

## 107. Rhodium (I)-katalysierte Reaktionen der [2 + 4]-Cycloaddukte aus 3,4-Dimethoxyfuran und Acetylendicarbonsäure-estern

von Peter Xaver Iten<sup>1)</sup> und Conrad Hans Eugster

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

(20.1.78)

### [2 + 4]-Cycloaddition Products of 3,4-Dimethoxyfuran with Acetylenedicarboxylates and Their Transformations under the Influence of Rhodium(I) Catalysts

#### Summary

3,4-Dimethoxyfuran (**1**) readily reacts with acetylenedicarboxylates (**2**) at room temperature in a [2 + 4]-cycloaddition to give a mono- (**3**) and several di-addition products. 90% of the latter consists of the *endo-exo* compound **4**. Under the influence of catalytic amounts of  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  the mixture of mono- and di-adducts in methanolic solution is smoothly transformed into *endo*-5,5,6-trimethoxy-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ene-2,3-dicarboxylate<sup>2)</sup> (**5**), 3-hydroxy-4,5-dimethoxyphthalate (**6**) and (1*R*\*,2*S*\*,4*R*\*,5*R*\*,7*R*\*,11*R*\*,12*R*\*)-5,8,8,9,12-pentamethoxy-3,6-dioxatetracyclo[5.3.1.1<sup>2,5</sup>.0<sup>4,11</sup>]dodec-9-ene-1,11-dicarboxylate<sup>2)</sup> (**7**).

Die unter thermischen und *Lewis*säure-katalysierten Bedingungen leicht erfolgende [2 + 4]-Cycloaddition von Furan und Acetylendicarbonsäure-estern ist in zahlreichen Arbeiten [1] eingehend untersucht worden. Wir haben nun diese Reaktion mit 3,4-Dimethoxyfuran (**1**) ausgeführt, einer Verbindung, die gegenüber Furan in zahlreichen Reaktionen erhöhte Reaktivität aufweist [2].

Wurde **1** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester<sup>3)</sup> (**2a**) im Molverhältnis 1:1 4 Tage lang bei 5° umgesetzt, so bildete sich das Monoaddukt **3a** zu 71% neben 26% *endo-exo*-Diaddukt **4a** und 2% *exo-exo*- oder *endo-endo*-Diaddukt. Mit dem Molverhältnis von 2:1 war nach 5 Tagen bei 5° kein Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen, und **4a** hatte sich zu 90% gebildet. Die *endo-exo*-Struktur von **4a**, Smp. 90°, folgt aus dem <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum, in dem je 2 Paare von Methoxy- (Integrationsver-

