

1,3-DIPOLARE CYCLOADDITIONEN VON 6,7-DIALKOXY-3,4-DIHYDROISOCHINOLINIUM-SALZEN

ZOLTÁN BENDE, LÁSZLÓ TÖKE* und LUTZ WEBER
 Lehrstuhl für Technologie der Organischen Chemie, Technische Universität, H-1521 Budapest, Ungarn

GÁBOR TÓTH und FRANK JANKE
 NMR-Laboratorium des Lehrstuhls für Analytische Chemie, Technische Universität, H-1521 Budapest, Ungarn

und

GÁBOR CSONKA
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, H-1521 Budapest, Ungarn

(Received in Germany 7 September 1982)

Zusammenfassung—Die 1,3-dipolaren Cycloadditionen von 6,7-Dialkoxy-3,4-dihydroisochinoliniumsalzen mit Dipolarophilen vom Azomethin- und Alkentyp wurden untersucht. Die Regioselektivität der Reaktion wird mit Hilfe der Perturbations-Theorie unter Verwendung von CNDO/2 und CNDO/S Programmen gedeutet. Die Rechnung steht nur dann in allen Fällen mit den experimentellen Daten im Einklang, wenn im Übergangszustand ein Abstand von 3 Å zwischen den Molekülen angenommen wird. Das Auftreten von *exo/endo*-Addukten wird interpretiert.

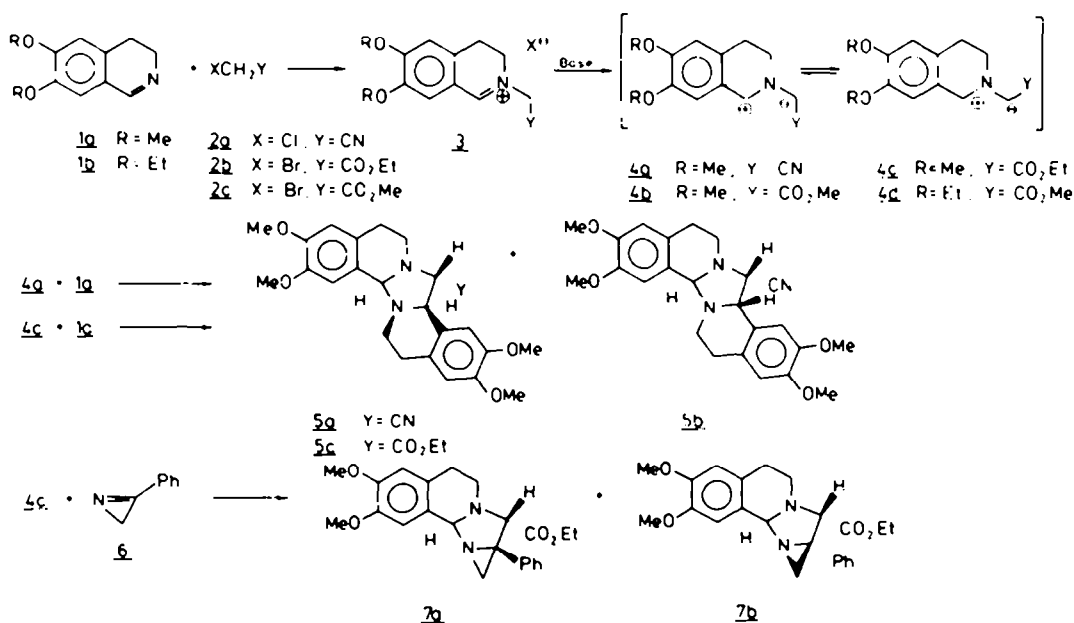
Abstract 1,3-Dipolar cycloaddition of 6,7-dialkoxy-3,4-dihydroisochinolinium salts to dipolarophiles of azomethin- and alkene type have been investigated. The regioselectivity of the reactions rationalized on the basis of the perturbation theory, using CNDO/2 and CNDO/S approximations. Good agreement between the calculated and experimental results was achieved only when a distance of 3 Å in the transition state between the molecules was chosen. The *exo/endo* ratio of the cycloadducts has also been rationalized.

In unserer vorangegangenen Mitteilung beschäftigten wir uns mit den 1,3-dipolaren Cycloadditionen der aus *N*-alkylierten 6,7-Dialkoxy-3,4-dihydroisochinoliniumsalzen 3 gewonnenen Azomethin-yliden 4 und verschiedenen Schiffischen Basen. Hierbei bildeten sich Stereoisomere 5, 7 und 9 vom *exo*- und/oder *endo*-Typ. In der vorliegenden Mitteilung untersuchen wir die Reaktionen dieser Ylide mit substituierten Alkenen und die Stereochemie der sich bildenden Addukte. Ausserdem prüfen wir die Anwendbarkeit des Perturbations-Verfahrens zur Interpretation der

