

Mitt. XV: Struktur und Reaktivität von
isoanellierten heterocyclischen Systemen mit $4n\pi$ - und
($4n + 2$) π -Elektronen [1].

2-*t*-Butyl-4-methyl-2,4-dihydropyrrolo[3,4-*b*]indole.
Reaktionen mit aktivierten CC-Dienophilen

Gerald Dyker und Richard P. Kreher*

Fachbereich Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie II
Universität Dortmund, Postfach 50 05 00,
D-4600 Dortmund 50, FRG
Eingangen am 16 August 1988

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Jan Thesing in freundschaftlicher Verbundenheit
und fachlicher Dankbarkeit zum 65. Geburtstag gewidmet.

Reactions of 2-*t*-butyl-4-methyl-2,4-dihydropyrrolo[3,4-*b*]indoles with *N*-aryl-maleimides have been investigated. The formation of 1:1-cycloadducts is influenced by substituents at 1,3-position. The consecutive transformations of these intermediates can be controlled by nucleophilic solvents or reagents. Ring opening reactions occur at the labile *N,O*-acetal group of the cycloadducts followed by elimination or addition reactions.

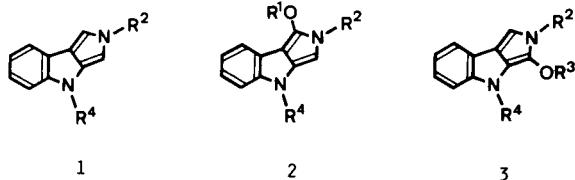
J. Heterocyclic Chem., 26, 941 (1989).

2-*t*-Butyl-2,4-dihydropyrrolo[3,4-*b*]indole (**1**) bis **3** sind durch komplementäre und konvergente Synthesen rationell zugänglich [2]. Diese tricyclischen Hetarene sind aufgrund der Topologie des π -Systems ideale Modellverbindungen und wurden mit aktivierten CC-Dienophilen (u. a. Maleinsäure-*N*-arylimiden) umgesetzt, um sowohl den spezifischen Einfluß des anellierten Indol-Systems als auch die positions-abhängige Wirkung von Donator-Gruppen ($G =$ Alkoxy) auf Cycloadditions- oder Additionsreaktionen zu untersuchen [3,4]; außerdem wurde geprüft, ob sich diese Konkurrenzreaktionen durch Temperatur- oder Solvenswahl beeinflussen und zur Synthese von polyfunktionellen oligocyclischen Verbindungen nutzen lassen.

gleich mit dem isoelektronischen 2-*t*-Butyl-benzof[*h*]indolol wichtig [5]. Die Stabilisierungsenergie des Indol-Systems ($E_R = 23.8$ kcal/mol; REPE = 0.047 β [6,7]) ist offensichtlich - verglichen mit dem carbocyclischen Naphthalin ($E_R = 30.5$ kcal/mol; REPE = 0.055 β [6,7]) nicht ausreichend, um die [4 + 2]-Cycloaddition mit diesem Dienophil in 1,3-Stellung energetisch zu ermöglichen.

2-*t*-Butyl-4-methyl-2,4-dihydropyrrolo[3,4-*b*]indole **2a** und **3a** mit einem Donator-Substituenten $G^1 = \text{OCH}_3$ oder $G^3 = \text{OCH}_3$ in 1- oder 3-Stellung reagieren mit Maleinsäure-*N*-arylimiden bereits bei -80 bis -60° ; die Existenz der Cycloaddukte **5a** und **6a** kann spektroskopisch ebenso wie die Konfiguration einwandfrei gesichert werden.

