

$\rho_{\text{HCl}} = 1.075 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.3 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 4$. 5179 unabhängige Reflexe bis $(\sin \theta/\lambda) = 0.571$, davon 3789 mit $F_0 \geq 2.0\sigma(F_0)$ (Enraf-Nonius CAD4, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $T = -45^\circ\text{C}$). Lösung durch direkte Methoden (SHELXS-86). $R(R_w) = 0.050$ (0.039), $w = 1/\sigma^2(F_0)$ für 379 verfeinerte Parameter (anisotrop, H konstant, CH_3 als starre Gruppen, SHELXL-76). $\Delta\rho_{\text{H}} = \pm 0.27 \text{ e \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52884, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

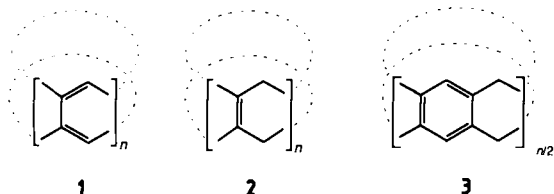
[17] Vgl. hierzu N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* 271 (1984) 381, zit. Lit.

[18] E. B. Fleischer, N. Sung, S. Hawkinson, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 4311.

Auf dem Weg zu [12]Collaren**

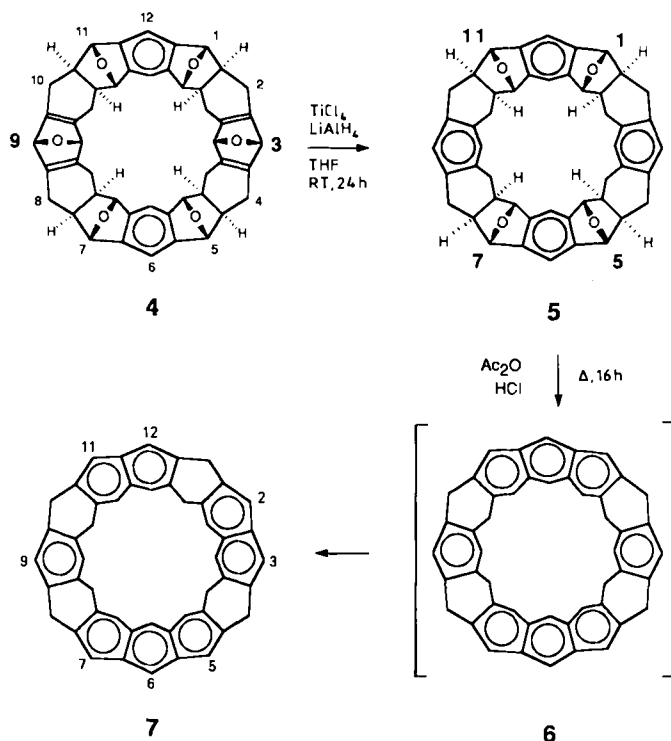
Von Peter R. Ashton, Neil S. Isaacs, Franz H. Kohnke, Alexandra M. Z. Slawin, Cairiona M. Spencer, J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

[12]Cyclacene **1** ($n = 12$), ein Konstitutionsisomer von Kekulen^[1], ist aufgrund seiner vorhergesagten molekularen und supramolekularen Eigenschaften^[2,3] ein attraktives Synthesziel. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie **1** ($n = 12$) sind theoretisch hochinteressant^[4]; durch ihr ausgedehntes π -System könnten sie wahrscheinlich jedoch äußerst reaktiv sein^[5], weshalb sie möglicherweise weniger leicht herzustellen und zu handhaben sind als die teilhydrierten Analoga [12]Belten **2** ($n = 12$)^[3] und [12]Collaren **3**



($n = 12$)^[6]. Wir berichten hier über die Synthese des Octahydro[12]cyclacens **7**, eines unmittelbaren Vorläufers von **1–3** ($n = 12$), der in zwei Stufen (Schema 1) aus **4**^[7] über das Didesoxyderivat **5** hergestellt werden kann. Zusätzlich diskutieren wir die Struktur des Addukts aus **5** und Wasser.

