

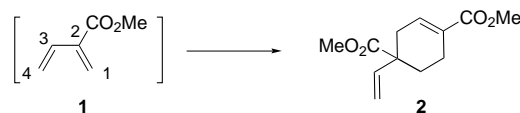
- [1] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, 52, 1; E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. A* **1931**, 154, 1; *Z. Phys. Chem. B* **1932**, 16, 183; W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. London* **1958**, 329; H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 33; R. Nesper, *Prog. Solid State Chem.* **1990**, 20, 1.
- [2] H. G. von Schnering, *Rheinisch-Westfälische Akademie der Wissenschaften*, Vortrag N325, S. 7, Westdeutscher Verlag, Opladen 1984; J. D. Corbett, *Struct. Bonding* **1997**, 87, 157; H. G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243; B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 937; T. F. Fässler, M. Hunziker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 837.
- [3] M. Schwarz, Dissertation, Universität Stuttgart, **1987**.
- [4] B. Eisenmann, K. H. Janzon, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1969**, 24, 457.
- [5] A. Currao, J. Curda, R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 85.
- [6] R. Nesper, A. Currao, S. Wengert in *Organosilicon Chemistry II*, From Molecules to Materials (Hrsg.: N. Auner, J. Weiss), VCH, Weinheim, **1995**.
- [7] S. Wengert, Dissertation Nr. 12070, ETH Zürich, **1996**.
- [8] S. Wengert, A. Currao, R. Nesper, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2244.
- [9] N. Wiberg, C. M. Finger, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1054.
- [10] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2. Aufl., ASM International, **1992**.
- [11] K. Turban, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1973**, 28, 220.
- [12] W. Rieger, E. Parthé, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 919.
- [13] A. Betz, H. Schäfer, A. Weiss, R. Wulf, *Z. Naturforsch. B* **1968**, 23, 878.
- [14] J. Evers, Dissertation, Universität München, **1974**.
- [15] Röntgenographisch einphasige α -Ba₃Ge₄-Proben werden in einer zweistufigen Synthese hergestellt: Zunächst erhitzt man ein stöchiometrisches Gemenge der reinen Elemente in einer unter Schutzgas verschweißten Nb-Ampulle 24 h auf 1120 K. Das so erhaltene Produkt wird unter Schutzgas fein gemahlen und weitere 24 h auf 1360 K erhitzt und mit 100 bis 500 Kh⁻¹ abgekühlt. Bei diesen Abkühlgeschwindigkeiten haben wir nie metastabiles β -Ba₃Ge₄ bei Raumtemperatur festgestellt. Die Verbindung fällt in Form grauer, plättchenförmiger, spröder Kristalle mit metallischem Glanz an, die außerordentlich empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit sind und sich an der Luft innerhalb weniger Sekunden zu einem orangefarbenen Pulver (vermutlich GeO) zersetzen. Dabei tritt ein stechender Geruch auf.
- [16] F. Zürcher, Dissertation, Nr. 12546, ETH Zürich, **1998**.
- [17] α -Ba₃Ge₄ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp (*Cmmm*, $a = 1179.9(6)$, $b = 1221.0(6)$, $c = 1209.7(6)$ pm, $Z = 8$, $R(1083 F^2(F^2 \geq \sigma(F^2))) = 0.031$, $R_w(1083 F^2(F^2 \geq \sigma(F^2))) = 0.067$, oberhalb von 350 °C ist β -Ba₃Ge₄ mit Ba₃Si₄-Struktur stabil (*P4₃/mmm*, $a = 862.1(6)$, $b = 1203.1(8)$ pm, $Z = 4$, $R(310 F^2(F^2 \geq \sigma(F^2))) = 0.054$, $R_w(310 F^2(F^2 \geq \sigma(F^2))) = 0.134$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorfer (Fax: (+49) 7247-808-66, E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter den Hinterlegungsnummern CSD 391060 (α -Ba₃Ge₄) und CSD 391061 (β -Ba₃Ge₄) angefordert werden.
- [18] T. Dabisch, W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 896; W. W. Schoeller, T. Dabisch, T. Busch, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4383.
- [19] S. Collins, R. Dutler, A. Rauk, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2564.
- [20] P. von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. J. Janoschek, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 364.
- [21] W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 779.
- [22] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, N. Rösch, M. Stauffer, O. D. Häberlen, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1353.
- [23] Das Programm EHMACC basiert auf einem Computerprogramm von Hoffmann und Lipscomb: R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 2179; M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Proc. R. Soc. London A* **1979**, 366, 23; die Extended-Hückel-Rechnung wurde ohne vorhergehende Ladungsiterationen mit den folgenden Atomparametern auf der Basis der Strukturdaten durchgeführt: Ba: $H_i(6s) = -4.287$ eV, $\zeta(6s) = 1.236$; $H_i(6p) = -3.063$ eV, $\zeta(6p) = 1.071$; Ge: $H_i(4s) = -16.0$ eV, $\zeta(4s) = 2.16$; $H_i(3p) = -9.0$ eV, $\zeta(4p) = 1.85$.