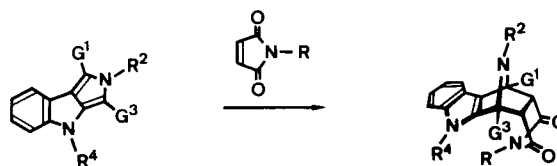
Formelbild I



a) $R^1, R^3 = \text{Methyl}$ b) $R^1, R^3 = \text{Ethyl}$
 $R^2 = \text{tert-Butyl}$ $R^4 = \text{H, CH}_3$

Die Substituenten am 5-Ring haben offensichtlich einen markanten Einfluß auf die chemische Reaktivität des 14π -Elektronensystems und die Selektivität der Folgereaktionen. Die *t*-Butyl-Gruppe am Heteroatom bedingt generell eine sterische Stabilisierung der reaktiven 1,3-Stellungen. Das in diesen Positionen unsubstituierte tricyclische Hetaren **1** ($G^1 = G^3 = \text{H}$) verhält sich unter den üblichen Bedingungen inert gegenüber Maleinsäure-*N*-arylimiden; dieser Befund ist für den Reaktivitätsver-

Formelbild II



1 $G^1 = G^3 = \text{H}$ 4
2 $G^1 = \text{OR}^1, G^3 = \text{H}$ 5
3 $G^1 = \text{H}, G^3 = \text{OR}^3$ 6

$R = 4\text{-Methylphenyl}$
 $R = 2,4,6\text{-Trimethylphenyl}$
 $R = 4\text{-Fluorphenyl}$

Das ^1H -Dublett bei $\delta = 5.09$ bzw. 5.19 ppm des Protons H-4 am Brückenkopf mit einer Kopplungskonstanten $^3J_{3,4} = 4.6$ bzw. 5.0 Hz ist spezifisch für die *endo*-Konfiguration mit einem Diederwinkel zwischen H-3 und H-4 von ca. 50° . Das *exo*-konfigurierte Diels-Alder-Addukt hat nach

Molekülmodellen einen Diederwinkel von 90° ; nach der Karplus-Conroy-Beziehung [8] ergibt sich daraus eine Kopplungskonstante $^3J_{3,4} = 0$ Hz. Ein entsprechendes $1H$ -Singulett für H-4 wird nicht beobachtet; demnach liegt ausschließlich das *endo*-konfigurierte Cycloaddukt **5a** bzw. **6a** vor.

Das AA'BB'-Signal für R = 4-Methylphenyl ist gleichfalls für die *endo*-Konfiguration charakteristisch. Der A-Teil bei $\delta = 5.50$ ppm wird den Protonen H-2' und H-6', der B-Teil bei $\delta = 6.87$ ppm den Protonen H-3' und H-5' zugeordnet. Der Anisotropieeffekt des anellierten Hetarens ist für die deutliche Hochfeld-Verschiebung des A-Teiles verantwortlich [9].

Das Cycloaddukt **5a** ist thermisch instabil, so daß bereits bei -60° zunehmende Zersetzung erkennbar ist. Folgereaktionen lassen sich durch elektrophile oder nucleophile Reagenzien beeinflussen; in Abhängigkeit vom Solvens wurden vor allem Umwandlungen des Diels-Alder-Adduktes **6a** studiert und aufgeklärt.