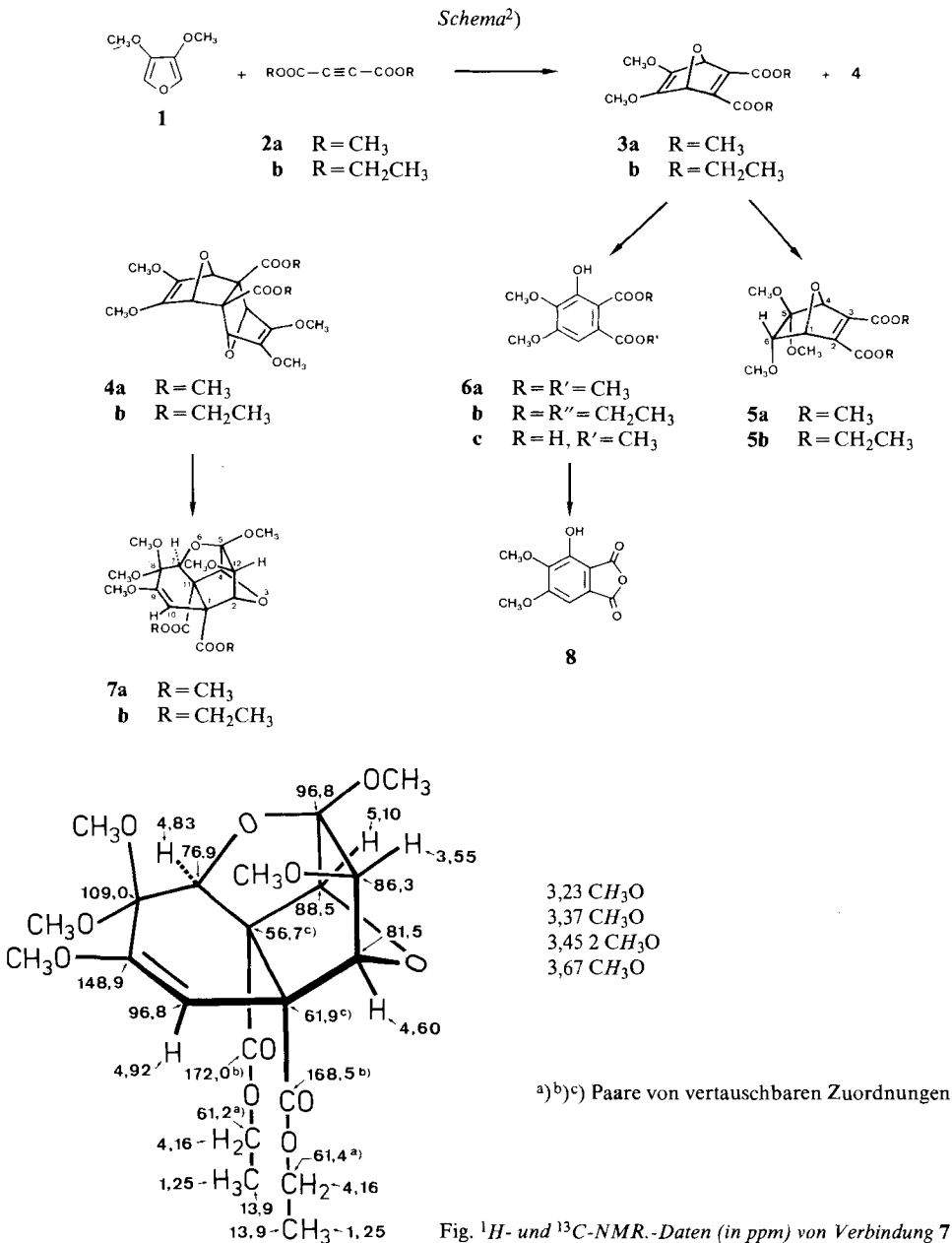
1) Neue Adresse: Kriminaltechnische Abteilung der Kantonspolizei Zürich, Postfach 370, CH-8021 Zürich.

2) Alle Verbindungen sind racemisch. Die Formeln stellen jeweils nur ein Enantiomeres dar.

3) Alle Reaktionen wurden sowohl mit dem Methyl- als auch mit dem Äthylester durchgeführt (vgl. exper. Teil). Im Text sind im allg. nur die Produkte mit dem Dimethylester erwähnt.

hältnis 2:4) und Brückenkopf-H-Atom-Signalen (2:2) auftreten. Die Verbindung hat also  $C_5$ -Symmetrie.

Es ist uns nicht gelungen, das (1:1)-Addukt **3** rein zu erhalten. Wir haben deshalb das Gemisch der Additionsprodukte nach dem Verfahren von *Hogveen et al.* [3] mit  $[Rh(CO)_2Cl]_2$  in methanolischer Lösung umgelagert und die ent-



standenen, stabileren Produkte säulenchromatographisch aufgetrennt. Dabei wurden erhalten: der ölige *endo*-5,5,6-Trimethoxy-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-en-2,3-dicarbonsäure-dimethylester<sup>2</sup>) (**5a**); 3-Hydroxy-4,5-dimethoxyphthalsäure-dimethylester (**6a**; Smp. 109–110°) und die tetracyclische Verbindung **7a** vom Smp. 153°.