- [24] Programm TB-LMTO: M. van Schilfgaarde, T. A. Paxton, O. Jepsen, O. K. Andersen, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, Version 4.6, **1994**.
- [25] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 99, 5397; A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1892; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1808.
- [26] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces, A Chemists View of Bonding in Extended Structures*, VCH, New York, **1988**.
- [27] R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London, **1972**.
- [28] T. F. Fässler, U. Häussermann, R. Nesper, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 625.

Neues vom Diels-Alder-Übergangszustand**

Claude Spino,* Marc Pesant und Yves Dory*

Wegen der unerwartet hohen Reaktivität von 2-Carbomethoxy-1,3-butadien **1** in Diels-Alder-Reaktionen (Schema 1) haben wir einen starken Doppelbindungscharakter zwischen C2 und C3 im Übergangszustand (ÜZ) vorgeschlagen.^[1] Um



Schema 1. Dimerisierung von **1**. Die Reaktion ist bei oder unterhalb von Raumtemperatur schnell.

den Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion besser zu verstehen, haben wir den gesamten Butadien-Ethylen-Reaktionsweg mit der Intrinsische-Reaktionskoordinaten(IRC)-Näherung rekonstruiert.^[2] Anschließend wurden die Orbitale, Geometrien und Energien ausgewählter Strukturen dieses Reaktionsweges bestimmt. Wir waren überrascht, daß die verschiedenen Orbitalwechselwirkungen während der Diels-Alder-Reaktion nicht gleichzeitig auftreten. Die Vier-Elektronen-Wechselwirkung zwischen symmetrischen Orbitalen (Abb. 1, grüne und rote Kurve) beginnt deutlich eher bei einem Abstand von über 3.0 Å zwischen dem Dien und dem Dienophil,^[3] die Zwei-Elektronen-Wechselwirkung zwischen den antisymmetrischen Orbitalen (blaue Kurve) dagegen erst in einem Abstand von etwa 2.4 Å! Der Grund für diese Abfolge ist noch nicht bekannt. Bemerkenswerterweise

[*] Prof. C. Spino, Prof. Y. Dory, M. Pesant
Université de Sherbrooke, Département de Chimie
Sherbrooke, Qc, J1K 2R1 (Kanada)
Fax: (819) 821-8017
E-mail: cspino@courrier.usherb.ca
ydory@aix1.si.usherb.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Council gefördert. Wir danken Prof. Jean Lessard für hilfreiche Diskussionen und Brett Bode für das Programm MacMolPlt, mit dem die Orbitalzeichnungen in Abbildung 1 angefertigt wurden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