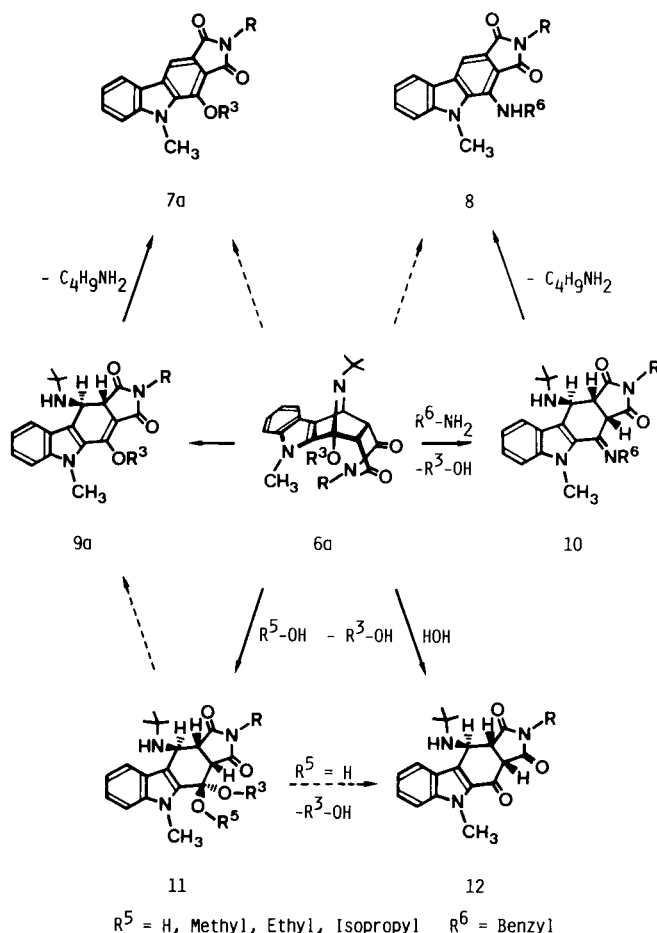
Dieses Cycloaddukt **6a** bildet in absolutem Chloroform bei Raumtemperatur das substituierte Carbazol **7a** (Ausb. 68%, Schmp. 283-285°); diese Umwandlung verläuft einheitlich und wird wahrscheinlich durch Säure katalysiert. Die Ringöffnung erfolgt regiospezifisch an der *N,O*-Ketal-Gruppe und die Aromatisierung tritt durch Abspaltung von *t*-Butylamin ein.

In protischen Solventien laufen gleichfalls Folgereaktionen unter Ringöffnung ab; der Reaktionsverlauf kann durch nucleophile Reagenzien gesteuert werden. Das Cycloaddukt **6a** mit $R^5 = CH_3$ liefert in Dichlormethan mit primären Alkanolen (Methanol oder Ethanol) isolierbare und charakterisierbare tetracyclische Ketale **11** (Ausb. 70-85%). Die Ringöffnung an der *N,O*-Ketal-Gruppe wird durch die Beteiligung des Alkanols induziert und durch die Bildung der stabilen *N,O*-Ketale **11** unterstützt.

Die stereochemische Reaktionskontrolle kann durch komplementäre Reaktionen demonstriert werden. Die tricyclischen Hetarene **3a** ($R^3 = CH_3$) und **3b** ($R^3 = C_2H_5$) wurden einerseits mit dem gleichen Dienophil [Maleinsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid] umgesetzt und die korrespondierenden Cycloaddukte **6a** und **6b** andererseits alternativ mit Ethanol oder Methanol behandelt. Die resultierenden Ketale **11ab** und **11ba** sind diastereoisomer und unterscheiden sich ausschließlich in der Konfiguration an C-1.

2-Propanol verhält sich ähnlich wie die eingesetzten primären Alkanole; die Ringöffnung erfolgt regiospezifisch und die Addition des sekundären Alkohols stereospezifisch. In *t*-Butanol nehmen die Folgereaktionen des Cycloadduktes **6a** einen anderen Verlauf; der tertiäre Alkohol ist vermutlich aus sterischen Gründen nicht unmittelbar am Reaktionsablauf beteiligt. Das Cycloaddukt

Formelbild III



bildet einerseits - ebenso wie in aprotischen Solventien (Chloroform) - das substituierte Carbazol **7a** (Ausb. 15%) und liefert andererseits das substituierte 3,4-Dihydrocarbazol **9a** (Ausb. 85%). Diese Umwandlungsprodukte sind spektroskopisch einwandfrei nachweisbar, analytisch aber nicht direkt trennbar.

Das Cycloaddukt **6a** reagiert in Ether mit Wasser hauptsächlich zum tetracyclischen Keton **12** (Schmp. 281-282°), das mit 85 proz. Ausbeute isolierbar ist. Die Ringöffnung an der *N,O*-Ketal-Gruppe wird in diesem Fall wahrscheinlich durch das Wasser unterstützt und die Stabilisierung durch Eliminierung von Methanol erreicht.