Sauerstoffabspaltung^[8] (Schema 1) aus **4** in den 3⁰⁰- und 9⁰⁰-Positionen^[9] lieferte^[10] **5** in 43% Ausbeute. Die Röntgenstrukturanalyse^[11] von **5** (Abb. 1) zeigt erwartungsgemäß, daß die vier Sauerstoffatome bei 1⁰⁰, 5⁰⁰, 7⁰⁰ und 11⁰⁰ auf der Außenseite des Makropolycyclus liegen, während die vier Paare von Methinwasserstoffatomen bei 1³⁰, 4³⁰,



Schema 1. Synthese von **7** aus **4** über **5** und (wahrscheinlich) **6**.

7³⁰ und **10**³⁰ zum Zentrum des starren Molekülkäfigs gerichtet sind. Das auffälligste Merkmal dieser Struktur ist der einem keltischen Kreuz ähnelnde Hohlraum, in dem sich das Wassermolekül befindet. Dieser Hohlraum hat einen annähernd quadratischen Querschnitt mit Abständen von 8.9 Å und 9.6 Å zwischen den mittleren Ebenen der parallel angeordneten aromatischen Ringe in 3⁰⁰/9⁰⁰- bzw. 6⁰⁰/12⁰⁰-Position. **5** hat also keinen ovalen Hohlraum wie kristallines **4**^[7], bei dem die entsprechende Entfernung zwischen 6⁰⁰ und 12⁰⁰ 7.9 Å beträgt. Das Wassermolekül im kristallographischen Symmetriezentrum in der Mitte des Makropolycyclus **5** bildet keine Wasserstoffbrückenbindung; die Wasserstoffatome der H_2O -Moleküle sind mehr als 2.7 Å von potentiellen Wechselwirkungsorten im Hohlraum entfernt^[12].

Dehydratisierung^[13] von **5** in den Positionen 1⁰⁰, 5⁰⁰, 7⁰⁰ und 11⁰⁰ (Schema 1)^[9] gab ein Gemisch isomerer Kohlenwasserstoffe (Molekül-Ionen bei m/z 608, EI-MS), aus dem nach Chromatographie an viel Kieselgel mit viel^[14] Benzol **7** als Hauptkomponente isoliert wurde. Die Konstitution von **7**, das eine Benzol-, eine Anthracen- und zwei Naphthalin-Einheiten enthält, wurde folgendermaßen gesichert: 1. Im ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_3$) treten Signale von vier anisochromen AB-Systemen auf ($\delta_{\text{A}1} = 3.94$, $\delta_{\text{B}1} = 3.49$; $\delta_{\text{A}2} = 3.73$, $\delta_{\text{B}2} = 3.37$; $\delta_{\text{A}3} = 3.68$, $\delta_{\text{B}3} = 3.31$; $\delta_{\text{A}4} = 3.63$, $\delta_{\text{B}4} = 3.35$)^[15], die von vier konstitutionsheterotopen 1,4-Cyclohexadien-Einheiten, wie sie nur in **7** vorhanden sind^[16], herrühren. 2. Die ¹H-NMR-Signale (400 MHz, CD_2Cl_2) bei $\delta = 6.91$ und 7.77 konnten den Protonen des Benzolrings bei 9⁰⁰ und denen^[17] am mittleren Ring der Anthracen-Einheit in **7** zugeordnet werden.

Der Kohlenwasserstoff **6**, höchstwahrscheinlich Primärprodukt der Wasserabspaltung aus **5**, isomerisiert säurekatalysiert^[18] zum thermodynamisch stabileren Octahydro[12]cyclacene **7**. Dieses ist aufgrund einer höheren Resonanz^[16] und niedrigeren Spannungsenergie stabiler als

[*] Dr. J. F. Stoddart, P. R. Ashton, Dr. F. H. Kohnke [*], Dr. C. M. Spencer
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. N. S. Isaacs
Department of Chemistry, The University
Whiteknights, PO Box 224
Reading RG6 2AD (Großbritannien)

A. M. Z. Slawin, Dr. D. J. Williams
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (Großbritannien)

[*] Permanente Adresse:
Dipartimento di Chimica Organica e Biologica
dell'Università di Messina
Contrada Papardo, Salita Sperone, I-98100 Messina (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von den britischen Agriculture and Food sowie Science and Engineering Research Councils sowie von der Universität von Messina in Italien gefördert.

