu entnehmen. Nach der Reaktion wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und dieser nacheinander mit verd. Essigsäure bis zur sauren Reaktion, mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser neutral gewaschen. Man trocknet und destilliert den Äther ab. Der Rückstand ist die Rohausb.

Bedingungen und Ausbeuten bei der Elektrolyse*) von 5 und 12

Substanz	Außen-Temp.	Zeit (Stdn.)	Spannung (V)	Stromstärke (mA)	Rohausb. %
<i>exo-endo-3</i>	Rückfluß	4	140	250—80	20
<i>exo-endo-3</i>	15°	4	140	85—28	30
<i>exo-endo-3</i>	—30°	4	140	14	8.6
<i>exo-endo-3</i>	80°	9	140	270—160	37
<i>exo-endo-3</i>	20—25°	9	220	215—241	39
<i>exo-endo-3</i>	Rückfluß	9	220	700—400	43
<i>exo-endo-3</i>	20°	15	220	180—70	51
<i>exo-endo-8</i>	15°	4	140	160—25	27
<i>exo-endo-8</i>	80—85°	9	140	310—65	39

*) Elektroden-Material: Platin 2×2 cm; Abstand 2 cm.

b) Mit *Bleitetraacetat*: 2.60 g (10 mMol) der *exo-endo-Ketodicarbonsäure 3* werden in 50 ccm absol. Pyridin auf 65–70° erwärmt und unter Stickstoff und Rühren mit 8.86 g (20 mMol) *Bleitetraacetat* versetzt. Es setzt kräftige Kohlendioxidentwicklung ein. Nach 5 Min. kühlt man rasch ab und versetzt mit 100 ccm 25-proz. Essigsäure und 200 ccm Äther. Die äther. Schicht wird mit 100 ccm 25-proz. Essigsäure, dann mit Natriumhydrogencarbonat- und zuletzt mit gesätt. Natriumchlorid-Lösung neutral gewaschen. Nach Abdestillieren des Äthers hinterbleiben 1.52 g eines Olefin/Lacton-Gemisches, das präparativ dünnschicht-chromatographisch an Kieselgel HF, Merck, mit Äther als Laufmittel aufgetrennt wird. Das Olefin läuft am schnellsten. Ausb. 386 mg (23%) 5 vom Schmp. 56.5–58° (aus Äthanol), identisch mit dem aus 12 durch saure Hydrolyse erhältlichen Keton.

Das Lacton 7 befindet sich unweit vom Start und kann mit Aceton extrahiert werden. Ausb. 297 mg (14%) vom Schmp. 196–196.5° (aus Äthanol).

Die Verbindungen 5 und 7 sind mit den von *Kitahonoki* und *Takano*²⁾ beschriebenen identisch (Schmp. und IR-Spektrum).

Ausgehend von 3.04 g (10 mMol) 8 erhält man nach der gleichen Vorschrift 0.64 g (40%) 12, Schmp. 108–110°.

C₁₄H₁₄O₂ (214.3) Ber. C 78.53 H 6.59 Gef. C 78.35 H 6.66

Hydrolyse von 12: Eine Probe 12 wird in einem Gemisch aus verd. *Salzsäure* und Äthanol 20 Std. bei 40° stehengelassen. Man verdünnt mit Wasser, extrahiert mit Äther, neutralisiert

diesen mit Natriumcarbonatlösung, trocknet und dampft die Ätherlösung ein. Das zurückbleibende Öl kristallisiert beim Anreiben mit Äthanol. Schmp. 57°. Misch-Schmp. mit 5 57°.

8-Nitro-9-oxo-1.4-dihydro-1.4-äthano-naphthalin (6): 3.05 g (10 mMol) 4*) werden mit 8.86 g (20 mMol) *Bleitetraacetat*, wie für 5 angegeben, umgesetzt. Es resultieren 870 mg eines Olefin/Lacton-Gemisches, das präparativ dünnenschichtchromatographisch an Kieselgel mit Äther/Petroläther (3 : 1) als Laufmittel aufgetrennt wird. Das Olefin befindet sich im Streifen mit dem größten R_F -Wert. Ausb. 330 mg (15%) vom Schmp. 125–127° (aus Äthanol).

$C_{12}H_9NO_3$ (215.2) Ber. C 67.01 H 4.22 N 6.52 Gef. C 66.79 H 4.30 N 6.34

8-Nitro-9.9-äthylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-1r.4c-äthano-naphthalin-dicarbonssäure-(2ξ.3ξ)-dimethylester (11): 5.74 g (20 mMol) 2*) werden mit 400 ccm *Methanol* und 4 ccm *Acetylchlorid* 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt den Rückstand in 150 ccm Essigester auf, wäscht mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und trocknet. Nach Abdestillieren des Essigesters hinterbleibt ein langsam kristallisierendes Öl, das sogleich 40 Min. mit 80 ccm 2-Methyl-2-äthyl-1.3-dioxolan und 0.6 g *p-Toluolsulfonsäure* zum Sieden erhitzt wird. Man verfährt weiter wie für 10 angegeben. Ausb. 6.10 g (81%) vom Schmp. 230–231° (aus Essigester).