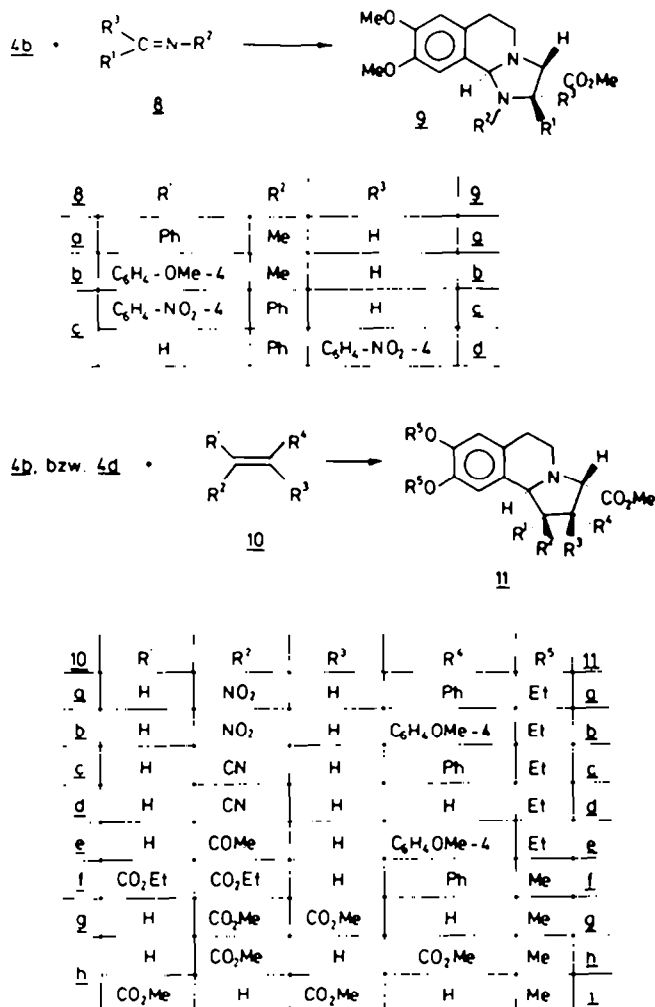
Regio- und Stereoselektivität der Reaktion. Die CNDO/2 und CNDO/S Näherungen, welche für die Berechnung der Eigenwerte und linearen Atomkoeffizienten der Moleküle verwendet wurden, werden verglichen.

Struktur und Stereochemie der Addukte

Setzt man das Isochinoliniumsalz 3, welches durch Alkylieren des 6,7-Dialkoxy-3,4-dihydroisochinolins 1 mit einem Halogenessigsäurederivat 2 gewonnen wurde mit einer Base (z.B. Triethylamin) um, bildet



Formelschema 1.



Formelschema 2.

sich *in situ* das Ylid 4. Dieses Ylid reagiert mit den Schiffischen Basen 1a, 6 und 8 unter Bildung von 5, 7, und 9.^{1,2}

Die Reaktion von 4b, bzw. 4d mit substituierten Alkenen führt zu den Pyrrolo[2,1-a]isochinolinderivaten 11. Die Strukturbestimmung der Addukte wurde mit Hilfe der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren durchgeführt. Wir stützten uns dabei auf die schon vorliegenden NMR-Daten,¹ bzw. auf die Röntgenstrukturanalyse der Addukte 5a und 5b.

Die gewonnenen Verbindungen sind gegen Basen, Hitze und Licht stabil. Die Pyrrolo[2,1-a]isochinoline 11 sind auch in Gegenwart von schwachen Säuren beständig, die Imidazo[2,1-a]isochinoline 5, 7 und 9 dagegen zerfallen in die entsprechenden Salze der Ausgangsverbindungen.

Das Auftreten diastereomerer Produkte bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen kann auf vier verschiedene Faktoren zurückgeführt werden:

- (i) Isomerisierung des Dipols durch Rotation³
- (ii) Bildung verschiedener Regioisomere⁴
- (iii) Bildung von *endo/exo*-Addukten⁵
- (iv) Epimerisierung des Adduktes¹.

In den von uns untersuchten Reaktionen bildet sich im allgemeinen nur ein in vier Fällen je zwei Addukte (5a-5b, 7a-7b, 9c-9d, 11h-11i) gleicher Regioisomerie. Diese Verbindungen stehen im *exo-endo*-Verhältnis zueinander, sind also auf den Faktor iii. zurückzuführen.

Im Ylid 4 kann ein Gleichgewicht zwischen zwei rotationsisomeren Strukturen, einer cisoiden und einer transoiden Form (Faktor i) dargestellt werden (s. Formelschema 1). Nachdem wir die Geometrie beider Dipolformen von 4b mit Hilfe eines CNDO/FORCE-Programmes⁶ optimiert hatten, ergab sich, dass die cisoiden um 2 kJ/mol stabiler als die transoiden ist. Die verwendeten dipolarophilen Verbindungen reagieren, entsprechend der Struktur der Addukte, ausschließlich mit der stabileren, cisoiden Dipolform.

