

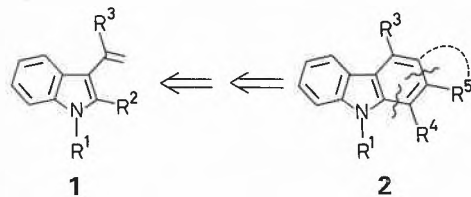
# [4 + 2]-Cycloaddition an 1,1-Bis(3-indolyl)ethene als 3-Vinylindoläquivalente mit gekreuzt konjugiertem 6 $\pi$ -System\*\*

Ludwig Pfeuffer und Ulf Pindur\*

**Abstract:** 1,1-Bis(3-indolyl)ethenes (**3**) react as  $4\pi$  electron systems with dienophiles (e.g. acrylic acid methyl ester, tetracyanoethylene, benzyne, maleic anhydride, and 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione) to give cycloadducts of Diels-Alder type. The results demonstrate, that [4 + 2]-cycloaddition with vinylindole equivalents represents a strategy be realized for deriving selectively functionalized carbazole derivatives.

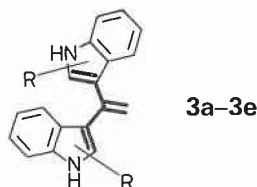
3-Vinylindole **1** eignen sich als Synthesebausteine zur Anellierung des Indol-Gerüsts und sind daher interessante Edukte zur Gewinnung von Naturstoffen mit Carbazolstruktur **2**<sup>[1-4]</sup> und pharmakologisch aktiven Substanzen mit beispielsweise cytotostatischer<sup>[1,3]</sup> oder antibiotischer<sup>[2]</sup> Wirkung. Neben der von uns entwickelten mehrstufig ablaufenden polaren Cyclisierung von **1** ( $R^2 = \text{Alkyl}$ ,  $R^3 = \text{Donor-Aryl}$  oder -Heteroaryl) mit  $\alpha^1$ -C-Bausteinen (z. B. aliphatische Orthoester)<sup>[5]</sup> ist vor allem die [4 + 2]-Cycloaddition von **1** mit Dienophilen eine synthetisch vielversprechende Strategie, um zu selektiv funktionalisierten Tetrahydrocarbazolen und Carbazolen zu gelangen (Schema 1)<sup>[6-14]</sup>. Dieser in der Vinylaren-Reihe schon länger bekannte<sup>[15]</sup> Diels-Alder-Reaktionstyp sollte auch als Schlüsselschritt (bi- wie intramolekular) für die Totalsynthese von Carbazolalkaloiden nutzbar sein.

Schema 1



\* Korrespondenz: Prof. Dr. U. Pindur  
Fachbereich Pharmazie  
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz  
Postfach 3980, D-6500 Mainz 1  
(Bundesrepublik Deutschland)

\*\* Cycloadditionen zu [h]anellierten Indolderivaten, 1. Mitteilung. – Wir danken Dr. H. Kolshorn, Institut für Organische Chemie der Universität Mainz, für die differenziellen NOE-Messungen.

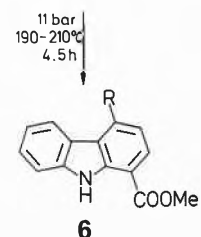
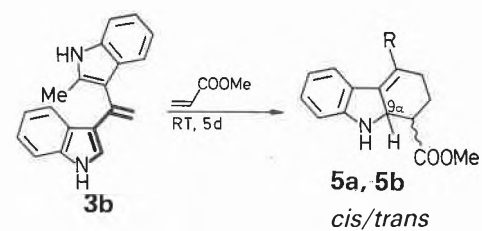
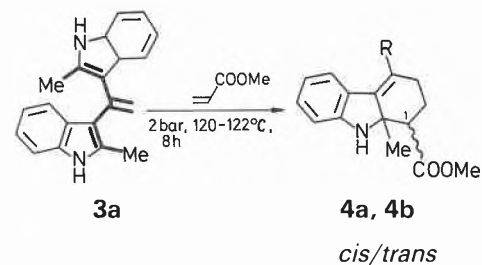