Die Strukturen von **5**, **6** und **7** wurden im wesentlichen aus Spektren hergeleitet. Aufgrund von  $^3J(1,6)=4,5$  Hz müssen in **5a** 2 Methoxygruppen *endo*-Stellung einnehmen. Es ist demnach das Produkt einer Addition von Methanol an die Endioläther-Doppelbindung in **3a** von der *exo*-Seite her.

Verbindung **6a** muss ebenfalls aus **3a** wahrscheinlich über **5a**<sup>4</sup>), entstanden sein. Ihre Struktur ergibt sich aus derjenigen des Ausgangsmaterials und wurde zusätzlich mit folgenden Daten gesichert: Bildung eines Anhydrids (Smp. 225°), chelierte Hydroxylgruppe ( $^1\text{H-NMR.}$ : 8,25 ppm) und im IR.-Spektrum aufgespaltene Estercarbonylbanden (1725/1716  $\text{cm}^{-1}$ ), leicht erfolgende Verseifung einer Esterfunktion ( $\rightarrow$  **6c**), typisch nach höherem Feld verschobenes Signal bei 6,65 ppm für H-Aryl (vgl. entsprechendes Signal des 4,5-Dimethoxyphthalsäure-dimethylesters bei 7,20 ppm in  $\text{CDCl}_3$ ). **6a** ist vermutlich identisch mit einem auf ganz anderem Weg hergestellten Präparat, für das Tomita & Uyeo [4] Smp. 112° angegeben haben (der Smp. des isomeren 3-Hydroxy-5,6-dimethoxyphthalsäure-dimethylesters beträgt 87–88° [4]). Aus **6c** liess sich das Anhydrid **8**, Smp. 230°, durch Sublimation in guter Ausbeute herstellen.

Der käfigartig gebaute Tetracyclus **7a**,  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$ , kann im Gegensatz zu **5a** und **6a** nur aus dem Diaddukt **4a**,  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ , entstanden sein. Formal ist demnach eine Methanol-Anlagerung eingetreten. Die 7  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppen von **7a** geben im  $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum 5 Signale bei 3,73 (2  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3,67, 3,45 (2  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3,37 und 3,23 ppm, von denen diejenigen bei tiefstem Feld durch Vergleich mit dem Spektrum des Diäthylesters **7b** den Methylesterfunktionen zugeordnet werden können. Das Signal bei 3,67 ppm muss einer Methoxygruppe an einer Doppelbindung zukommen. Die Lage von H-C(10) (4,88 ppm für **7a**) ist charakteristisch für ein Proton an einer Enoläther-Doppelbindung. Die übrigen Signale im  $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum von **7a** und **7b** und im  $^{13}\text{C-NMR.}$ -Spektrum von **7b** stehen mit Struktur **7** in Übereinstimmung (siehe Fig.). Aufgrund von  $^3J(2,12)=4,5$  Hz besitzt die Methoxygruppe an C(12) *endo*-Konfiguration. H-C(2) koppelt seinerseits *via* die Ätherbrücke mit H-C(4) ( $J=ca. 2$  Hz). H-C(7) wurde aufgrund seiner schwachen Kopplung mit H-C(4) identifiziert.

Die hier beschriebenen Produkte zeigen gegenüber den mit Furan erhaltenen Verbindungen [3] andere Strukturen. Anstelle der dort vorherrschenden Aromatisierung zu Methoxyphthalsäuren erfolgt hier Addition von Methanol an die Enoläther-Doppelbindung unter Bildung von stabilen Acetalen, die sich auch nach Öffnung der Ätherbrücke nicht in jedem Fall aromatisieren.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.129-0.74) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit sowie den Herren cand. chem. M. Pozivil und P. Kunz für Mitarbeit bei den Versuchen. Herrn Dr. L. Hoesch danken wir für seine Hilfe bei Nomenklatur-Problemen. Den analytischen Abteilungen unseres Instituts danken wir für Verbrennungsanalysen und Spektren.