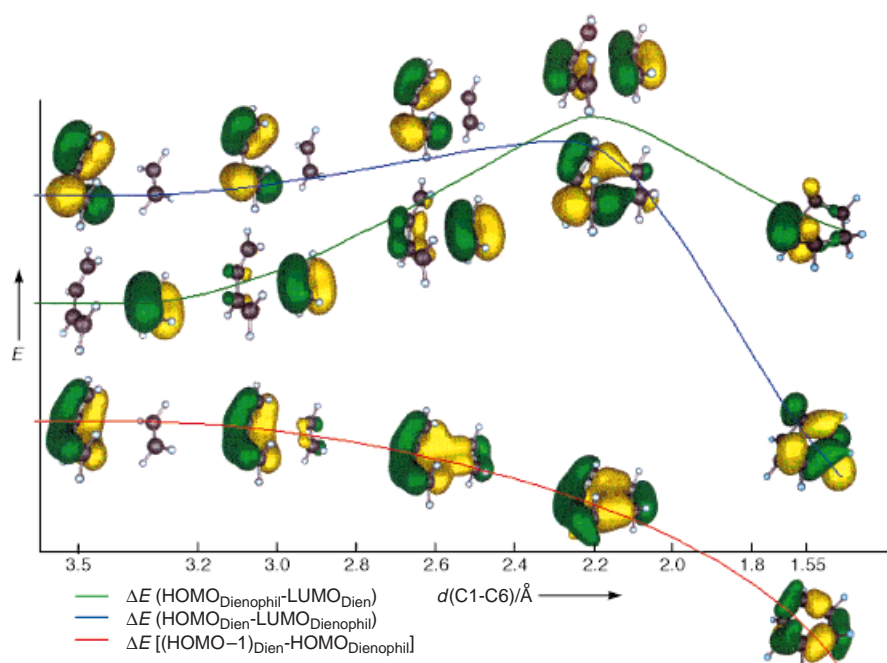
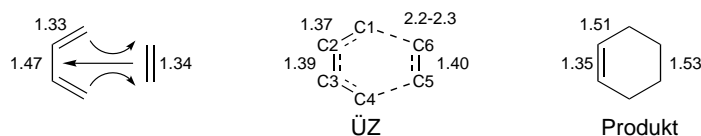


Abb. 1. Energieprofile (annähernd maßstabsgerecht) und Abfolge der Orbitalmischung für die drei besetzten π -Orbitale während der Diels-Alder-Reaktion zwischen Butadien und Ethylen. Die Gesamtenergie wurde der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

spiegeln viele der geometrischen Eigenschaften, die für die meisten (wenn nicht gar alle) der berechneten konzertierten ÜZ (Schema 2) der Ethylen-Butadien-Reaktion (und auch



Schema 2. Vorgeschlagerener Formalismus zu den Orbitalwechselwirkungen beim Diels-Alder-Mechanismus (linke Formel) und typische berechnete Bindungslängen im Übergangszustand (ÜZ) der Diels-Alder-Reaktion zwischen Ethylen und Butadien. Rechts sind die Bindungslängen im Produkt aufgeführt.

anderer Reaktionen) festgestellt wurden, dieses nichtsynchrone Auftreten der Molekülorbital-Wechselwirkungen perfekt wider.^[4] Kürzere C2-C3- und längere C5-C6-Bindungen weisen auf eine fortgeschrittene $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}}\text{-LUMO}_{\text{Dien}}$ -Wechselwirkung hin, während kurze C1-C2-/C3-C4- und lange, sich bildende σ -Bindungen eine gerade beginnende $\text{HOMO}_{\text{Dien}}\text{-LUMO}_{\text{Dienophil}}$ -Wechselwirkung anzeigen.^[3] Die langen σ -Bindungen deuten auf einen frühen ÜZ hin, während die gut entwickelte C2-C3- π -Bindung auf einen späten ÜZ hinweist, wie wir bereits an anderer Stelle vorgeschlagen haben.^[1]

Die Grenzorbitaltheorie (FMO) von Fukui^[5] hat sich zur Vorhersage der Geschwindigkeit und der Selektivität von organischen Reaktionen als wertvoll erwiesen. Dies gilt insbesondere für pericyclische Reaktionen und Cycloadditionen.^[6] Sie wurde eingesetzt, um Reaktivität und Selektivität bei Diels-Alder-Reaktionen basierend auf der Stärke einer

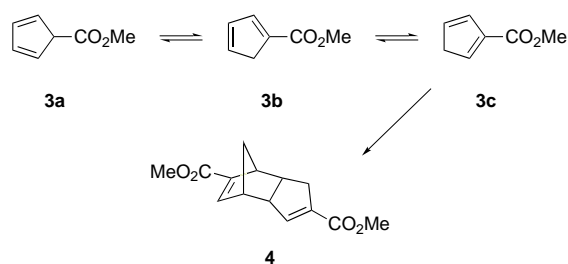
einzelnen MO-Wechselwirkung, der „Hauptwechselwirkung“, vorherzusagen. Allerdings scheinen viele Reaktionen den FMO-Regeln hinsichtlich Regiochemie^[3] oder Reaktivität^[7] nicht zu gehorchen, darunter auch die Reaktionen von Butadienen mit konjugierten Substituenten an C2 oder C3.^[1]