Cycloadditionen an Vinylheterocyclen sind im Vergleich zu Cycloadditionen mit Vinylarenen<sup>[15]</sup> ungeachtet des zu erwartenden hohen Anellierungs-Potentials viel weniger genutzt worden. So kennt man bisher nur relativ wenige Umsetzungen von Vinylpyrrolen<sup>[16,17]</sup>, Vinylthiophenen<sup>[17,18]</sup>, Vinylfuranen<sup>[17]</sup> und Vinylbenzothiophenen<sup>[17b,19]</sup> als Enophile. Ebenso sind das synthetische Potential und die Reaktivität von 3-Vinylindolen als  $4\pi$ -Komponente relativ spärlich ausgelotet<sup>[6-10,12-14,17b]</sup>. Wir untersuchen deshalb [4 + 2]-Cycloadditionen von Donor- und Acceptor-substituierten 3-Vinylindolen mit verschiedenen Dienophilen.

Für unsere Studien wählten wir zunächst 1-(3-Indolyl)-1-aryl(heteroaryl)-ethene als 3-Vinylindoläquivalente und berichten hier über die ersten Cycloadditionen mit symmetrischen und unsymmetrischen 1,1-Bis(3-indolyl)ethenen **3a–3e**, die eine interessante gekreuzt konjugierte  $6\pi$ -Elektronenstruktur aufweisen<sup>[20]</sup>. Infolge der Kreuzkonjugation der vinylogenen Enaminstruktur in **3** sollten diese Verbindungen trotz Verlustes an Resonanzenergie eines Indol- $10\pi$ -Systems im Übergangszustand genügend Dien-Reaktivität haben. Als Dienophile wählten wir den unsymmetrischen Acrylsäuremethylester (Regio- und Stereoselektivität)<sup>[21]</sup>, Tetracyanoethylen (TCNE; [4 + 2]-, [2 + 2]-Cy-

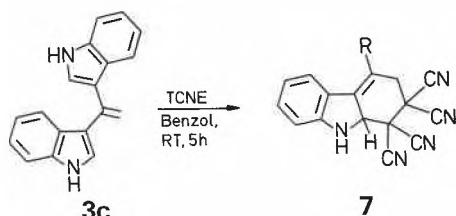
cloaddition, Michael-Addition, Substitution)<sup>[6,21]</sup>, Arin (in situ aus diazotierter Anthranilsäure erzeugt)<sup>[22]</sup>, Maleinsäureanhydrid (*exo/endo*-Addukte) und das hochreaktive Heterodienophil 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD)<sup>[23-25]</sup>.

Wie unsere Befunde zeigen, hängt die Reaktionsweise bei der Cycloaddition der 3-Vinylindoläquivalente **3** nicht nur von der Dienophil-Reaktivität allein, sondern auch von bestimmten strukturellen Faktoren an den  $6\pi$ -Enophilen selbst ab. Der gegenüber den Bis(indolyl)ethenen **3** relativ schwach dienophile Acrylsäuremethylester reagiert nur langsam oder besser bei erhöhtem Druck zum [4 + 2]-Cycloadditionsprodukt. Das symmetrische 3-Vinylindoläquivalent **3a** sowie das unsymmetrische **3b** setzen sich dabei über die *exo*- und *endo*-Übergangszustände regioselektiv (FMO-Kontrolle)<sup>[21,26]</sup> zu den *cis/trans*-1-Methoxycarbonyl-4-indolyl-tetrahydrocarbazolen **4a**, **4b** bzw. **5a**, **5b** um. Das unsymmetrisch substituierte  $6\pi$ -System von **3b** reagiert sowohl positions- als auch regioselektiv zum *cis/trans*-Addukt **5a**, **5b**. Die Positionselektivität ist in diesem Fall auf sterische Effekte zurückzuführen, welche die Energien der beiden alternativen [4 + 2]-Übergangszustände gleicher «Regiochemie»<sup>[26]</sup> beeinflussen. Wird die Cycloaddition von **3b** mit dem Acroleinsäuremethylester bei einer Temperatur von 190–210°C und einem Druck von ca. 11 bar durchgeführt, so verläuft die Sequenz via **5a**, **5b** direkt zum Carbazol **6** weiter. Wegen des angulären Wasserstoffatoms an der Position 9a in **5** kann hier in einem Schritt eine dehydrierende Diels-Alder-Reaktion ablaufen. Auch bei Zusatz von Hydrochinon als Stabilisator sind die Cycloadditionen mit dem Acroleinsäuremethylester in allen Fällen von ausbeutemindernden Polymerisationen begleitet (in den