6^[18]. Geringe Löslichkeit^[14] und hohe thermische Stabilität ($F_p > 600^\circ\text{C}$)^[13] erinnern an die Eigenschaften von Kekulen^[1]. Das Massenspektrum (EI) von 7 zeigt intensive M^\oplus - und $M^{2\oplus}$ -Signale bei m/z 608 bzw. 304 mit charakteristischen Zerfallsmustern, wie sie bei Wasserstoffverlust in Massenspektren von Verbindungen wie 1,2-Dihydronaphthalin und 9,10-Dihydrophenanthren beobachtet werden. Diese Beobachtung ist ein guter Hinweis auf die Bildung des [12]Cyclacens 1 ($n = 12$).

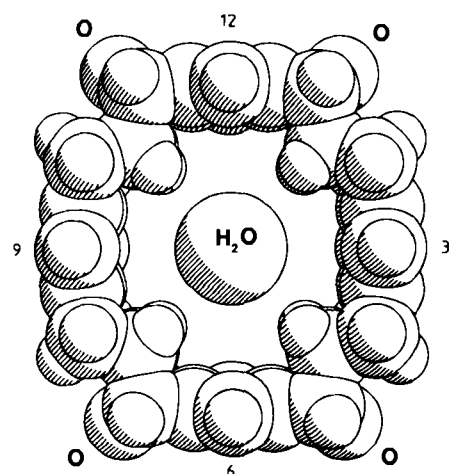
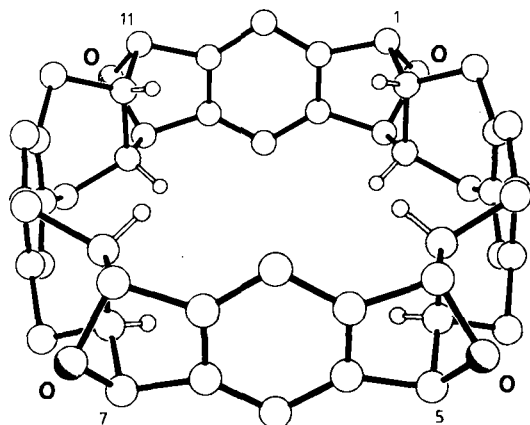
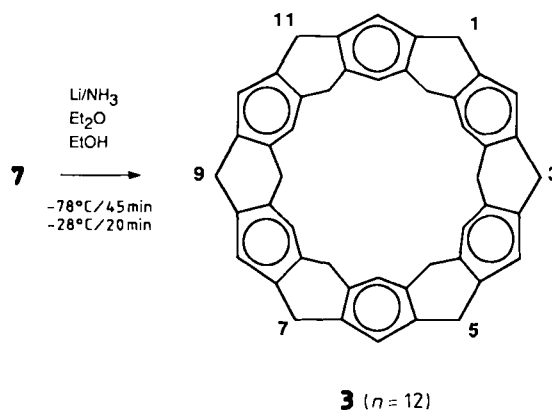


Abb. 1. Oben: Struktur von $5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Kristall (ohne H_2O gezeichnet). Kristalldaten: orthorhombisch, $a = 12.026(10)$, $b = 12.511(10)$, $c = 23.890(15)$ Å, $V = 3594$ Å³, Raumgruppe $Pbca$, $Z = 4$ (die Struktur hat ein Symmetriezentrum), $\rho = 1.29$ g cm⁻³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 6$ cm⁻¹, 1043 unabhängige Reflexe [$|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$], $\theta \leq 50^\circ$, $R = 0.128$. Im kristallographischen Zentrum von 5 befindet sich ein fehlgeordnetes Wassermolekül. Unten: Struktur von $5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Kristall. Wegen der Fehlordnung seiner Wasserstoffatome wird das Wassermolekül als Kugel mit dem Radius der Hülle eines Wassermoleküls gezeigt.