Regioisomerie der Produkte (ii)

Mit Hilfe der CNDO/2 und CNDO/S Verfahren berechneten wir die Orbitalenergien und die Atomoeffizienten des Ylids 4b und der dipolarophilen Verbindungen. Es zeigt sich, dass die Reaktionen HOMO_{Dipol}-LUMO_{Dipolarophil} kontrolliert sind (Abb. 2). Für die quantenchemische Interpretation der cr-

haltenen Regioisomerie verglichen wir zwei Verfahren:

1. In dem "FMO"-Modell^{7a} werden die beiden HOMO-LUMO Wechselwirkungen der Moleküle berücksichtigt.

$$\Delta E = 2 \left[\left(\sum_{ab} c_{\text{H}a}^K c_{\text{L}b}^L \beta_{ab} \right)^2 (\epsilon_{\text{H}O}^K - \epsilon_{\text{L}U}^L)^{-1} - \left(\sum_{ab} c_{\text{L}a}^K c_{\text{H}b}^L \beta_{ab} \right)^2 (\epsilon_{\text{L}U}^K - \epsilon_{\text{H}O}^L)^{-1} \right]$$

ΔE wird für beide Regioisomere (A-gebildetes, B-nicht gebildetes Regioisomer) errechnet. Nimmt der Ausdruck $\Delta\Delta E = \Delta E(A) - \Delta E(B)$ einen negativen Wert an, so ist das Entstehen von A zu erwarten.

2. In dem "PMO"-Modell werden die Wechselwirkungen von allen besetzten mit allen unbesetzten Molekülorbitalen berechnet,

$$\Delta E = 2 \left[\sum_i^{\text{bes.}} \sum_j^{\text{unbes.}} \left(\sum_{ab} c_{ia}^K c_{jb}^L \beta_{ab} \right)^2 (\epsilon_i^K - \epsilon_j^L)^{-1} - \sum_i^{\text{unbes.}} \sum_j^{\text{bes.}} \left(\sum_{ab} c_{ia}^K c_{jb}^L \beta_{ab} \right)^2 (\epsilon_j^K - \epsilon_i^L)^{-1} \right]$$

wobei a und b Atomorbitale, j und i Molekülorbitale und K und L die beiden reagierenden Moleküle kennzeichnen. Da in ΔE die elektrostatischen Kräfte und die Abstossung der besetzten Orbitale vernachlässigt werden, ist die errechnete Energie nur ein Index für die Regioselektivität, ihr absoluter Wert besitzt keine physikalische Bedeutung. Der Vorteil der CNDO/S gegenüber der allgemein verwendeten CNDO/2 Näherung besteht darin, dass sie nicht nur die MO-Orbitale in der richtigen Reihenfolge, sondern auch die Orbitalenergien besser widerspiegelt. An Beispiel des β -Methylstyrols, (welches im Gegensatz zu den anderen Alkendidipolarophilen kein isolierbares Addukt ergab) wird der Unterschied zu den experimentellen Daten aus dem Photoelektronen-Spektrum⁹ deutlich.

CNDO/2 (eV)	CNDO/S (eV)	PES (eV)
-11.47	-8.19	-8.34
-13.84	-8.98	-9.09
-16.50	-10.12	-10.25
-13.46	-11.47	-11.46

Ein weiteres Problem besteht in der Wahl des Resonanzintegrals β , da dieses sich in Abhängigkeit von der Entfernung der reagierenden Zentren verändert.¹⁰

Abstand (Å)	CN (a.u.)	CC (a.u.)
2.0	4.35	5.00
2.5	2.14	2.63
3.0	0.78	1.20

Bei der Reaktion des Dipols 4 mit Schiffchen Basen vergrössert sich der Wert von β für die Ausbildung der C-C- und C-N-Bindung bei Annäherung der Moleküle nicht in gleichem Masse. Die meisten Autoren verwendeten für ihre Berechnungen eine Entfernung von 2.25 Å,⁵ bzw. 2.5 Å.⁴ Da die Fehler der PMO-Rechnung, bei geringem Abstand grösser sind, (u.a. wegen der Überlappung der s-Atomorbitale), ergeben sich daraus weitere Unsicherheiten. Diese werden bei der Berechnung von 5c deutlich: erst bei einem Abstand der grösser als 2.5 Å ist, begünstigt die Rechnung das entstandene Regioisomer 5c (s. Tabelle 1). Aus diesem Grunde wählen wir 3 Å als Abstand zwischen den Edukten für die Berechnung der $\Delta\Delta E$ Werte.