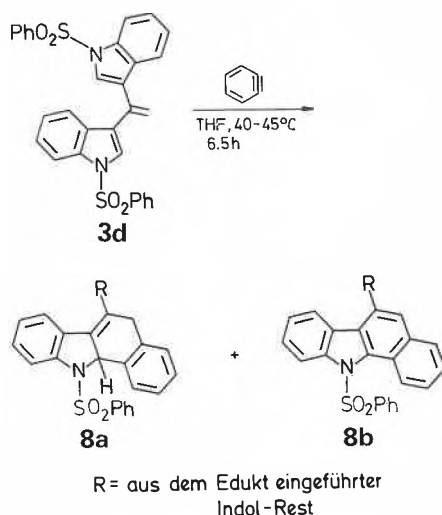


Cycloaddukten bezeichnet R den aus dem Edukt **3** stammenden Indol-Rest).

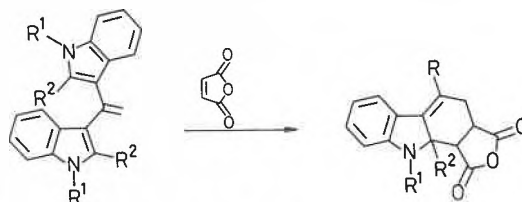
Das weitaus reaktivere TCNE erzeugt mit den 3-Vinylindolen **3** spontan intensiv blaue Reaktionslösungen, was durch eine bei Indolen und ihren Derivaten bekannte CT-Wechselwirkung<sup>[27]</sup> verursacht wird. Ein eindeutig definierbares [4 + 2]-Cycloadditionsprodukt konnten wir bisher nur bei der Reaktion mit der sterisch wenig anspruchsvollen Stammverbindung **3c** sauber isolieren; das Tetracyantetrahydrocarbazol **7**, welches leicht HCN eliminiert, ist unter milden Reaktionsbedingungen (RT) mit 76% Ausbeute erhältlich. Eine mögliche [2 + 2]-Cycloaddition zu Indolyl-cyclobutanen konnten wir auch bei Verwendung sterisch anspruchsvollerer 3-Vinylindole, wie z. B. **3a**, nicht feststellen<sup>[6]</sup>.



Das in situ aus diazotierter Anthranilsäure nach bekanntem Verfahren erzeugte Dehydrobenzol<sup>[22]</sup> cycloaddiert nur 3-Vinylindole **3**, die eine verminderte  $\pi$ -Basizität und Nucleophilie aufweisen. Bei **3a**, **3b**, **3c** und **3e** führt die elektrophile Dienophilvorstufe zu unkontrollierbaren Additionsreaktionen am  $6\pi$ -System. Beim *N*-sulfonylierten Bis(indolyl)ethen **3d** dagegen, dessen  $6\pi$ -System durch induktive und mesomere Effekte «desaktiviert» ist, lässt sich eine [4 + 2]-Cycloaddition realisieren. Es bilden sich das normale Diels-Alder-Addukt **8a** und der daraus durch Dehydrierung entstehende aromatische  $18\pi$ -Tetracyclus **8b**<sup>[28]</sup>.

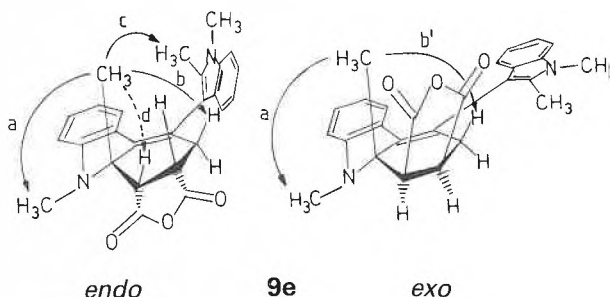


Maleinsäureanhydrid setzt sich mit den Vinylindolen **3a**, **3c** und **3e** durchweg zu den *exo/endo*-Cycloaddukten **9a**, **9c** bzw. **9e**<sup>[32]</sup> um. Eine Diastereomerentrennung konnte aufgrund der geringen Polaritätsunterschiede nicht in allen Fällen erreicht werden.