Das Cycloaddukt **6a** kann mit Benzylamin gezielt in das substituierte 1-Imino-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol **10** (Ausb. 98%, Schmp. 107°) übergeführt werden. Die Ringöffnung wird durch das primäre Amin initiiert und die reaktive Zwischenstufe durch Abspaltung von Methanol stabilisiert. In Gegenwart von Essigsäure tritt Eliminierung von *t*-Butylamin und Aromatisierung zum anellierten Carbazol **8** (Ausb. 92%, Schmp. 190°) ein. Diese Umwandlung ist für die chemische Beweisführung und Strukturaufklärung wichtig.

Table 1
Ausgewählte ¹H-NMR-spektroskopische Daten (Deuteriochloroform): δ [ppm]

	NCH ₃	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	sonstige
7a	4.25	8.40	8.14	7.36	7.61	7.51	OCH ₃ : 4.34
8	4.30	8.27	8.13	7.38	7.61	7.51	NHCH ₂ : 4.46 ³ J = 7.4 Hz NHCH ₂ : 6.10
	H-2	H-3	H-4	R ¹	R ⁵	sonstige	
6a	4.14 ³ J _{2,3} = 8.6 Hz ³ J _{3,4} = 5.0 Hz	3.81	5.19	OCH ₃ : 3.68	-	C(CH ₃) ₃ : 1.08 NCH ₃ : 3.84	
9a	-	3.87 ³ J = 14.7 Hz	4.69	OCH ₃ : 4.48		C(CH ₃) ₃ : 1.22 NCH ₃ : 3.93	
10	4.96 ³ J _{2,3} = 8.4 Hz ³ J _{3,4} = 1.7 Hz	3.80	5.14	-	-	NCH ₂ CH ₂ : 5.19, 5.47 ² J = 16.9 Hz	
11aa	4.06 ³ J _{2,3} = 7.9 Hz ³ J _{3,4} = 1.8 Hz	3.75	4.97	OCH ₃ : 3.73	OCH ₃ : 3.09	C(CH ₃) ₃ : 1.28 NCH ₃ : 3.97	
11ab	4.05 ³ J _{2,3} = 8.4 Hz ³ J _{3,4} = 1.1 Hz	3.76	4.95	OCH ₃ : 3.72	OCH ₂ H _B CH ₃ : 2.95, 3.62 ² J = 8.8 Hz ³ J = 7.2 Hz	C(CH ₃) ₃ : 1.28 NCH ₃ : 3.95	
11ba	4.08 ³ J _{2,3} = 8.4 Hz ³ J _{3,4} = nicht aufgelöst	3.73	4.95	OCH ₂ H _B CH ₃ : 3.87, 4.21 ² J = 8.2 Hz ³ J = 6.9 Hz	OCH ₃ : 3.09	C(CH ₃) ₃ : 1.28 NCH ₃ : 3.99	
12	4.28 ³ J _{2,3} = 7.9 Hz ³ J _{3,4} = 1.8 Hz	3.84	5.25	-	-	C(CH ₃) ₃ : 1.31 NCH ₃ : 4.05	

Substituenten (R⁴ = H, Methyl) am mittelständigen Heteroatom beeinflussen nach sondierenden Untersuchungen beträchtlich den Reaktionsverlauf. Bei Umsetzungen des tricyclischen Hetarens **3a** (R⁴ = H) mit Maleinsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid entsteht intermediär offensichtlich ein dipolares Addukt, das unter *O*-Entalkylierung reagiert [10].

Die Folgereaktionen des Cycloadduktes **6a** werden anscheinend durch die labile *N,O*-Ketal-Gruppe und durch die Ringspannung verursacht; der sterische Einfluß des anellierten 5-Ringes ist erheblich. In dieser Hinsicht bestehen markante Unterschiede zu den Cycloaddukten der 1-Alkoxy-2-alkyl-2*H*-isoindole [3,11].