Bei vorläufigen Untersuchungen der Birch-Reduktion von 7 (Schema 2) mit dem Ziel, [12]Belten 2 ($n = 12$) herzustellen, zeigte sich desorptions-EI-massenspektrometrisch (DEI-MS), daß dabei ein Dodecahydro[12]cyclacen (m/z 612) – vermutlich mit der Konstitution 3 ($n = 12$) – entsteht. Berücksichtigt man, daß durch die sechs isolierten Benzolringe in 3 ($n = 12$) eine maximale Resonanzenergie erreicht wird^[16], liegt 3 höchstwahrscheinlich im globalen Energieminimum auf dem Reaktionsweg zwischen 7 und [12]Belten 2 ($n = 12$).



Schema 2. Umwandlung von 7 in das [12]Collaren 3 ($n = 12$) durch Birch-Reduktion.

Arbeitsvorschriften

5: Man erhitzte 1.9 mL (17.3 mmol) TiCl_4 und 350 mg (9.21 mmol) LiAlH_4 in 110 mL THF 5 min unter Rückfluß, gab bei 0°C eine Suspension von 315 mg (0.44 mmol) 4 in 15 mL THF hinzu und ließ 18 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend versetzte man mit Et_3N und 20proz. wäßriger K_2CO_3 -Lösung, extrahierte das Rohprodukt mit CH_2Cl_2 und erhielt nach Chromatographie ($\text{SiO}_2/\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$) 128 mg (43%) 5. $F_p > 250^\circ\text{C}$ (aus CHCl_3); m/z 680 (M^\oplus , FAB-MS); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.11$ (m, 8 H), 2.62 (m, 8 H), 2.64 (m, 8 H), 5.09 (s, 8 H), 6.69 (s, 4 H), 6.84 (s, 4 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 31.8$, 47.0, 83.5, 110.6, 125.6, 138.1, 146.2. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden nach der Dampfdiffusionsmethode ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$) gezüchtet.

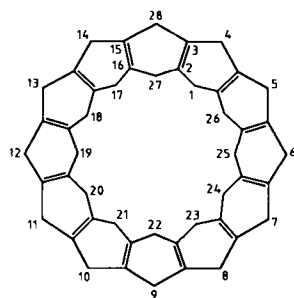
7: Man hielt unter Argon eine Suspension (Ultraschall) von 100 mg (0.147 mmol) 5 in 30 mL Ac_2O /konz. HCl (5/1) 16 h unter Rückfluß. Neutralisation mit 5 mL wäßriger NaHCO_3 -Lösung, flüssig/flüssig-Extraktion unter Ultraschall mit 80 mL siedendem Benzol und Chromatographie an Silicagel mit heißem Benzol (!) lieferten 50.4 mg (56%) 7 (bei $450^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimiert). $F_p > 600^\circ\text{C}$, m/z (EI-MS) 608.2501 für M^\oplus ; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 3.57\text{--}4.23$ (4 AB, 16 H), 6.91 (m, 2 H), 7.25 (m, 8 H), 7.40 (m, 4 H), 7.77 (m, 2 H).

3 ($n = 12$): Zu einem Gemisch von 150 mg Li in 50 mL NH_3 mit 5–6 Tropfen Ethanol gab man eine Suspension von 5 mg 7 in 3 mL Ether, ließ bei -78°C 45 min rühren und anschließend erwärmen, so daß NH_3 verdampfte. Überschüssiges Li wurde mit EtOH vernichtet, das Produkt in Benzol aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase enthielt eine Verbindung mit $\lambda_{\text{max}} = 235$ nm in CH_2Cl_2 und m/z 613 [$(M + \text{H})^\oplus$, FAB-MS]; DEI-MS bei $400\text{--}900^\circ\text{C}$, Aufheizgeschwindigkeit 50°C/s , zeigte ein Substanzgemisch mit dem intensivsten Signal bei m/z 612. Diese Interpretation wurde durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2) mit einem deutlichen AB-System ($\delta_A = 3.67$, $\delta_B = 3.48$ mit $J_{AB} = 15$ Hz) und einem herausragenden Singulett ($\delta = 6.92$) gestützt.