Die Analyse der in Abbildung 1 dargestellten Verhältnisse führt zu dem Schluß, daß man in vielen Fällen nicht nur die Haupt-FMO-Wechselwirkung zur Bestimmung von Dien-Dienophil-Reaktivitäten heranziehen darf. Unsere Untersuchungen ergeben zweierlei: Erstens sollten konjugierte Gruppen an C2 oder C3 oder aromatische Systeme (wie in *o*-Chinodimethanen) aufgrund der eindeutig gut entwickelten C2-C3- π -Bindung im ÜZ dessen Energie herabsetzen, was unsere frühere Argumentation stützt.^[1] Zweitens sollten Vorhersagen, die auf dem energetischen Zustand der anfänglichen $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}}\text{-LUMO}_{\text{Dien}}$ -Wechsel-

wirkung basieren, nicht verlässlich sein, weil diese Wechselwirkung sich sehr von der in den Ausgangsverbindungen unterscheidet. Die linke Formel in Schema 2 symbolisiert unsere Vorstellungen von den Orbitalwechselwirkungen beim Diels-Alder-Mechanismus. Wir glauben, daß diese Beschreibung die Elektronenübertragung bei konzertierten [4+2]-Cycloadditionen, insbesondere solchen mit symmetrischen Partnern, korrekt wiedergibt.

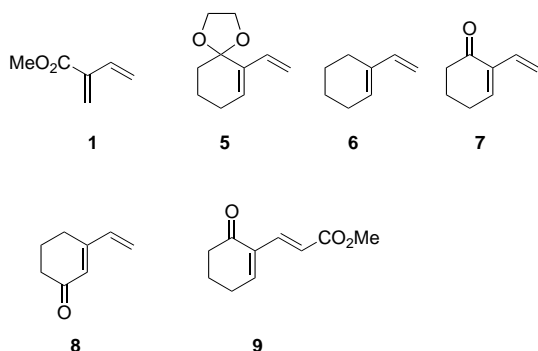
Die folgenden drei Experimente zeigen einige Konsequenzen unserer Feststellungen zur Dien-Dienophil-Reaktivität. Wir hatten bereits gezeigt, daß das elektronenarme Dien **1** bei der Konkurrenz um ein elektronenarmes Dienophil genauso reaktiv wie oder reaktiver als elektronenreiche Diene ist (Schema 1).^[1] Viele andere Diene mit konjugierten Substituenten an C2 oder C3, einschließlich Cyan-, Sulfon- und Alkylcarbonylgruppen, sind ebenfalls gegenüber elektronenarmen Dienophilen hoch reaktiv.^[8] Inukai und Kojima berichteten, daß 2-Cyanbutadien bei der thermischen Diels-Alder-Reaktion mit Acrylsäuremethylester reaktiver ist als Isopren, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und 1,3-Pentadien.^[9] Diese Anomalie ist mit der bekannten Dimerisierung von Cyclopentadienylcarbonsäuremethylester **3** zum Thiele-Ester **4** verwandt (Schema 3).^[10] Das Dien **3a** sollte reaktiver sein, aber nur das Dien **3c** mit der Esterfunktion in 2-Stellung bildet mit dem Dienophil **3b** ein Addukt.

Ebenso haben wir festgestellt, daß die Reaktivität des Diens **7** gegenüber unterschiedlichen elektronenarmen Dienophilen der von **5** oder **6** ähnelt, während sein Analogon **8** mit einer Oxogruppe an C1 mit keinem der genannten Diene, einschließlich **7**, konkurrieren konnte. Nach der FMO-Theorie hätten die Diene **7** und **8** eine ähnliche Reaktivität aufweisen sollen.^[6a] Bei der Konkurrenzreaktion der Diene **8**



Schema 3. Dimerisierung von **3**. Die Reaktion ist bei oder unterhalb von Raumtemperatur schnell.