Nach den vorliegenden Befunden dominiert im Fall des tricyclischen Hetarens **3a** die Cycloaddition mit Maleinsäure-*N*-arylimiden. Die Solvataion mit polaren Lösungsmitteln reicht nicht aus, um eine Michael-Addition in 1-Stellung zu induzieren [12]. Durch die Wahl des Lösungsmittels gelingt es aber, die Folgereaktionen des Cycloadduktes **6a** gezielt zu beeinflussen.

Reaktionen des tricyclischen Hetarens **3a** mit Ethindicarbonsäuredimethylester lassen sich überraschend einfach durch Wahl der Reaktionsbedingungen (polare oder

unpolare Solventien) zu Michael- oder Diels-Alder-Addukten steuern. Durch Solvataion mit polaren Lösungsmitteln kann die Reaktionsrichtung markant verändert werden. Die Annahme einer gemeinsamen dipolaren Zwischenstufe - sowohl für die Diels-Alder-Reaktion als auch für die Michael-Addition - ist einsichtig und steht mit den experimentellen Befunden in Übereinstimmung. Die aktuellen Ergebnisse sind präparativ, mechanistisch und theoretisch von beträchtlichem Interesse und dürften ein Beitrag zur Klärung kontroverser Vorstellungen über den ein- oder mehrstufigen Verlauf von Additionsreaktionen sein [13,14,15,16].

EXPERIMENTELLER TEIL

Umsetzungen mit Maleinsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid.

endo-1,4-*t*-Butylamino-4-methoxy-9-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-carbazol-2,3-dicarbonensäure-*N*-(4-methylphenyl)imid (**5a**).

2-*t*-Butyl-1-methoxy-4-methyl-2,4-dihydropyrrolo[3,4-*b*]indol (**2a**) (13 mg, 51 μmol) wird in 0.5 ml Deuteriochloroform mit 9.6 mg (51 μmol) Maleinsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid bei -60° umgesetzt. Nach ¹H-NMR-Spektrum liegt ein komplexes Produktgemisch vor; das 1:1-Cycloaddukt **5a** wird als Haupt-

komponente identifiziert; $^1\text{H-NMR}$ (Deuteriochloroform): 300 MHz, -50° , $\delta = 1.21$ (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.20 (s, 3H, Ph-CH_3), 3.59 (s, 3H, OCH_3), 4.00 (s, 3H, NCH_3), 5.09 (d, $^3J_{4,3} = 4.6$ Hz, 1H, H-4)*, 5.50 (AA', 2H, H-2', H-6'), 6.86 (BB', 2H, H-3', H-5'), 7.19-7.41 (m, 3H, H-6, H-7, H-8), 7.69 (m(d), 1H, H-5). *Die Signale von H-2 und H-3 sind überlagert und können nicht eindeutig zugeordnet werden.

endo-1,4-*t*-Butylimino-1-methoxy-9-methyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol-2,3-dicarbonsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid **6a**, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$).

2-*t*-Butyl-3-methoxy-4-methyl-2,4-dihydropyrrolo[3,4-*b*]indol (**3a**) (13 mg, 51 μmol) setzt man in 0.5 ml Deuteriochloroform mit 9.6 mg (51 μmol) Maleinsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid bei -60° um. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (-50°) entsteht das *endo*-Diels-Alder-Addukt **6a**; $^1\text{H-NMR}$: vgl. Tab. 1.

1-Methoxy-9-methyl-carbazol-2,3-dicarbonsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid (**7a**, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$).

2-*t*-Butyl-3-methoxy-4-methyl-2,4-dihydropyrrolo[3,4-*b*]indol (**3a**) (0.26 g, 1.0 mmol) wird in 1 ml wasserfreiem Chloroform mit 0.19 g (1.0 mmol) Maleinsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid 2 Stunden unter Argon im Ultraschallbad umgesetzt. Nach 16 Stunden bei Raumtemp. fügt man 10 ml Ether zu, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit 2mal 2 ml Ether und trocknet i. Vak. über Phosphor-pentoxid, Ausb. 0.25 g (68%) **7a**, gelbe Kristalle mit Schmp. 283-285°; $^1\text{H-NMR}$: vgl. Tab. 1; IR (Kaliumbromid): 1755, 1700, 1505, 1420, 1380, 1330, 1290, 1260, 1120, 1095, 1060, 1050, 745, 740 cm^{-1} ; MS: (FD, 12 mA) m/e (%) = 372 (6), 371 (30), 370 (100, M^+).