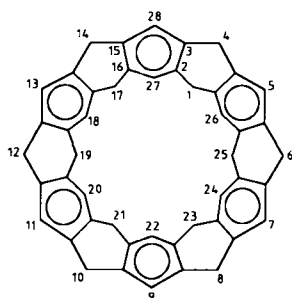
Eingegangen am 28. Januar, veränderte Fassung am 24. März 1988 [Z 2592]

- [1] F. Diederich, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 90 (1978) 383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 372; H. A. Staab, F. Diederich, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3487; H. A. Staab, F. Diederich, C. Krieger, D. Schweitzer, *ibid.* 116 (1983) 3504.
- [2] F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* 115 (1983) 157.
- [3] R. W. Alder, R. B. Sessions, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1985, 1849. Verbindungen vom Typ 2 werden dort [n]Beltene genannt. Gründe für dieses Trivialnomenklatorsystem: A. Nickon, E. F. Silversmith: *Organic Chemistry: The Name Game*. Pergamon Press, New York 1987, S. 110. Nach Einreichung dieser Zeitschrift erschien eine Abhandlung, in der Beltene als Kolumnene bezeichnet werden: R. O. Angus, Jr., R. P. Johnson, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 314.
- [4] S. Kivelson, O. L. Chapman, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 7236.
- [5] Lineare Acene von Naphthalin bis Heptacen sind synthetisiert worden, siehe beispielsweise E. Clar: *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. 1, Academic Press, New York 1964, Kapitel 10 und W. J. Bailey, Chien-Wei Liao, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 992. Höhere Homologe ($n > 7$) der $(\text{C}_6\text{H}_4)_n$ -Reihe haben sich als zu reaktiv erwiesen, um mit herkömmlichen Labortechniken isoliert werden zu können.
- [6] Der systematische Name für [12]Belten 2 ($n = 12$) ist 1,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26-docosahydro-2,16 : 3,15-dimethanoundecacen. Wir schlagen vor, diese Bezeichnungswiese auf Verbindungen des Typs 3 mit alternierenden anellierten Benzolringen und Cyclohexadienen zu übertragen, die als [n]Collarene zusammenge-

faßt werden. So hat [12]Collaren **3** ($n = 12$) den systematischen Namen 1,4,6,8,10,12,14,17,19,21,23,25-dodecahydro-2,16 : 3,15-dimethanoundecacen.

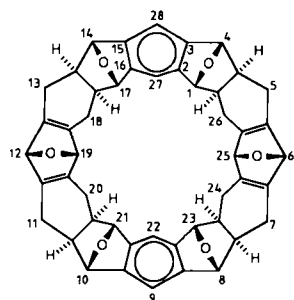


2 ($n = 12$)

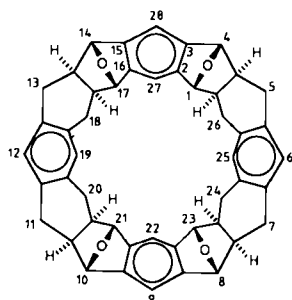


3 ($n = 12$)

- [7] Die wirklichen Fortschritte der präparativen Chemie finden im Labor und nicht am Schreibtisch statt. In Anerkennung des Talents und der Hartnäckigkeit, die Dr. Kohnke bei der Synthese von **4** zeigte (F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 99 (1987) 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 892), schlägt der Korrespondenzautor dieser Zeitschrift vor, **4** Kohnken zu nennen (siehe auch J. F. Stoddart, *J. Incl. Phenom.*, im Druck). Der systematische Name für Kohnken **4** lautet: *rel*-(1*R*,4*S*,4*aS*,7*aR*,8*R*,10*S*,10*aS*,13*aR*,14*R*,17*S*,17*aS*,20*aR*,21*R*,23*S*,23*aS*,26*aR*)-1,4 : 6,25 : 8,23 : 10,21 : 12,19 : 14,17-Hexaepoxy-1,4,4*a*,5,6,7,7*a*,8,10,10*a*,11,12,13,13*a*,14,17,17*a*,18,19,20,20*a*,21,23,23*a*,24,25,26,26*a*-octacosahydro-2,16 : 3,15-dimethanoundecacen; **5** ist analog zu benennen; wir danken Dr. A. D. McNaught (The Royal Society of Chemistry, London) für seine Hilfe bei der Herleitung der systematischen Namen von **2-5**.