<sup>4</sup>) Experimentell nicht überprüft.

## Experimenteller Teil

1. *Vorbemerkungen.* Angaben über verwendete Geräte und allgemeine Arbeitstechniken s. frühere Mitt. dieser Reihe, insbesondere in [2].

2. *Herstellung eines Gemisches von 3 und 4.* 1,28 g **1** und 1,42 g **2a** wurden zusammen 4 Tage bei 5° aufbewahrt. Das gelbe, honigartige Gemisch enthielt 71% **3a** neben 26% **4a**. Der analoge Ansatz mit **2b** gab 67% **3b** und 30% **4b**.

3. *Herstellung des Diadduktes 4a.* Aus 1,28 g **1** wurde mit 0,71 g **2a** nach 5 Tage Stehenlassen bei 5° ein zähes gelbes Öl erhalten, das 90% **4a** enthielt (NMR.-Analyse). Kristallisation aus Benzol/Hexan ergab 1,16 g (58%) farblose Kristalle **4a** vom Smp. 90°. - IR. (KBr): 3015m, 2982m, 2960m, 2862m, 2850m, 1742s, 1735s, 1697s, 1470m, 1160m, 1440m, 1356m, 1332s, 1270s, 1245m, 1231s, 1220m, 1173w, 1078m, 1044s, 1018w, 995s, 953w, 929w, 901w, 856m, 751m, 708w. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 3,54 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>O); 3,58 (s, 12 H, 4 CH<sub>3</sub>O); 4,32, 4,70 (2 s, je 2 H, 4 H-C-O). - MS.: 398 (M<sup>+</sup>, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>, 12), 365 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>, 1), 366 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>OH, 1), 339 (M<sup>+</sup>-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 1), 307 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>OH-COOCH<sub>3</sub>, 6), 270 (**3a**, 71), 211 (27), 195 (34), 128 (**1**, 100).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub> (398,37) Ber. C 54,27 H 5,57% Gef. C 54,01 H 5,27%

4. *Umlagerungen mit Rh(I) zu 5, 6 und 7.* Die unter 2. erhaltenen Methylester-Gemische wurden separat in 10 ml Methanol gelöst, mit 200 mg [Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (Strem Chemicals Inc., Danvers, Mass., USA) versetzt und bei RT. stehengelassen. Die gas-chromatographische Analyse (Glaskapillare SE-52, 20 m, 0,25 mm, 190°, 1 atm. H<sub>2</sub>) zeigte nach 30 Min. 34% **5a** (Retentionszeit 1,57 Min.), 23% **6a** (2,42) und 19% **7a** (7,94) und nach 15 Std. 27% **5a**, 22% **6a** und 39% **7a**. Nach 15 Std. wurde das Gemisch an Kieselgel (Säule 5,3×55 cm, Kieselgel 60 von Merck (0,063-0,200 mm, 70-230 mesh ASTM)/Kieselgel Mallinckrodt (100 mesh) 1:1) mit Äther/Petroläther (30-60°) 3:7→9:1 aufgetrennt. Erhalten wurden der Reihe nach 216 mg **6a**, 605 mg **5a** und 410 mg **7a**.

Der analoge Ansatz mit den Äthylestern zeigte nach 30 Min. 7% **5b** (1,31), 20% **6b** (1,98) und 30% **7b** (5,11) und nach 7 Std. 10% **5b**, 25% **6b**, 37% **7b**. Säulen-chromatographische Trennung ergab 410 mg **5b**, 180 mg **6b** und 540 mg **7b**.