$C_{18}H_{19}NO_8$ (377.4) Ber. C 57.27 H 5.35 N 3.72 Gef. C 57.32 H 5.18 N 3.89

8-Nitro-9.9-äthylendioxy-1.2.3.4-tetrahydro-1r.4c-äthano-naphthalin-dicarbonssäure-(2ξ.3ξ) (9): 7.55 g (20 mMol) 11 werden mit 3.36 g (60 mMol) *Kaliumhydroxid* in 50 ccm *Methanol* 19 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Man puffert mit 50-proz. Salzsäure auf pH 10, dampft i. Vak. zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in 20 ccm Wasser auf und verfährt weiter, wie bei 8 angegeben. Ausb. 6.63 g (95%) vom Schmp. 237–242° (Zers.).

Auf eine nähere Charakterisierung wurde wegen der Unbeständigkeit der Acetalsäure verzichtet. Ihre Struktur wird durch den Abbau zum Olefin 13 gesichert.

8-Nitro-9.9-äthylendioxy-1.4-dihydro-1.4-äthano-naphthalin (13): 1.75 g (5 mMol) 9 werden mit 4.43 g (10 mMol) *Bleitetraacetat*, wie für 5 (Darstellung b) angegeben, umgesetzt. Man erhält 500–600 mg eines braunen Öls, aus dem durch präparative Dünnenschichtchromatographie an Kieselgel HF, Merck, mit Äther/Petroläther (3 : 1) 355–485 mg Roholefin abgetrennt werden können. Aus sehr wenig Äthanol erhält man 260–380 mg reines *Olefin* vom Schmp. 73–74°. Ausb. (über 50 Ansätze gemittelt): 363 mg (28%).

Die Verbindung ist nach Schmp. und IR-Spektrum identisch mit dem in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Olefin.

8-Amino-9.9-äthylendioxy-1.4-dihydro-1.4-äthano-naphthalin (14): 1.30 g (5 mMol) 13 in 65 ccm 75-proz. wäBr. Äthanol werden unter kräftigem Rühren mit 16.68 g (60 mMol) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in 45 ccm Wasser versetzt. Man erhitzt zum Sieden und läßt innerhalb 5 Min. 40 ccm konz. Ammoniak hinzutropfen. Nach 10 Min. läßt man abkühlen, gibt 6.36 g (60 mMol) wasserfreies Natriumcarbonat hinzu und destilliert i. Vak. das Wasser/Alkohol-Gemisch ab. Aus dem Rückstand gewinnt man das Amin durch Auskochen mit dreimal 100 ccm Essigester. Man klärt mit wenig Aktivkohle, dampft die Essigesterlösung i. Vak. ein und wäscht die zurückbleibenden Kristalle mit wenig Äther. Ausb. 1.05 g (91%) vom Schmp. 181–183° (aus Äthanol).

$C_{14}H_{15}NO_2$ (229.3) Ber. C 73.33 H 6.59 N 6.11 Gef. C 73.09 H 6.52 N 6.21

N-Acetylderivat 15: 919 mg (4 mMol) 14 werden mit 15 ccm *Pyridin* und 15 ccm *Acetanhydrid* 12 Stdn. bei 20° stengelassen. Man versetzt mit 15 ccm Wasser, destilliert den Haupt-

*) Vgl. die voranstehende Mitteil.

anteil der Lösungsmittel i. Vak. ab und nimmt in 50 ccm Essigester auf. Das restliche Pyridin wird mit 25-proz. Essigsäure entfernt, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. 1.1 g (85%) vom Schmp. 185–186° (aus Äthanol).

$C_{16}H_{17}NO_3$ (271.3) Ber. C 70.84 H 6.32 N 5.16 Gef. C 70.69 H 6.46 N 5.42

2-Hydroxy-4.4-äthylendioxy-5-hydroxymethylen-1-acetyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-benz[cd]-indol (16): 135 mg (0.5 mMol) **15** werden in 5 ccm Eisessig und 5 ccm Essigester bei -75° bis zur beginnenden Blaufärbung mit ca. 5-proz. Ozon behandelt. Überozonisierung senkt die Ausbeute erheblich. Man versetzt sofort mit 2–3 Spatelspitzen Zinkstaub und rührt 10 Min. bei $+50^\circ$. Danach wird filtriert, das Filtrat mit 50 ccm Essigester versetzt, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralgewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt ein klares Öl, das, mit wenig Äthanol angerieben, kristallisiert. Ausb. 125–143 mg (83–95%) vom Schmp. 135–139° (aus Äthanol).