Die Alkene 10c und 10d konvergieren in der CNDO/S Annäherung nicht. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass bei einem Abstand von 3 Å die Rechnung in jedem Falle das entstandene Regioisomer begünstigt. Dabei ist es gleichgültig, ob man das genauere CNDO/S oder das CNDO/2 Verfahren verwendet. Sicherer erscheint die PMO-Methode, da das FMO-Modell in einigen Fällen (9a, 11c, 5c) $\Delta\Delta E$ Werte um Null liefert.

Exo-endo-Isomerie (iii)

Trotz zahlreicher Versuche^{5,11,12} ist es bis heute noch nicht möglich, das Verhältnis der *exo-endo*-Addukte im Falle grösserer Moleküle quantitativ abzuschätzen. Durch Gegenüberstellung der sterischen und sekundären Wechselwirkungen können aber auch bei solchen Molekülen eindeutige Schlüsse gezogen werden. In der Reaktion des Ylids 4 mit den Schiffchen Basen wird das Wirken dieser gegensätzliche Kräfte deutlich.

Alle verwendeten Schiffchen Basen enthalten einen Benzolring (entweder in B oder C), dessen HOMO und LUMO p-Atomorbitale, ähnlich dem Übergangszustand in Abb. 2, mit den p-Orbitalen der Ester-, bzw. Cyano-Gruppe (Y) des Dipols überlappen können (s. Abb. 1). Das *exo/endo*-Produktverhältnis hängt nun davon ab, ob diese günstige Wirkung durch den Substituenten in A verstärkt oder abgeschwächt wird.

Tab. 1. Energiedifferenz der Regioisomere $\Delta\Delta E = \Delta E(A) - \Delta E(B)$ in kJ/mol

Addukt	FMO		PMO	
	CNDO/2	CNDO/S	CNDO/2	CNDO/S
5c (2.5Å)	-	-0.040	-	+2.090
5c	-1.027	-0.015	-1.380	-0.632
7	-0.384	-0.368	-0.973	-3.226
9a	-0.346	-0.008	-1.415	-1.948
9b	-0.495	-0.134	-1.068	-1.782
9c, d	-0.511	-0.749	-0.280	-3.172
11a	-1.186	-2.563	-1.444	-3.406
11b	-1.231	-2.683	-1.920	-3.645
11c	-0.320	-	-1.023	-
11d	-0.510	-	-1.026	-
11e	-0.682	-0.803	-1.064	-1.670

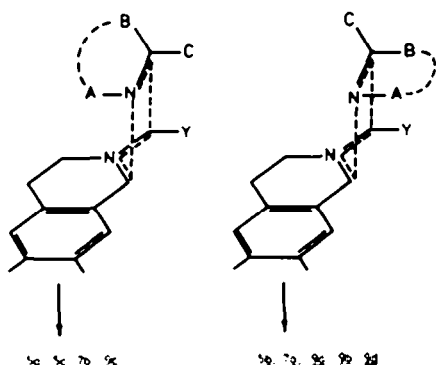


Abb. 1. Übergangszustände der Reaktionen von **4a**, bzw. **4c** mit Schiffchen Basen

Im Übergangszustand der zu **9c** führt, wird sie durch weitere Überlappung mit A ($R^2 = \text{Ph}$) verstärkt, und neben dem sterisch günstigerem **9d** entsteht auch das *endo*-Addukt **9c** (**9d/9c** = 35/65). In

den Verbindungen **9a** und **9b** ist eine solche Überlappung mit A ($R^2 = \text{Me}$) nicht möglich, und es bildet sich ausschliesslich das *exo*-Addukt. In der Reaktion mit 2-Phenyl-3*H*-azirin (**6**) tritt zwischen dem Azirinning und dem Dipol in beiden Übergangszuständen eine annähernd gleiche Abstossung auf, es entsteht ein *exo-endo*-Produktgemisch² (**7a/7b** = 65/35). Entsprechend den kleineren p-Atomkoeffizienten der HOMO bzw. LUMO Orbitale des Benzolringes in **1a** wird der Energiegewinn aus der Überlappung mit den Atomorbitalen von Y geschwächt und das Produktverhältnis wird hauptsächlich durch sterische Faktoren bestimmt.¹ Die Alkene **10** enthalten je zwei Substituenten, welche mit ihren p-Orbitalen mit denen des Dipols überlappen können (s. Abb. 2). In allen Reaktionen ist deshalb die Ausbildung des *exo*-Produktes energetisch begünstigt. Das Maleinsäuredimethylesteraddukt **11g** weist darauf hin, dass die Wechselwirkung zwischen dem Benzolring des Dipols und der Estergruppe von **10g** günstiger als diejenige zwischen den beiden Estergruppen ist, da das Produkt die Estergruppen 2 und 3 in *trans*-, den