Anal. Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 74.58; H, 4.90; N, 7.56. Gef.: C, 74.39; H, 4.78; N, 7.37.

1-Benzylamino-9-methylcarbazol-2,3-dicarbonsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid (**8**).

2 S^* ,3 R^* ,4 S^* -1-Benzylimino-4-*t*-butylamino-9-methyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol-2,3-dicarbonsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid (**10**) (0.26 g, 0.50 mmol) wird in 20 ml Ethanol mit 0.06 g (1 mmol) Eisessig 20 min bei 50° umgesetzt. Die Lösung wird i. Vak. konzentriert und der ölige Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen. Nach Extraktion mit 20 ml 2proz. wässriger Natriumhydroxid-Lösung wäscht man mit 10 ml Wasser und trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat; nach Zugabe von 5 ml 2-Propanol wird bis zur Kristallisation eingeeengt (ca. 3 ml). Der Niederschlag wird abgesaugt, mit 2mal 2 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. über Phosphor-pentoxid getrocknet, Ausb. 0.20 g (90%) **8** gelbe Kristalle, mit Schmp. 189° ; 0.11 g löst man in 0.5 ml Chloroform und fällt mit 5 ml Ether. Ausb. 0.08 g mit Schmp. 190° ; $^1\text{H-NMR}$: vgl. Tab. 1; IR (Kaliumbromid): 3300, 1750, 1695, 1515, 1495, 1465, 1450, 1410, 1375, 1365, 1330, 1305, 1255, 1085, 790, 745, 730 cm^{-1} ; MS: (16 eV, 210°) m/e (%) = 447 (5), 446 (28), 445 (88, M^+), 355 (27), 354 (100), 339 (7), 91 (7).

Anal. Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_4$: C, 78.18; H, 5.20; N, 9.43. Gef.: C, 77.97; H, 5.08; N, 9.37.

3 R^* ,4 S^* -4-*t*-Butylamino-1-methoxy-9-methyl-3,4-dihydrocarbazol-2,3-dicarbonsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid (**9a**) [17].

Das tricyclische Hetaren **3a** (0.26 g, 1.0 mmol) wird mit 0.19 g (1 mmol) Maleinsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid in 20 ml wasserfreiem *t*-Butanol unter Argon 10 min bei 50° umgesetzt. Nach 5

Stunden bei Raumtemp. saugt man den Niederschlag ab, wäscht mit 2mal 2 ml Ethanol und trocknet i. Vak. über Phosphor-pentoxid, Ausb. 0.20 g mit Schmp. 283-284°; nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum besteht der gelbe Feststoff aus **9a** (Ausb. 85%) und **7a** (Ausb. 15%). Verbindung **9a** liefert in Chloroform (24 Stunden-/Raumtemp.) das stabile **7a** mit Schmp. 283-285°; **9a**, $^1\text{H-NMR}$: vgl. Tab. 1; MS: (70 eV, 150°) m/e (%) = 443 (10, M^+), 428 (13), 372 (19), 371 (26), 370 (100), 264 (10), 236 (16), 208 (10), 185 (14), 58 (66), 41 (15).

2 S^* ,3 R^* ,4 S^* -1-Benzylimino-4-*t*-butylamino-9-methyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol-2,3-dicarbonsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid (**10**).