$C_{16}H_{17}NO_5$ (303.3) Ber. C 63.36 H 5.65 N 4.62 Gef. C 63.14 H 5.73 N 4.91

4.4-Äthylendioxy-5-hydroxymethylen-1-acetyl-1.3.4.5-tetrahydro-benz[cd]indol (19): 120 ccm Toluol, 60 ccm Eisessig und 300 mg Oxalsäure werden so lange in einer Destillationsapparatur erhitzt, bis $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens übergegangen ist (Sdp. 104°). Dann gibt man 152 mg (0.5 mMol) **16** hinzu und destilliert langsam noch weitere 15 Min. Der Rest des Lösungsmittels wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit 20 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 70 ccm Essigester geschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Essigesters hinterbleiben gelbliche Kristalle; aus Äthanol Ausb. 101 mg (71%) vom Schmp. 115–118°.

$C_{16}H_{15}NO_4$ (285.3) Ber. $1\text{CH}_3\text{CO}$ 15.14 Gef. CH_3CO 16.50

4.4-Äthylendioxy-2-acetoxy-5-acetoxymethylen-1-acetyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-benz[cd]-indol (17): 152 mg (0.5 mMol) **16** werden in 3 ccm Pyridin und 3 ccm Acetanhydrid 6 Std. bei Raumtemp. stehengelassen. Man versetzt mit 5 ccm Wasser, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt mit 50 ccm Essigester auf und schüttelt nacheinander mit 25-proz. Essigsäure, gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser. Nach Trocknen und Abdestillieren des Essigesters i. Vak. hinterbleibt ein klares Öl, das kristallisiert. Ausb. 145–172 mg (75–89%) vom Schmp. 156–157° (aus Äthanol).

$C_{20}H_{21}NO_7$ (387.4) Ber. C 62.01 H 5.47 N 3.62 $3\text{CH}_3\text{CO}$ 33.33
Gef. C 62.05 H 5.60 N 3.85 CH_3CO 32.89

4.4-Äthylendioxy-5-acetoxymethylen-1-acetyl-1.3.4.5-tetrahydro-benz[cd]indol (20): 155 mg (0.4 mMol) **17** werden, wie für **19** beschrieben, jedoch ohne Zusatz von Oxalsäure, behandelt. Ausb. 124–128 mg (95–98%), Schmp. 192–194° (aus Äthanol).

$C_{18}H_{17}NO_5$ (327.3) Ber. C 66.04 H 5.24 N 4.28 Gef. C 66.23 H 5.25 N 4.44

4.4-Äthylendioxy-2-acetoxy-5-oxo-1-acetyl-1.2.2a.3.4.5-hexahydro-benz[cd]indol (23): 155 mg (0.4 mMol) **17** werden bei -75° in 60 ccm Essigester bis zur gerade beginnenden Blaufärbung ozonisiert. Man hydriert anschließend 1 Stde. bei Raumtemp. und Normaldruck mit Palladium/Bariumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt ein halbkristallines Produkt, das mit wenig Äthanol behandelt wird. Ausb. 46–50 mg (35–45%), Schmp. 180–185° (aus Äthanol).

$C_{17}H_{17}NO_6$ (331.3) Ber. C 61.62 H 5.18 N 4.23 $2\text{CH}_3\text{CO}$ 25.98
Gef. C 61.38 H 5.43 N 4.39 CH_3CO 25.55

4.4-Äthylendioxy-5-oxo-1-acetyl-1.3.4.5-tetrahydro-benz[cd]indol (24): 165 mg (0.5 mMol) **23** werden, wie bei **19** beschrieben, behandelt. Ausb. 102–110 mg (ca. 75%) vom Schmp. 170–171° (aus Äthanol).

$C_{15}H_{13}NO_4$ (271.3) Ber. C 66.41 H 4.83 N 5.17 Gef. C 66.67 H 4.76 N 5.36

5-Hydroxy-4.4-äthylendioxy-5-[β -methyl-allyl]-1.3.4.5-tetrahydro-benz[cd]indol (25): Aus 360 mg *Magnesiumspänen* und 1.15 ccm *Methylalchlorid* wird in absol. Tetrahydrofuran eine Grignard-Lösung hergestellt, deren Gehalt man titrimetrisch bestimmt. Man gibt nun 2 mMol davon zu einer Lösung von 135 mg (0.5 mMol) **24** in 5 ccm Tetrahydrofuran. An den Eintropfstellen tritt Rotfärbung auf, die jedoch nach genügendem Reagenszusatz verblaßt. Man rührt noch $\frac{1}{2}$ Stde. und hydrolysiert mit Ammoniumchlorid-Lösung. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Essigester aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Essigesters hinterbleibt ein Öl. Man reinigt es durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Äther als Laufmittel. Der Streifen mit dem größten R_F -Wert enthält das Hauptprodukt. Die farblosen Kristalle werden aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 46 mg (32%) vom Schmp. 202–212°.

$C_{17}H_{19}NO_3$ (285.3) Ber. C 71.56 H 6.71 N 4.91 Gef. C 71.63 H 6.83 N 5.08

[66/67]