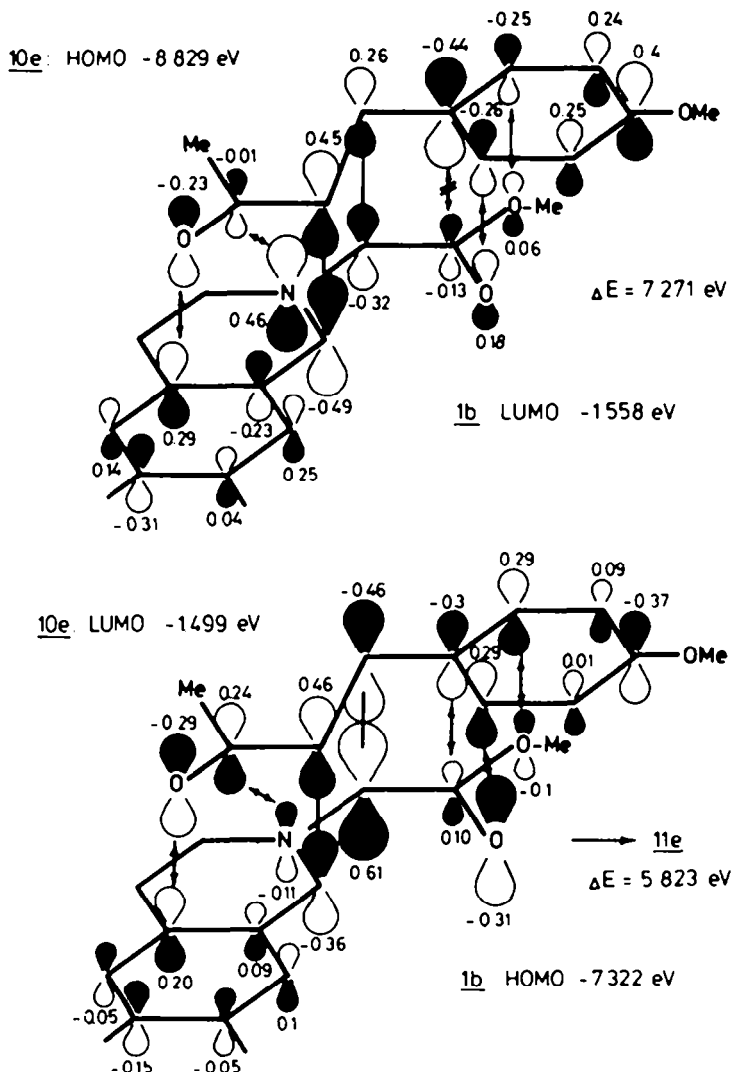


Abb. 2. HOMO-LUMO Wechselwirkungen der Moleküle **4b** und **10e** im Übergangszustand

Benzolring und die Estergruppe I in *cis*-Stellung enthält. Dies ist vermutlich auf ungünstige elektrostatische Kräfte zurückzuführen und bewirkt bei der Bildung des Fumarsäuredimethylester-Produktes das Entstehen des *exo-endo*-Paares 11i/11h im Verhältnis 20 : 80.

Epimerisierung iv.

Die Verbindungen epimerisierten weder durch Einwirkung von Hitze noch durch Behandlung mit tertiären Basen; selbst dann nicht, wenn sich Y in axialer Stellung befindet (5a, 5b).

Parameter der CNDO/2 und CNDO/S Programme

Für die Berechnung der Molekülgeometrie verwendeten wir Standardbindungsängen und Bindungswinkel und überprüften sie mit dem CNDO/FORCE⁹ Programm. Bei den Verbindungen 4b, 6 und 10c wurde die Geometrie optimiert. Das ursprüngliche CNDO/S Verfahren¹¹ wurde modifiziert: Zur besseren Näherung der experimentell bestimmten σ - π -Separation führten wir eine Konstante ein.¹⁴

$$S_n = K^* G^* S_n^* + K^* G^* S_n^*$$

wobei die geometrischen Faktoren G^* und G^* das rs -Atomorbitalpaar in das Koordinatensystem des Moleküls transformieren und S_n^* und S_n^* Integrale vom σ - und π -Typ sind. Der optimale Wert für K^* ist 1.27, für K^* : 0.585.¹⁵ Folgende Parameter wurden verwendet:

Atom	Orbital	$\frac{1}{2}(I+A)$	γ_{AA}	β_A^*
H	s	7.176	12.85	-12.0
C	s	14.960	10.95	-17.5
	p	5.805		
N	s	19.316	13.10	-36.0
	p	6.200		
O	s	26.368	13.62	-48.0
	p	9.348		

Für die CNDO/2-Rechnung wählten wir einen Standardparametersatz.¹⁵

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi-Apparat 510 bestimmt und sind nicht korrigiert. Zur Aufnahme der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Tabelle 2 und Tabelle 3) diente ein Jeol-Gerät JNM-FX 100, der IR-Spektren ein Gerät Spektrom 2000 und der UV-Spektren ein Gerät Hitachi-Perkin-Elmer 124.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Cycloaddukte 11a-i und 9c

Zu einer Lösung von 5 mmol 6,7-Dialkoxy-2(alkoxy-carbonylmethyl)-3,4-dihydroisochinoliniumsalz 3 in 50 ml Dichlormethan gibt man 6 mmol des Dipolarophils

(10a-b, bzw. 8c) und 0.6 g (6 mmol). Triethylamin. Nach 48 stdg. Stehen bei Raumtemp. dampft man ein, verreibt den Rückstand mit wenig Ether und wäscht mit Wasser. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert.