Das tricyclische Hetaren **3a** (0.26 g, 1.0 mmol) und 0.12 g (1.1 mmol) Benzylamin ($\text{R}^6 = \text{Benzyl}$) werden in 20 wasserfreiem Dichlormethan vorgelegt und 0.19 g (1.0 mmol) Maleinsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan eingetührt. Nach 3 Stunden bei Raumtemp. konzentriert man unter vermindertem Druck ($T < 30^\circ$) und kristallisiert den öligen Rückstand aus 8 ml Ether/*n*-Pentan (1:1) bei -25° um. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit 2mal 1 ml Pentan gewaschen und 5 Stunden i. Vak. getrocknet, Ausb. 0.51 g (98%) **10** mit Schmp. $100-102^\circ$ (Zers.), 0.40 g des gelben Feststoffs werden 2mal aus Ether/*n*-Pentan (1:1; 0.1 g/2 ml) umkristallisiert, Ausb. 0.19 g mit Schmp. 107° für die Analyse; $^1\text{H-NMR}$: vgl. Tab. 1; IR (Kaliumbromid): 2960, 1710, 1515, 1375, 745 cm^{-1} ; MS: (70 eV, 150°) m/e (%) = 519 (5), 518 (11, M^+), 446 (16), 445 (40), 371 (16), 355 (17), 354 (58), 273 (11), 215 (10), 214 (10), 193 (14), 185 (13), 184 (15), 183 (11), 106 (11), 91 (58), 58 (100), 57 (12), 42 (14), 41 (26).

Anal. Ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 76.42; H, 6.61; N, 10.80. Gef.: C, 76.24; H, 6.58; N, 10.65.

2 S^* ,3 R^* ,4 S^* -4-*t*-Butylamino-1,1-dimethoxy-9-methyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol-2,3-dicarbonsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid (**11a**, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$).

Das tricyclische Hetaren **3a** (0.26 g, 1.0 mmol) wird in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan mit 0.19 g (1.0 mmol) Maleinsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid und 0.09 g (3 mmol) Methanol eine Stunde bei Raumtemp. unter Argon umgesetzt. Nach Zudosierung von 20 ml Ethanol konzentriert man auf ca. 10 ml und kühlt 24 Stunden bei -25° . Der Niederschlag wird abgesaugt, mit 2mal 1 ml Ethanol gewaschen und i. Vak. über Phosphor-pentoxid getrocknet, Ausb. 0.40 g (84%) **11a**; die farblosen Kristalle wandeln sich ab $>200^\circ$ unter Sublimation in 1-Methoxy-9-methylcarbazol-2,3-dicarbonsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid (**7a**) mit Schmp. 283-285° um; **11a**, $^1\text{H-NMR}$: vgl. Tab. 1; IR (Kaliumbromid): 3335, 1705, 1510, 1460, 1380, 1360, 1215, 1185, 1180, 1115, 1095, 1050, 750 cm^{-1} ; MS: (FD, 7 mA) m/e (%) = 479 (3), 478 (11), 477 (38), 476 (100, $\text{M}^+ + 1$).

Anal. Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_4$: C, 70.71; H, 6.99; N, 8.84. Gef.: C, 70.49; H, 7.13; N, 8.81.

Bei den analogen Umsetzungen mit Ethanol, 2-Propanol und *t*-Butanol werden die wasserfreien Alkohole als Lösungsmittel verwendet; im Gegensatz zum Methanol tritt keine Alkohololyse des Maleinsäure-*N*-(4-methylphenyl)imids ein. Die Reaktionen mit Maleinsäure-*N*-(2,4,6-trimethylphenyl)imid und Maleinsäure-*N*-(4-fluorphenyl)imid in Ether/Methanol verlaufen ähnlich.

2 S^* ,3 R^* ,4 S^* -4-*t*-Butylamino-9-methyl-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol-2,3-dicarbonsäure-*N*-(4-methylphenyl)imid (**12**).