- 3a**: R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=Me (THF, RfI., 12h) **9a**  
**3c**: R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=H (Benzol, RfI., 24h) **9c** *exo/endo*  
**3e**: R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=Me (Toluol, RfI., 13h) **9e**

Durch selektive Protonenentkopplungen und durch differentielle NOE-Messungen im 400MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrometer und im Einklang mit signifikanten Anisotropieeffekten liessen sich am Beispiel von **9e** die *exo/endo*-Epimere zuordnen. Während beim *endo*- und *exo*-Isomer die Nuclear-Overhauser-Effekte *a* (N-Inversion) und *b, b'* auftreten, wird lediglich beim *endo*-Epimer durch die Konfiguration und Konformation bedingt ein signifikanter NOE *c* beobachtet. Der prinzipiell zu erwartende NOE *d* beim *endo*-Epimer wird durch das Quadrupolmoment des benachbarten Indolin-Stickstoffatoms im Experiment gestört<sup>[31]</sup>.



Im Falle der Verbindungen **3a** und **3c** studierten wir auch die Umsetzung mit dem im Vergleich zu TCNE 1000mal reaktiveren Heterodienophil PTAD. Es ist bekannt, dass dieses Dienophil neben der [4 + 2]-Cycloaddition auch die doppelte

Diels-Alder-Reaktion, eine [2 + 2]-Cycloaddition und bei allylischen Substraten Diels-Alder/En-Reaktionen eingehen kann<sup>[23-25]</sup>. PTAD ist als Elektrophil auch zur Addition an elektronenreiche Doppelbindungen fähig<sup>[29, 30]</sup>. Das Dimethylderivat **3a** setzt sich mit PTAD bei -78°C kontrollierbar zum Cycloaddukt **11** um. Hierbei sollte primär das [4 + 2]-Cycloaddukt **10** entstehen, das sich durch eine stereospezifische [1,3]-H-Verschiebung in das Indolin-Derivat **11** (nur ein Diastereomer) umlagert<sup>[31]</sup>. Hingegen scheint die Stammverbindung **3c** eine doppelte Diels-Alder-Reaktion einzugehen, was hier auf geringere sterische Ansprüche in den Übergangszu-

ständen zurückgeführt werden könnte. Unsere Aussagen zur Struktur des instabilen Produktes stützen sich zunächst nur auf das FD-Massenspektrum ( $M^+ + H_2$ : 610) und auf das 400MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

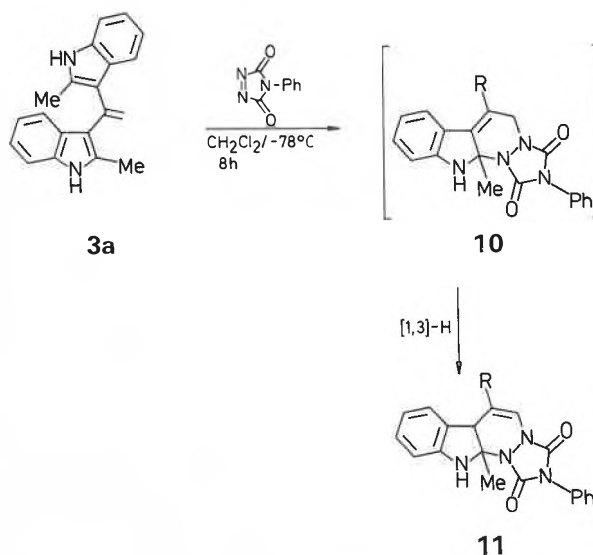


Tabelle 1. Experimentelle und Struktur-Daten der Cycloaddukte.