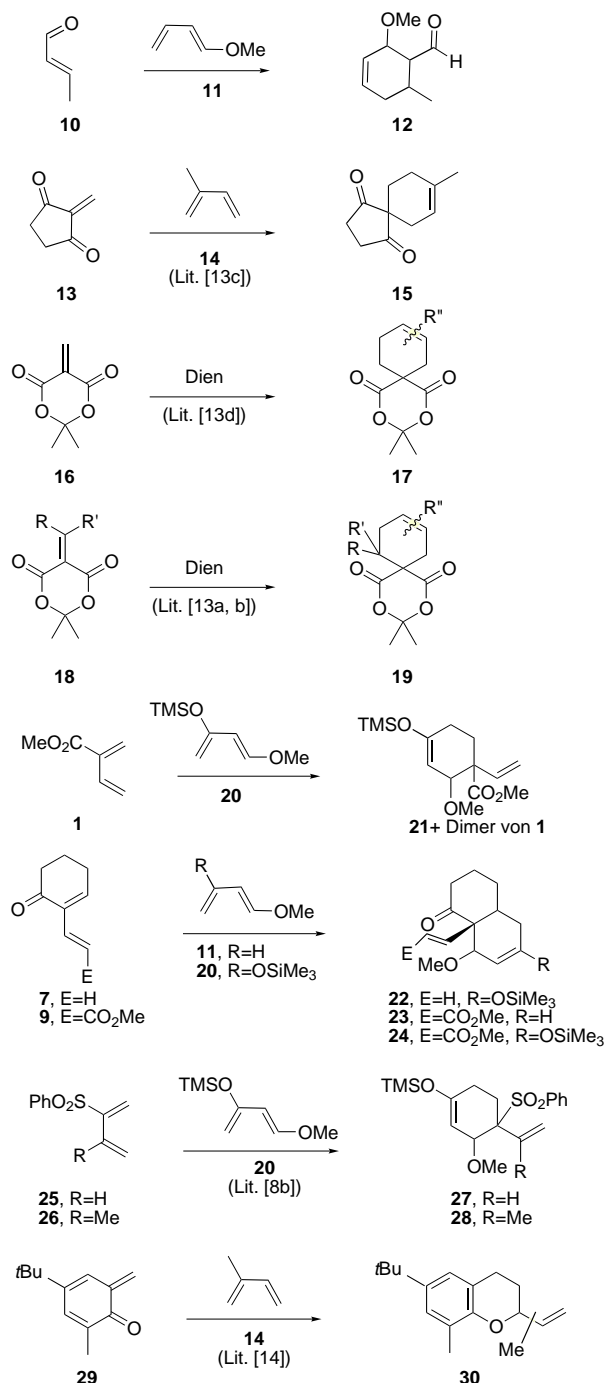
und **9** mit einem Äquivalent *N*-Methylmaleimid entstand ein 45:55-Adduktgemisch zugunsten der Addukts mit **9**. Die Diene **7** und **9** sind reaktiv, weil die konjugierte Carbonylfunktion in 2- oder 3-Stellung durch Stabilisierung der sich entwickelnden Cycloaddukt- π -Bindung die Gesamtenergie des ÜZ erniedrigt.



Darüber hinaus haben wir festgestellt, daß viele elektronenarme Diene ausschließlich mit elektronenarmen Dienophilen reagieren, sogar in Gegenwart von elektronenreichen Dienophilen. Dies ist mit Dien **1** gezeigt worden,^[1, 11] aber der Trend gilt für viele elektronenarme Diene, z. B. auch für **7–9**. Bei jedem dieser drei Diene stieg die Reaktionsgeschwindigkeit sogar deutlich mit zunehmendem Elektronenmangel des Dienophils an (Ethylvinylether < Methylvinylketon < Maleinsäureanhydrid < Tetracyanethylen).