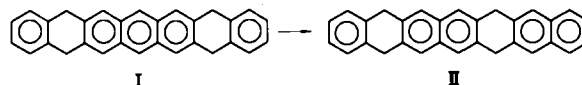
4



5

- [8] Die Sauerstoffabspaltung aus **4** ist nicht trivial. PPh₃, PI₃ und P₃I₄ erwiesen sich für diese Reaktion als ungeeignet, und erst die in Schema 1 angegebenen Bedingungen führten zum Erfolg. Unsere Befunde passen zu denen anderer Arbeitsgruppen (H. Hart, G. Nwokogu, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1251; Y. D. Xing, N. Z. Huang, *ibid.* 47 (1982) 140), die die Desoxygenierung von 1,4-Epoxyarenen untersucht haben. Mit TiCl₄-LiAlH₄ erhielten Xing und Huang Tetraphenyle aus 1,4 : 9,12-Diepoxy-1,4,9,12-tetrahydro-tetraphenyle in 50% Ausbeute. 43% Ausbeute bei der Umwandlung von **4** in **5** (Schema 1) unter gleichen Bedingungen heben sich positiv von den für weniger exotische Verbindungen beschriebenen Ergebnissen ab.
- [9] Bei Diskussionen der Molekülstrukturen, chemischer Modifikationen und spektroskopischer Daten von Derivaten des [12]Cyclacens **1** ($n = 12$) ist das Zifferblattsystem besonders nützlich. Die Ringe liegen bei den vollen Stunden 1⁰⁰, 2⁰⁰, 3⁰⁰ ..., die Ringverknüpfungen bei halben (1³⁰, 2³⁰, 3³⁰ ...). Nach Einreichung dieser Zeitschrift erschien eine Kurzmitteilung (C. B. Knobler, F. C. A. Gaeta, D. J. Cram, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 330), in der ein Zifferblattsystem bei der Diskussion des kristallinen 1 : 1-Komplexes zwischen Phenylglycin und einem chiralen Kronenether angewendet wurde.
- [10] **4** zersetzt sich in CH₂Cl₂ oder CHCl₃ langsam; möglicherweise finden Retro-Diels-Alder-Reaktionen statt; **5** ist dagegen in diesen Lösungsmitteln monatelang stabil.
- [11] Nicolet-R3m-Diffraktometer, ω -Scans, CuK α -Strahlung, Graphit-Monochromator. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Der hohe *R*-Wert ist durch die begrenzte Anzahl und die schlechte Qualität der Daten bedingt, die von einem sehr kleinen, teilweise verzwilligten Kristall erhalten wurden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe der Autoren und des Literaturzitats angefordert werden.