Das tricyclische Hetaren **3a** (0.39 g, 1.5 mmol) wird in 30 ml Ether/1 ml Wasser mit 0.28 g (1.5 mmol) Maleinsäure-*N*-(4-methylphenyl)-imid 4 Stunden bei Raumtemp. unter Argon umgesetzt. Den Niederschlag saugt man ab, wäscht mit 2mal 1 ml Ether und trocknet i. Vak. über Phosphorpentoxid, Ausb. 0.41 g (65%) **12**, farblose Kristalle mit Schmp. 281-282° (Zers.). Das Filtrat wird auf ca. 5 ml eingeengt und die zweite Fraktion abgesaugt, Ausb. 0.13 g (20%) gelbliche Kristalle **12** mit Schmp. 273-282° (Zers.); ¹H-NMR: vgl. Tab. 1; IR (Kaliumbromid): 1715, 1705, 1650, 1375, 1225, 1195, 1185, 1160, 745 cm⁻¹; MS: (FD, 7 mA) m/e (%) = 431 (8), 430 (36), 429 (100, M⁺).

Anal. Ber. für C₂₆H₂₇N₃O₃: C, 72.71; H, 6.34; N, 9.78. Gef.: C, 72.69; H, 6.29; N, 9.69.

LITERATUR UND NOTEN

[1] **14.** Mitt.: R. P. Kreher und T. Hildebrand, *Z. Naturforsch.*, **43b**, 125 (1988).

[2] R. P. Kreher und G. Dyker, *Z. Naturforsch.* **42b**, 473 (1987).

[3a] R. P. Kreher und M. R. Konrad, *Chemiker-Zig.* **110**, 363 (1987).

[3b] R. Kreher und H. Hennige, *Tetrahedron Letters*, 1911 (1973).

[4] T. Troll und G. W. Ollmann, *Tetrahedron Letters*, 3497 (1981).

[5] R. Kreher und G. Use, *Heterocycles*, **19**, 637 (1982).

[6a] M. J. S. Dewar und F. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 789 (1969).

[6b] M. J. S. Dewar und N. Trinajstić, *Tetrahedron*, **26**, 4269 (1970).

[6c] M. J. S. Dewar, A. J. Harget, N. Trinajstić und S. D. Worley, *Tetrahedron*, **26**, 4505 (1970).

[7a] B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad und C. W. Holyoke, Jr., *Tetrahedron*,

28, 3657 (1972).

[7b] L. J. Schaad und B. A. Hess, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3068 (1972).

[8a] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2870 (1963).

[8b] H. Günther, "NMR-Spektroskopie", Thieme-Verlag, Stuttgart, 1973, S 113.

[9] R. P. Kreher und G. Use, *Chem. Ber.*, **121**, 927 (1988).

[10] G. Dyker, Dissertation, Universität Dortmund, 1988.

[11] F. Jelitto, Dissertation, Universität Dortmund, 1989.

[12] Michael-Additionsreaktionen sind von 1-Alkylthio-2-alkyl-2*H*-isoindolen bekannt.

[12a] S. S. Simons, Jr., und D. F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7098 (1976).

[12b] S. S. Simons, Jr., H. L. Ammon, R. Doherty und D. F. Johnson, *J. Org. Chem.*, **46**, 4739 (1981).

[13] Cycloadditionsreaktionen von 1-Alkylthio-2-alkyl-2*H*-isoindolen sind beschrieben; die spektroskopische Konfigurationsbestimmung ist nach eigenen Befunden revisionsbedürftig. V. A. Kovtunenکو, T. T. Dobrenko, Z. V. Voitenko, A. K. Tyltin und F. S. Babichev, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 1200 (1984); *Chem. Heterocyclic Comp.*, **20**, 978 (1984).

[14] F. Bernardi, A. Bottoni, M. A. Robb, M. J. Field, J. H. Hiller und M. F. Guest, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1051 (1985).

[15] K. N. Houk, Yi-T. Lin und F. K. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 554 (1986).

[16] M. J. Dewar, S. Olivella und J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5771 (1986).

[17] D. Seebach und V. Prelog, *Angew. Chem.*, **94**, 696 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 654 (1982). Spezifikation des sterischen Verlaufs von asymmetrischen Synthesen.