Daß die FMO-Theorie diese Fälle nicht zu erklären vermag, kann daher rühren, daß die Hauptwechselwirkung die $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}}\text{-LUMO}_{\text{Dien}}$ -Wechselwirkung ist. Sie führt zur Cycloaddukt- π -Bindung. Wie bereits erwähnt, sind in diesem Fall Vorhersagen auf der Grundlage des Energiezustands der Ausgangsverbindungen zumindest teilweise ungültig. Deshalb hat der Energieunterschied zwischen dem Grundzustands-HOMO der elektronenarmen gegenüber dem der elektronenreichen Dienophile (ca. 2 eV)^[6a] im ÜZ eine eingeschränkte Bedeutung. Aber warum sollten elektronenarme Dienophile bevorzugt reagieren? Wir glauben, es liegt daran, daß sie ein energetisch (oft um mehr als 3.0 eV) niedriger liegendes LUMO aufweisen.^[6a] Dies führt zu einer stärkeren $\text{HOMO}_{\text{Dien}}\text{-LUMO}_{\text{Dienophil}}$ -Wechselwirkung, die für die Energie des ÜZ (trotz ihrer größeren Energielücke) maßgeblicher sein sollte als die $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}}\text{-LUMO}_{\text{Dien}}$ -Wechselwirkung. Dies könnte auch erklären, warum Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf allgemein langsamer ablaufen als normale Diels-Alder-Reaktionen.^[12]

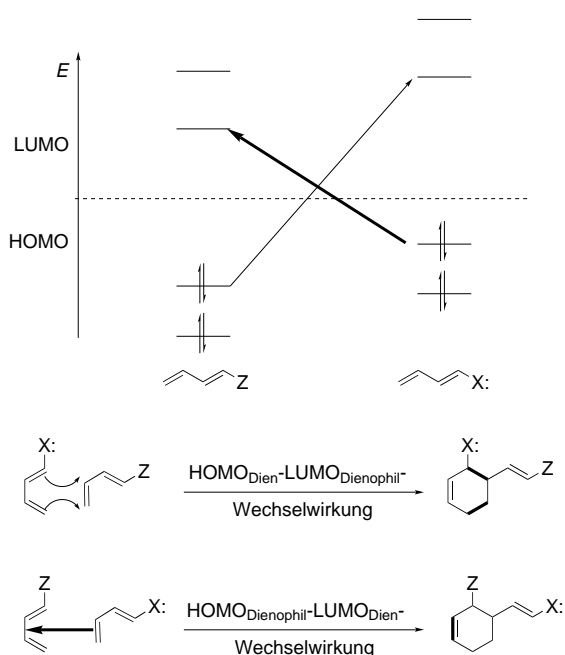
Ein letzter und vielleicht noch überzeugender Befund ist, daß elektronenarme Diene leicht mit elektronenreichen in Kreuz-Diels-Alder-Reaktionen ausschließlich zu den normalen Diels-Alder-Cycloaddukten reagieren. Unter allen beschriebenen, nicht notwendigerweise verwandten Beispielen und auch unseren eigenen konnten wir nahezu keine Ausnahmen von dieser Regel finden (Schema 4).^[8b, 13] Reaktionen mit **18** (R = Ar) oder **9** sind recht überzeugende Beispiele, wenn man in Betracht zieht, daß die Diels-Alder-Cycloaddition auf sterisch anspruchsvolle Reste am Dienophil empfindlich reagiert. Ebenfalls beeindruckend sind die Beispiele



Schema 4. Beispiele für Kreuz-Diels-Alder-Reaktionen, bei denen das gezeigte Cycloaddukt jeweils das einzige Produkt ist. TMS = Me_3Si .

mit den Verbindungen **13**, **16** und **18**, in denen das α,β -ungesättigte Keton in einer cisoiden Konformation vorliegt und die deshalb gute Dienkomponenten sein sollten.^[13a–d]

Diese Kreuz-Cycloadditionen können als eindeutige Beispiele dienen, da die Haupt-Orbitalwechselwirkung in beiden elektronischen Richtungen dieselben MOs betrifft. Allerdings ist bei den normalen Reaktionen die $\text{HOMO}_{\text{Dien}}\text{-LUMO}_{\text{Dienophil}}$ -Wechselwirkung die Haupt-Orbitalwechselwirkung, während bei den Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf dieselben Orbitale an der $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}}\text{-LUMO}_{\text{Dien}}$ -Wechselwirkung beteiligt sind (Schema 5). Die Diene bevorzugen daher inhärent die Kreuz-Reaktion mit der kleineren Energielücke, d. h. die normale Diels-Alder-Reaktion zwischen dem $\text{HOMO}_{\text{Dien}}$ und dem $\text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$. Indem so die Stärke der Wechselwirkung maximiert wird, die die relativen Geschwindigkeiten der Reaktionen maßgeblich bestimmt, wird die Energie des ÜZ minimiert.