*Bicycloverbindung 5. 5a:* farbloses Öl, Sdp. 120-130°/0,0001 Torr (Luftbadtemp., Kugelrohr). - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3019m, 3001m, 2945s, 2830m, 1730s, 1642m, 1436s, 1340m, 1300s, 1263s, 1218s, 1155s, 1128s, 1110s, 1075s, 1055s, 1030s, 1005m, 993m, 955w, 920w, 841m. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 3,30 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>O); 3,33 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>O); 3,43 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>O); 3,77 (s, 6 H, 2 CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3,81 (d, J=4,5, 1 H, H-C(6)); 5,06 (d, J=1,5, 1 H, H-C(4)); 5,25 (d×d, J=4,5 und 1,5, 1 H, H-C(1)). - MS.: 271 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>, 46), 239 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH, 12), 227 (17), 211 (42), 183 (61), 153 (98), 118 (100), 103 (79).

**5b:** farbloses Öl, Sdp. 140°/0,0001 Torr (Luftbadtemp., Kugelrohr), farblose Kristalle aus wenig Äther, Smp. 73°. - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3015w, 3010m, 2990m, 2950m, 2841w, 1715s, 1647m, 1470m, 1450m, 1397w, 1375m, 1340m, 1305s, 1762s, 1220s, 1160s, 1135s, 1115s, 1079s, 1059s, 1032s, 992m, 955w, 870w, 852w. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,33 (t, J=7, 6 H, 2 COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3,35 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>O); 3,37 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>O); 3,48 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>O); 3,84 (d, J=4,5, 1 H, H-C(6)); 4,27, 4,28 (2 q, J=7, je 2 H, 2 COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5,09 (d, J=1,5, 1 H, H-C(4)); 5,27 (d×d, J=4,5 und 1,5, 1 H, H-C(1)). - MS.: 299 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>, 1), 285 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 3), 268 (M<sup>+</sup>-2 OCH<sub>3</sub>, 2), 195 (5), 167 (8), 139 (19), 118 (100), 103 (44), 75 (20).

*Ester 6. 6a:* aus Chloroform/Äther blassgelbe Kristalle, Smp. 109-110°. - IR. (KBr): 3335m br., 3018w, 2995w, 2942w, 2840w, 1737m Sch., 1725s, 1716s, 1235s, 1150m, 1122s, 1044m, 1015s, 955w, 918w, 855w, 842w, 784w, 742w. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 3,87 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>O); 3,92 (s, 9 H, 3 CH<sub>3</sub>O); 6,65 (s, 1 H, H-Ar); 8,25 (s, 1 H, HO, austauschbar mit D<sub>2</sub>O). - MS.: 270 (M<sup>+</sup>, 45), 239 (M<sup>+</sup>-OCH<sub>3</sub>, 48), 238 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>OH, 46), 209 (40), 207 (22), 195 (23), 179 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>OH-COOCH<sub>3</sub>, 100), 152 (70).

**6b:** Sdp. 150°/0,0001 Torr (Luftbadtemp., Kugelrohr). - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3520w, 3035w, 2990m, 2945m, 2915w, 2850w, 1730vs mit mehreren Sch., 1675s, 1610m, 1578m, 1515w, 1467m, 1454m, 1418s, 1398m, 1374s, 1323s, 1285s, 1190s, 1130s, 1032s, 970w, 866w, 836w. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,35 (t, J=7,5, 6 H, 2 COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3,90 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>O); 3,93 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>O); 4,32, 4,37 (2 q, J=je 7,5, je 2 H, 2 COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6,60 (s, 1 H, H-Ar); 10,50 (s, 1 H, HO, mit D<sub>2</sub>O austauschbar). - MS.: 298 (M<sup>+</sup>, 23), 251 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, 17), 252 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, 27), 225 (22), 224 (12), 223 (84), 134 (100), 103 (27).