- [12] Obwohl das Wassermolekül im kristallographischen Symmetriezentrum fehlgeordnet ist, wurden die Positionen der einzelnen Wasserstoffatome bestimmt: Sie sind grundsätzlich auf die Methinprotonen-Paare bei 1⁰⁰ und 7⁰⁰ gerichtet. Das Sauerstoffatom des Wassers ist mehr als 3.5 Å von jedem der vier nach innen weisenden Methinwasserstoff-Paare entfernt.
- [13] Siehe beispielsweise H. Hart, N. Raja, M. A. Meador, D. L. Ward, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4357.
- [14] **4** und **5** sind in CH₂Cl₂ und CHCl₃ mäßig löslich. **7** löst sich in diesen Lösungsmitteln erwartungsgemäß viel schlechter, löst sich jedoch etwas in C₆H₆ sowie C₆H₅CH₃, in denen **4** und **5** unlöslich sind.
- [15] Die separaten AB-Systeme ($J_{AH} = 12.5 - 13.5$ Hz) wurden durch Entkoppelungsexperimente identifiziert.
- [16] Nimmt man an, daß im Kohlenwasserstoff, der bei vollständiger Sauerstoffabspaltung aus **5** entsteht, Einheiten mit höchstens drei anellierten aromatischen Ringen vorhanden sind (also jeweils nur eine anellierte 1,4-Cyclohexadien-Einheit die vier aromatischen Reste trennt), dann ist allein die Konstitution von **7** mit dem ¹H-NMR-Spektrum in Einklang. Mit Resonanzenergien (RE) von Anthracen (A), Benzol (B) und Naphthalin (N) von in erster Näherung 84, 36 bzw. 61 kcal mol⁻¹ hat eine Konstitution mit [A + B + 2N] Einheiten, z. B. das Octahydro[12]cyclacen **7**, eine RE von 242 kcal mol⁻¹, ist also stabiler als eine Konstitution mit [2A + 2B] Einheiten wie **6** mit einer RE von 240 kcal mol⁻¹, aber weniger stabil als eine Konstitution mit [4N] Einheiten mit einer RE von 244 kcal mol⁻¹. Daher könnte **7** ein Zwischenprodukt auf dem Weg zum Octahydro[12]cyclacen mit vier Naphthalin-Einheiten sein. Diesem Argument zufolge müßte **7** nicht das thermodynamisch stabilste Isomer sein: Die säurekatalysierte Dehydratisierung von **5** verdient eine detaillierte Untersuchung im Hinblick darauf, ob **6** isoliert werden kann und ob **7** in ein anderes Isomer, z. B. das mit vier Naphthalin-Einheiten, umgelagert werden kann. Ferner ergibt sich unter der Annahme, daß nicht mehr als drei aromatische Ringe benachbart sind, als RE (kcal mol⁻¹) für Dodecahydro[12]cyclacene mit unterschiedlich kombinierten Aren-Einheiten: [2A] (168), [1A + 1B + 1N] (181), [3N] (183), [1A + 3B] (192), [2B + 2N] (194), [4B + 1N] (205), [6B] (216). Das [12]Collarene **3** ($n = 12$) hat also von allen möglichen Konstitutionsisomeren mit sechs aromatischen Ringen und sechs isolierenden anellierten Cyclohexadien-Einheiten die höchste RE.
- [17] Die Signale der zentralen Protonen sind im Vergleich zu denen in Anthracen um ca. 0.63 ppm hochfeldverschoben.
- [18] Isomerisierungen dieser Art wurden schon früher bei teilhydrierten Polycyclenen beobachtet: E. Clar: *Polycyclic Hydrocarbons, Vol. I*. Academic Press, New York 1964, S. 65. Führt eine Umgruppierung der aromatischen Ringe zu einer höheren RE des Moleküls, so wird sie selbst unter sehr milden Bedingungen stattfinden - wie die kürzlich beschriebene Isomerisierung **I** → **II** bei der versuchten Kristallisation von **I**: J. Luo, H. Hart, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4833.



Synthese von Strictosidin-Analoga durch Hetero-Diels-Alder-Reaktion und deren biomimetische Umsetzung zu Indolalkaloiden**

Von Lutz-F. Tietze*, Jürgen Bachmann und Wolfgang Schul

Das Glucosid Strictosidin **1a**, das im pflanzlichen Organismus aus Secologanin^[1] und Tryptamin unter Katalyse durch Strictosidin-Synthase^[2] gebildet wird, ist die erste stickstoffhaltige Vorstufe der über tausend monoterpenoiden Indolalkaloide^[3] sowie der Cinchona- und Pyrrolchinolinalkaloide. Viele dieser Verbindungen zeigen eine ausgeprägte biologische Aktivität^[4] und werden als Arzneimittel eingesetzt wie z. B. das dimere Indolalkaloid Vincristin^[5].

* Prof. Dr. L. F. Tietze, Dipl.-Chem. J. Bachmann, Dr. W. Schul
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

** Inter- und intramolekulare Hetero-Diels-Alder-Reaktionen, 24. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 23. Mitteilung: L. F. Tietze, T. Hübsch, E. Voß, M. Buback, H. Tost, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, im Druck.