Verbindung <sup>[a]</sup>	m.p. [°C]	MS (M <sup>+</sup> ) [m/z]	Ausbeute [%]	<sup>1</sup> H-NMR (δ-Werte)
<b>4a</b> ( <i>cis</i> )	181	372	7	1.47 (s, 3H, C <sup>9a</sup> -CH <sub>3</sub> ), 2.02-2.14 (m, 1H, C <sup>2</sup> H), 2.28-2.34 (m, 1H, C <sup>2</sup> H), 2.36 (s, 3H, Indol-2-CH <sub>3</sub> ), 2.42-2.49 (m, 1H, C <sup>3</sup> H), 2.80-2.89 (m, 1H, C <sup>3</sup> H), 3.06 (dd, 1H, C <sup>1</sup> H), 3.82 (s, 3H, COOCH <sub>3</sub> ), 4.48 (br. s, 1H, NH), 6.34-7.30 (m, 8H, Aromat-H), 7.98 (br. s, 1H, NH) [CDCl <sub>3</sub> ].
<b>4b</b> ( <i>trans</i> )	203	372	13	1.48 (s, 3H, C <sup>9a</sup> -CH <sub>3</sub> ), 2.05 (s, 3H, Indol-2-CH <sub>3</sub> ), 2.07-2.16 (m, 1H, C <sup>2</sup> H), 2.25-2.32 (m, 1H, C <sup>2</sup> H), 2.38-2.47 (m, 1H, C <sup>3</sup> H), 2.74-2.80 (m, 1H, C <sup>3</sup> H), 2.99 (dd, 1H, C <sup>1</sup> H), 3.82 (s, 3H, COOCH <sub>3</sub> ), 4.44 (br. s, 1H, NH), 6.26-7.46 (m, 8H, Aromat-H), 7.89 (br. s, 1H, NH) [CDCl <sub>3</sub> ].
<b>6</b>	218	354	32	2.32 (s, 3H, Indol-2-CH <sub>3</sub> ), 4.06 (s, 3H, COOCH <sub>3</sub> ), 6.92-7.51 (m, 10H, Aromat-H), 8.16 (s, 1H, NH), 10.15 (br. s, 1H, NH) [CDCl <sub>3</sub> ].
<b>7</b>	172	359 (M <sup>+</sup> - HCN)	76	3.63 (d, 2H, C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ), 4.74 (d, 1H, C <sup>9a</sup> H), 6.49-7.49 (m, 10H, Aromat-H, NH), 8.57 (br. s, 1H, NH) [CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].
<b>8a</b>	206	615	12	3.75 (s, 2H, C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ), 5.60 (s, 1H, C <sup>9a</sup> H), 6.10-8.15 (m, 23 H, Aromat-H) [D <sub>6</sub> -Aceton].
<b>8b</b>	181-182	612	5	6.14-8.97 (m, 23H, Aromat-H) [CDCl <sub>3</sub> ].
<b>9a</b> ( <i>exo/endo</i> 1:1)	220 (Zers.)	384	13	1.42 (s, 3H, C <sup>9a</sup> -CH <sub>3</sub> ), 1.46 (s, 3H, C <sup>9a</sup> -CH <sub>3</sub> ), 2.20 (s, 3H, Indol-2-CH <sub>3</sub> ), 2.35 (s, 3H, Indol-2-CH <sub>3</sub> ), 2.82-3.00 (m, 2H, C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ), 3.09-3.24 (m, 2H, C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ), 3.44-3.66 (m, 4H, 2 × C <sup>2</sup> H + 2 × C <sup>1</sup> H), 4.52 (br. s, 1H, NH), 4.58 (br. s, 1H, NH), 6.61-6.72 (m, 3H, Aromat-H), 6.40-6.53 (m, 3H, Aromat-H), 6.98-7.40 (m, 12H, Aromat-H), 8.02 (br. s, 1H, NH), 8.09 (br. s, 1H, NH) [CDCl <sub>3</sub> ].
<b>9c</b> ( <i>exo/endo</i> 1:1)	210-211	356	7	2.85-4.7 (m, Aliphät-H), 6.72-8.30 (m, Aromat-H) [CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]; 12.58 (br. s, 1H, NH) [D <sub>6</sub> -DMSO] <sup>[b]</sup> .
<b>9e</b> ( <i>endo</i> )  ( <i>exo</i> ) <sup>[c]</sup>	205	412	48	1.40 (s, 3H, C <sup>9a</sup> -CH <sub>3</sub> ), 2.29 (s, 3H, Indol-2-CH <sub>3</sub> ), 2.74 (dd, 1H, C <sup>3</sup> H), 3.12 (s, 3H, C <sup>9</sup> -NCH <sub>3</sub> ), 3.16 (dd, 1H, C <sup>3</sup> H), 3.47-3.55 (m, 1H, C <sup>3</sup> H), 3.70 (d, 1H, C <sup>1</sup> H), 3.76 (s, 3H, Indol-NCH <sub>3</sub> ), 6.35-6.60 und 7.03-7.35 (m, 8H, Aromat-H) [CDCl <sub>3</sub> ].  1.42 (s, 3H, C <sup>9a</sup> -CH <sub>3</sub> ), 2.18 (s, 3H, Indol-2-CH <sub>3</sub> ), 2.89 (dd, 1H, C <sup>3</sup> H), 3.00 (dd, 1H, C <sup>3</sup> H), 3.10 (s, 3H, C <sup>9</sup> -NCH <sub>3</sub> ), 3.37-3.44 (m, 1H, C <sup>2</sup> H), 3.68 (d, 1H, C <sup>1</sup> H), 3.72 (s, 3H, Indol-NCH <sub>3</sub> ), 6.33-6.60 und 7.0-7.35 (m, 8H, Aromat-H) [CDCl <sub>3</sub> ].
<b>11</b>	241	461	43	0.96 (s, 3H, CH <sub>3</sub> -angular), 1.27 (s, 3H, Indol-2-CH <sub>3</sub> ), 5.39 (s, 1H, H-angular), 5.68-6.44 (m, 14H, Aromat-H, Vinyl-H), 10.04 (s, 1H, NH), 10.08 (s, 1H, NH) [D <sub>6</sub> -DMSO].