1,2,3,5,6,10b - Hexahydro - 8,9 - dimethoxy - 2 - (4 - nitrophenyl) - 1 - phenyl - imidazo[2,1 - a]isochinolin - 3 - carbonsäure - methylester (9c) und (9d). Nach dem Eindampfen wäscht man erst mit Wasser, danach mit Ether. Durch vorsichtige Umkristallisieren aus Ethanol erhält man 2.10 g (86%) eines Produktgemisches von 9c, 9d - 65:35 (¹H-NMR) mit dem Schmp. 185-186°. Die Trennung der diastereoisomeren Addukte gelang nicht. - IR(KBr): 3000, 2900, 2800(CH); 1750(C=O); 1600, 1510 cm⁻¹ (C=C). C₂₂H₂₃N₃O₆ (489.51); Ber. C, 66.24; H, 5.56; N, 8.58, Gef. C, 66.26; H, 5.23; N, 8.52°.

1,2,3,5,6,10b - Hexahydro - pyrrolo[2,1 - a]isochinolin - 3 - carbonsäure - methylester-ivate 11a - i

8,9-Diethoxy-1-nitro-2-phenyl-Derivat 11a. Ausb. 1.59 g (72%), Schmp. 138-139°. - IR(KBr): 2950, 2850(CH); 1740(C=O); 1610, 1550 cm⁻¹ (C=C). - UV(EtOH): λ_{max} (lg ϵ) 200(4.06), 285 nm (2.60). C₂₂H₂₃N₃O₆ (440.47); Ber. C, 65.44; H, 6.41; N, 6.36. Gef. C, 65.22; H, 6.17; N, 6.23°.

8,9-Diethoxy-2-(4-methoxyphenyl)-1-nitro-Derivat 11b. Ausb. 2.16 g (92%), Schmp. 140-142°. - IR(KBr): 3000-2850(CH); 1740(C=O); 1610, 1550 cm⁻¹ (C=C). - UV(EtOH): λ_{max} (lg ϵ) 200(4.04), 285 nm (3.15). C₂₃H₂₅N₃O₇ (470.51); Ber. C, 63.81; H, 6.43; N, 5.96. Gef. C, 63.89; H, 6.41; N, 6.22°.

1-Cyano-8,9-diethoxy-2-phenyl-Derivat 11c. Ausb. 1.50 g (71%), Schmp. 136-138°. - IR(KBr): 2950, 2850(CH); 2290(C≡N); 1735(C=O); 1610, 1520 cm⁻¹ (C=C). - UV(EtOH): λ_{max} (lg ϵ) 200(4.27), 232(3.56), 285 nm (2.85). C₂₂H₂₃N₃O₄ (420.48); Ber. C, 71.40; H, 6.71; N, 6.66. Gef. C, 71.61; H, 6.82; N, 6.61°.

1-Cyano-8,9-diethoxy-Derivat 11d. Ausb. 0.83 g (48%), Schmp. 151-152°. - IR(KBr): 3000-2850(CH); 2290(C≡N); 1735(C=O); 1610, 1520 cm⁻¹ (C=C). - UV(EtOH): λ_{max} (lg ϵ) 213(3.86), 285 nm (3.24). C₁₆H₁₉N₃O₄ (344.39); Ber. C, 66.26; H, 7.02; N, 8.13. Gef. C, 66.39; H, 7.29; N, 8.31°.

1 - Acetyl - 8,9 - diethoxy - 2 - (4 - methoxyphenyl) - Derivat 11e. Ausb. 2.01 g (86%), Schmp. 141-142°. - IR(KBr): 3000-2900(CH); 1730, 1700(C=O); 1610, 1520 cm⁻¹ (C=C). - UV(EtOH): λ_{max} (lg ϵ) 213(4.07), 230(4.03), 285 nm (3.37). C₂₃H₂₅NO₆ (467.535); Ber. C, 69.36; H, 7.12; N, 3.00. Gef. C, 69.66; H, 7.39; N, 3.08°.

1,1 - Bis - (carbonsäure - ethylester) - 8,9 - dimethoxy - 2 - phenyl - Derivat 11f. Ausb. 0.9 g (35%), Schmp. 181-182°C. - IR(KBr): 2900(CH); 1740, 1705(C=O); 1600, 1500 cm⁻¹ (C=C). - UV: λ_{max} (lg ϵ) 212(4.08), 285 nm (3.00). C₂₈H₃₁NO₈ (511.55); Ber. C, 65.74; H, 6.50; N, 2.74. Gef. C, 65.94; H, 6.78; N, 3.01°.