Schema 5. Die Hauptwechselwirkung bei Kreuz-Cycloadditionen führt je nach Reaktionsweg zu unterschiedlichen Molekülorbitalen im gebildeten Cycloaddukt.

Das *o*-Chinonmethid **29** reagierte mit Isopren ausschließlich in einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf (Schema 4).^[14] Der sich infolge des starken Doppelbindungscharakters zwischen C2 und C3 im ÜZ entwickelnde aromatische Charakter des Chinonmethidrings übertrifft jede durch MO-Wechselwirkungen hervorgerufene Stabilisierung. Die hohe Reaktivität von *o*-Chinondimethiden mit elektronenarmen, elektronenreichen oder sogar nichtaktivierten Dienophilen muß auf demselben Phänomen beruhen. Diese Vorstellung ist bisher noch nie vorgeschlagen worden, weil sie nicht mit der akzeptierten Idee von einem aromatischen und „frühen“ ÜZ für die Diels-Alder-Reaktion in Einklang steht.

Unsere Entdeckung verändert und ergänzt die derzeitige FMO-Betrachtung der Diels-Alder-Reaktion hinsichtlich der

Bestimmung der Reaktivität von Dien-Dienophil-Partnern. Unser Modell sollte bei der genaueren Vorhersage der Reaktivität von Dienen und Dienophilen nützlich sein. Es hat wahrscheinlich auch Auswirkungen auf Vorhersagen zur Regio- und Stereoselektivität der Reaktion.

Eingegangen 14. Mai,

veränderte Fassung am 24. August 1998 [Z11857/Z11858]

Stichwörter: Computerchemie • Cycloadditionen • Reaktionsmechanismen • Übergangszustände

- [1] a) C. Spino, J. Crawford, M. Gugelchuk, Y. Cui, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 1499–1506; b) C. Spino, J. Crawford, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 1094–1097.
- [2] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363–368.
- [3] Eine ausführliche Beschreibung der Orbitalwechselwirkungen bei der Diels-Alder-Reaktion zwischen Butadien und Ethylen: R. D. Bach, J. J. W. McDouall, H. B. Schlegel, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2931–2935.
- [4] a) K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evanseck, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 711–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 682–708; b) R. E. Townshend, G. Ramunni, L. E. Overmann, W. J. Hehre, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2190–2198; c) E. Goldstein, B. Beno, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6036–6043; d) K. N. Houk, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 643–650; e) Y. Li, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7478–7485.
- [5] a) K. Fukui, *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology*, Academic Press, New York, **1964**, S. 525; b) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57–64.
- [6] a) I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, Chichester, **1976**, S. 249; b) T. N. Anh, *Orbitales frontières, manuel pratique*, InterEditions & CNRS Éditions, Paris, **1995**, S. 265.
- [7] V. D. Kiselev, A. I. Kononov, *Russ. Chem. Rev.* **1988**, *58*, 230–249, zit. Lit.
- [8] a) P. G. Baraldi, A. Barco, S. Benetti, S. Manfredini, G. P. Pollini, D. Simoni, V. Zanirato, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6451–6454; b) T.-S. Chou, S.-C. Hung, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3020–3027; c) J. F. Honek, M. L. Mancini, B. Belleau, *Synthetic Comm.* **1984**, *14*, 483–491.
- [9] T. Inukai, T. Kojima, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 924–928.
- [10] G. L. Dunn, J. K. Donohue, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3485–3487.
- [11] J. M. McIntosh, R. A. Sieler, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4431–4433.
- [12] D. L. Boger, S. M. Weinreb, *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, **1987**, S. 366.
- [13] a) G. A. K. Kraus, M. E., *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3347–3350; b) G. A. Mock, A. B. Holmes, R. A. Raphael, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4539–4540; c) P. E. Eaton, W. H. Bunnelle, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 23–26; d) J. F. Buzinkai, D. M. Hrubowchak, F. X. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3195–3198.
- [14] D. A. Bolon, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3666–3670.