<sup>[a]</sup> Die Elementaranalysen der Cycloaddukte sind innerhalb der Fehlergrenzen (±0.3%) korrekt.

<sup>[b]</sup> Eine exakte Zuordnung kann infolge der komplex überlagerten Spinsysteme nicht getroffen werden.

<sup>[c]</sup> *exo/endo*-Epimer ca. 8:2.

Die vorliegenden Ergebnisse zur Cycloaddition an elektronenreiche 3-Vinylindoläquivalente spiegeln die allgemein bekannten Dienophil-Reaktivitäten wider<sup>[21]</sup>. Abgesehen von der relativ grossen Empfindlichkeit gegenüber Brønsted- und Lewis-Säuren<sup>[20]</sup> verhalten sich die 3-Vinylindole **3** wie normale Eophile der Diels-Alder-Reaktion. Das Produktspektrum zeigt ferner, dass [4 + 2]-Cycloadditionen mit Vinylheterocyclen einen synthetisch flexiblen Zugang zu anellierten Heterocyclen eröffnen. Dieses noch nicht optimierte Herstellungsverfahren bietet die kürzeste Route zu Carbazolderivaten.

*Typische Arbeitsvorschrift für eine Cycloaddition an 3* (Reaktion von **3e** mit Maleinsäureanhydrid): 1 g (3 mmol) **3e**<sup>[5,20]</sup> werden in 30 mL Toluol unter Erwärmen gelöst, nach Zugabe von 0.3 g (3 mmol) Maleinsäureanhydrid erhitzt man ca. 13 h unter Rückfluss und reinigt den entstehenden Niederschlag (Rohprodukt) säulenchromatographisch (Kieselgel 60, *n*-Hexan, Dichlormethan); Ausbeute: 630 mg *endo*-Epimer von **9e** (48%). Beim Umkristallisieren des *endo*-Epimers in Dichlormethan wird ein Gemisch (8:2) von *exo*- und *endo*-Epimer erhalten. - Weitere experimentelle Bedingungen zur Herstellung der anderen Cycloaddukte siehe Formelschemata. Die Rohausbeuten der Cycloaddukte betragen nach DC-Abschätzung ca. 30-90%.

Eingegangen am 13. Februar 1986 [FC 55]

#### Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WM 400 (δ-Skala); Massenspektren (70 eV): LKB Producter 2091; C,H,N-Analysen: Carlo Erba Strumentazione; Schmelzpunkte (unkorrigiert): Heitzschmikroskop Mettler Fp 1.

- [1] M. J. E. Hewlins, A. M. Oliveira-Campos, P. V. R. Shannon, *Synthesis* (1984) 289; G. W. Gribble, M. G. Saulnier, *Heterocycles* 23 (1985) 1277.  
[2] D. P. Chakraborty, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* 34 (1977) 300; *Planta Med.* 39 (1980) 97.