1,2 - Bis - (carbonsäure - methylester) - 8,9 - dimethoxy - Derivate 11g, 11h und 11i - 11g: Ausb. 1.75 g (86%), Schmp. 134-135°. - IR(KBr): 2900, 2800(CH); 1730, 1725(C=O); 1610, 1520 cm⁻¹ (C=C). - UV(EtOH): λ_{max} (lg ϵ) 212(4.05), 285 nm (3.89).

11h und 11i: Nach dem Eindampfen wäscht man den Niederschlag mit 50 ml Ether, danach mit Wasser und saugt die Flüssigkeit ab. Ausb. 1.43 g (70%) 11h mit Schmp. 126-127°. Durch fraktionierende Kristallisation der etherischen Waschlösung, welche neben 11i noch Fumarsäuredimethylester und 11h enthält, werden 0.3 g (15%) 11i mit Schmp. 125-126° gewonnen. Das ursprüngliche Produktverhältnis wurde NMR-spektroskopisch bestimmt, 11h/11i = 80/20. - IR(KBr) für 11h und 11i: 2900, 2800(CH); 1740, 1720(C=O); 1610, 1520 cm⁻¹ (C=C). - UV(EtOH) für 11h und 11i (Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenze): λ_{max} (lg ϵ) 213 (4.06), 283 nm (3.90). C₂₈H₃₁NO₈ (407.41); Ber. C, 58.96; H, 6.19; N, 3.44°. 11g Gef. C, 59.03; H, 6.40; N, 3.22°. 11h Gef. C, 59.15; H, 6.45; N, 3.40°. 11i Gef. C, 59.12; H, 6.10; N, 3.52°.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Cycloaddukte in CDCl₃ (δ-Werte, TMS als innerer Standard, J in Hz)

Addukt	10b-H	3-H	1-H	2-H	5-H, 6-H	COOMe	OEt/OMe	Me-1	Aromaten-H
<u>11a</u>	5.39 J=7.3	4.65 J=8.0	5.62 J=7.3, 3.5	4.37 J=8.0, 3.5	2.45-3.45	3.36	4.05,1.40 4.07,1.42	-	6.56 (s,1H), 6.63 (s,1H), 7.32 (s,5H)
<u>11b</u>	5.37 J=7.5	4.62 J=8.0	5.53 J=7.5, 3.5	4.28 J=8.0, 3.5	2.45-3.45	3.34	4.03,1.40 4.06,1.43 3.79	-	6.54 (s,1H), 6.63 (s,1H), 7.25 (d,2H) J=9.0 6.88 (d,2H) J=9.0
<u>11c</u>	5.06 J=7.1	4.32 J=8.0	3.75 J=7.1	4.01	2.45-3.40	3.29	4.08,1.42 4.09,1.46	-	6.69 (s,1H), 6.76 (s,1H), 7 (s,5H)
<u>11d</u>	4.47 J=6.5	4.02	3.50	2.54 (m)	2.60-3.30	3.74	4.08,1.42 4.08,1.43	-	6.62 (s,1H), 6.67 (s,1H)
<u>11e</u>	5.21 J=7.3	4.45 J=8.0	3.65-4.00 (m)		2.35-3.20	3.32	4.07,1.41 4.07,1.43 3.77	1.79	6.48 (s,1H), 6.63 (s,1H), 7.24 (d,2H) J=9.0 6.83 (d,2H) J=9.0
<u>11f</u>	5.71 J=6.6	4.90 J=6.6	-	4.04 J=6.6	2.70-3.50	3.30	3.66,0.84 3.68,0.86 3.68 (s,3H) 3.78 (s,3H)	-	6.51 (s,1H), 7.02 (s,1H), 7.10-7.50 (m,5H)
<u>11g</u>	4.83 J=6.1	4.39 J=8.5	3.70-4.05 (m)		2.55-3.45	3.27 3.85 3.86	3.67 3.82	-	6.58 (s,1H), 6.64 (s,1H)
<u>11h</u>	4.90 J=9.2	4.32 J=7.9	4.02	3.90	2.65-3.30	3.40 3.73 3.77	3.87 3.88	-	6.58 (s,1H), 6.65 (s,1H)
<u>11i</u>	4.65 J=6.5	3.70 (in Überlappung)	- 4.10		2.65-3.30	3.63 3.73 3.77	3.82 3.82	-	6.52 (s,1H), 6.62 (s,1H)
<u>9c</u>	6.12	5.38 J=8.2	-	4.18 J=8.2	2.50-3.50	3.40	3.52 3.87	-	6.40-7.3 (m,7H) 8.10 (d,2H) J=8.8, 7.46 (d,2H) J=8.8
<u>9d</u>	4.90	5.10 J=8.5	-	3.90 J=8.5	2.50-3.50	3.87	3.60 3.87	-	6.40-7.30 (m,7H) 7.06 (d,2H) J=8.8, 7.50 (d,2H) J=8.8