- [3] J. Bergman, R. Carlsson, *Tetrahedron Lett.* 19 (1978) 4051.  
[4] E. Akgün, U. Pindur, *J. Heterocycl. Chem.* 22 (1985) 585.  
[5] U. Pindur, J. Müller, *Chem. Ztg.* 108 (1984) 150.  
[6] R. Bergamasco, Q. N. Porter, C. Yap, *Aust. J. Chem.* 30 (1977) 1531.  
[7] R. Bergamasco, Q. N. Porter, C. Yap, *Aust. J. Chem.* 31 (1978) 1841.  
[8] J. D. Lambert, Q. N. Porter, *Aust. J. Chem.* 34 (1981) 1483.  
[9] W. E. Noland, W. C. Kuryla, R. F. Lange, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 6010; W. E. Noland, S. R. Wann, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 4402; W. E. Noland, R. J. Sundberg, *ibid.* 28 (1963) 884.  
[10] W. E. Noland, in W. H. Watson: *Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing π-Electrons (Methods in Stereochemical Analysis, Vol. 3)*, Verlag Chemie International, Deerfield Beach, FL (1983), p. 395ff.  
[11] R. M. Acheson, J. N. Bridson, T. R. Cecil, A. R. Hands, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (1972) 1569.  
[12] R. A. Jones, in C. W. Bird, G. W. H. Cheesman: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 4*, Pergamon Press, Oxford (1984), p. 279ff. und zit. Lit.  
[13] T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* (1980) 769.  
[14] S. P. Hiremath, M. G. Purohit, *Indian J. Chem.* 22b (1974) 493.  
[15] T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* (1980) 165.  
[16] W. E. Noland, C. K. Lee, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4573; R. A. Jones, T. A. Saliente, J. S. Arques, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* (1984) 2541; R. A. Jones, M. T. P. Mariott, W. P. Rosenthal, J. S. Arques, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4515.  
[17] a) W. E. Noland, C. K. Lee, S. K. Bae, B. Y. Chung, C. S. Hahn, K. J. Kim, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 2488; b) T. Sasaki, Y. Ishibashi, M. Ohno, *J. Chem. Res. (M)* (1984) 1972.  
[18] W. Davies, Q. N. Porter, J. R. Wilmshurt, *J. Chem. Soc.* (1957) 3366; B. Abarca, R. Ballesteros, E. Enriquez, G. Jones, *Tetrahedron* 41 (1985) 2435.  
[19] W. H. Cherry, J. T. Craig, Q. N. Porter, *Aust. J. Chem.* 32 (1979) 133; W. H. Cherry, Q. N. Porter, *ibid.* 32 (1979) 145.  
[20] J. Müller, L. Pfeuffer, U. Pindur, *Chem. Ztg.* 109 (1985) 15.  
[21] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779.  
[22] M. Stiles, R. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 3802.  
[23] M. E. Burrage, R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. S. Stevens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1985) 1325.  
[24] Y. C. Lai, S. E. Mallakpour, G. B. Butler, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 4378 und zit. Lit.; W. Adam, A. Berkessel, *Chem. Ber.* 118 (1985) 5018.  
[25] Übersicht: H. Wurzinger, *Kontakte Merck* (1985) 17.  
[26] I. Fleming: *Grenzbereiche und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim (1979).  
[27] R. A. Heacock, J. E. Forrest, O. Hutzinger, *J. Chromatog.* 72 (1972) 343; Y. Shirota, T. Nogami, Y. Hasegawa, H. Mikawa, *Chem. Lett.* (1974) 1009.  
[28] [4 + 2]-Cycloaddition von (*E*)-3-(3-Indolyl)propennitril mit Arin: S. Brooks, M. Sainsbury, D. K. Weerasinge, *Tetrahedron* 38 (1982) 3019.  
[29] Elektrophile Addition von PTAD an 2,3-Dimethylindol: R. M. Wilson, A. Hengge, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3673.  
[30] J. S. Arques, M. M. Simon, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 6357.  
[31] Eine Röntgen-Strukturanalyse des *endo*-Epimers von **9e** und der Verbindung **11** zur weiteren und endgültigen Struktursicherung ist in Arbeit.  
[32] *exo* (aus *exo*-Übergangszustand abgeleitet) = *anti-cis*; *endo* (aus *endo*-Übergangszustand abgeleitet) = *syn-cis*.