Tab. 3. ¹³C-NMR-Daten der Cycloaddukte in CDCl₃ (δ-Werte, TMS als innerer Standard, J in Hz)

Addukt	1	2	3	5	6	6a	7	8	9	10	10a	10b	C≡N	COCH ₃
<u>11a</u>	95.3	52,0	70.5	46.2	26.9	122.8	113.4	148,0	147.0	111.5	128.5	61.4	-	-
<u>11b</u>	95.7	51.4	70.3	46.0	26.7	122.9	113.4	148,0	147.0	111.5	128.6	63.9	-	-
<u>11c</u>	41.2	51.4	69.0	46.1	25.9	125.0	113.7	148,0	147.4	112.1	128.3	61.4	119.5	-
<u>11d</u>	34.5	51.9	63.8	46.1	28.0	124.9	113.6	148.1	147.3	112.0	127.9	61.9	120.4	-
<u>11e</u>	62.6	51.2	70.1	46.0	26.5	126.4	113.8	147.4	146.9	112.0	128.9	62.6	-	210.0
<u>11f</u>	70.4	53.3	64.6	46.3	23.9	126.3	112.2	147.6	147.1	111.0	127.5	68.5	-	-
<u>11g</u>	51.3	48.9	66.4	46.2	27.2	124.9	110.8	147.4	146.8	110.2	128.4	62.8	-	-
<u>11h</u>	50.9	49.0	69.1	46.6	27.8	124.2	110.7	147.5	146.6	110.7	126.9	62.9	-	-
<u>11i</u>	52.8	50.1	65.7	45.2	24.1	125.7	110.9	147.5	147.2	108.8	126.8	64.0	-	-

Addukt	CH ₃ O	CH ₃ CH ₂ O	COOCH ₃	Aromaten-C	C=O
<u>11a</u>	-	64.4,64.7/14.8,14.8	51.5	136.1,127.8,128.9,128.6	171.1
<u>11b</u>	55.2	64.4,64.4/14.8,14.8	51.4	128.1,129.1,114.2,159.2	171.3
<u>11c</u>	-	64.5,64.8/14.9,14.9	51.1	136.5,127.9,128.7,127.9	171.3
<u>11d</u>	-	64.4,64.9/14.8,14.8	52.6	-	172.9
<u>11e</u>	55.1	64.4,64.7/14.8,14.8	49.0	131.3,129.1,113.8,158.6	172.2
<u>11f</u>	55.8,55.8	61.1,61.3/13.4,13.4	51.2	137.1,128.1,130.3,129.6	172.1,170.1,168.8
<u>11g</u>	55.6,55.8	-	-	51.3,52.2, 52.2	170.6,172.1,173.4
<u>11h</u>	55.6,55.6	-	-	51.6,51.6, 52.1	170.9,171.4,173.7
<u>11i</u>	55.2,55.2	-	-	51.2,51.2, 51.6	171.4,171.4,172.4

LITERATUR

- ¹Z. Bende, K. Simon, G. Tóth, L. Tóke und L. Weber, *Liebigs Ann. Chem.* 924 (1982).
- ²Z. Bende, I. Bitter, L. Tóke, L. Weber, G. Tóth und F. Janke, *Ibid.* 2146 (1982).
- ³R. Grigg und J. Kemp, *Tetrahedron Letters* 21, 2461 (1980).
- ⁴P. De Benedetti, S. Quartieri, A. Rastelli, M. De Amici, C. De Micheli, R. Gandolfi und P. Gariboldi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II* 95 (1982).
- ⁵M. Baudy, A. Robert und G. Guimon, *Tetrahedron* 38, 1241 (1982).
- ⁶P. Pulay, *Molec. Phys.* 17, 197 (1969).
- ⁷L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 543 (1968).
- ⁸G. Klopman, *Ibid.* 90, 223 (1968).
- ⁹T. Kobayashi, T. Arai, H. Sukuragi, K. Tokumaru und C. Utsunomiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54, 1658 (1981).
- ¹⁰K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts und L. J. Luskus, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7301 (1973).
- ¹¹V. Bachler und F. Mark, *Tetrahedron* 33, 2857 (1977).
- ¹²V. P. Alston und D. Shillady, *J. Org. Chem.* 39, 3402 (1974).
- ¹³J. Del Bene und J. J. Jaffe, *J. Chem. Phys.* 48, 1807, 4050 (1968).
- ¹⁴T. Veszprémi, *Chem. Phys. Lett.* 88, 325 (1982).
- ¹⁵J. A. Pople und D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, p. 77. McGraw-Hill, New York (1970).