**6c:** Der Ester **6a** wurde in ätherischer Lösung mit 1N NaOH geschüttelt. Aus der wässrigen Phase wurde hierauf **6c** durch Ansäuern und erneute Ätherextraktion isoliert: blassgelbe Kristalle vom

Doppel-Smp. 171°/221° (Anhydridbildung). - IR. (KBr): 3355 $m$ , 2990 $m$ , 2945 $m$ , 2845 $m$ , 2640 $w$ , 2590 $w$ , 1725 $s$ , 1685 $s$ , 1601 $m$ , 1575 $m$ , 1466 $m$ , 1415 $s$ , 1333 $s$ , 1300 $s$ , 1270 $s$ , 1241 $s$ , 1160 $s$ , 1118 $s$ , 1045 $s$ , 917 $w$ , 849 $w$ , 784 $w$ , 722 $m$ . -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$  10:1): 3,87 ( $s$ , 6 H, 2  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,90 ( $s$ , 3 H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 6,88 ( $s$ , 1 H, H-Ar); 9,18 (br.  $s$ , 2 H,  $\text{HOOC}$  und  $\text{HO}$ ). - MS.: 256 ( $M^+$ , 30), 225 ( $M^+ - \text{OCH}_3$ , 21), 224 ( $M^+ - \text{CH}_3\text{OH}$ , 53), 206 (17), 195 (28), 178 (100), 118 (47).

Anhydrid **8**. 115 mg **6a** wurden im Sublimationsrohr bei 0,0002 Torr auf 150° erhitzt und sublimiert. Ausbeute nach Umkristallisation aus Chloroform/Hexan: 64,7 mg farblose Kristalle vom Smp. 230°. - UV. (Äther): 239 (4,48), *ca.* 318 (3,79). - IR. (KBr): 3300 $m$  br., 3000 $w$ , 2960 $w$ , 2845 $w$ , 1839 $vs$ , 1758 $s$ , 1624 $s$ , 1609 $s$ , 1480 $s$ , 1429 $s$ , 1380 $s$ , 1351 $s$ , 1270 $vs$ , 1200 $m$ , 1181 $m$ , 1136 $vs$ , 1048 $m$ , 990 $m$ , 968 $s$ , 895 $s$ , 861 $m$ , 821 $s$ , 769 $w$ , 752 $m$ , 737 $m$ , 692 $s$ . -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{DMSO-d}_6$ ): 3,79 ( $s$ , 3 H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,99 ( $s$ , 3 H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 7,24 ( $s$ , 2 H); *ca.* 11 (sehr br., HO).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$  (224,16) Ber. C 53,58 H 3,60% Gef. C 53,49 H 3,61%

Tetracycloverbindung **7**. **7a**: farblose Kristalle aus wenig Chloroform/Äther, Smp. 153°. - IR. (KBr): 3002 $w$ , 2990 $w$ , 2950 $w$ , 2930 $w$ , 2875 $w$ , 2835 $w$ , 1736 $s$ , 1674 $w$ , 1461 $w$ , 1435 $w$ , 1395 $w$ , 1369 $w$ , 1335 $w$ , 1311 $w$ , 1260 $s$ , 1249 $s$ , 1220 $s$ , 1190 $w$ , 1158 $w$ , 1138 $m$ , 1115 $s$ , 1107 $s$ , 1089 $w$ , 1075 $m$ , 1055 $s$ , 1028 $m$ , 1017 $w$ , 977 $m$ , 960 $w$ , 923 $w$ , 857 $w$ , 832 $w$ , 802 $w$ , 751 $w$ . -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 3,23 ( $s$ , 3 H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,37 ( $s$ , 3 H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,45 ( $s$ , 6 H, 2  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,55 ( $d$ ,  $J=4,5$ , 1 H, H-C(12)); 3,67 ( $s$ , 3 H,  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}(9)$ ); 3,73 ( $s$ , 6 H, 2  $\text{COOCH}_3$ ); 4,62 ( $d \times d$ ,  $J=4,5$  und 2, 1 H, H-C(2)); 4,83 (br.  $s$ , 1 H, H-C(7)); 4,88 ( $s$ , 1 H, H-C(10)); 5,12 ( $d$ ,  $J=2$ , 1 H, H-C(4)). - MS.: 430 ( $M^+$ , 21), 415 ( $M^+ - \text{CH}_3$ , 9), 399 ( $M^+ - \text{OCH}_3$ , 41), 371 ( $M^+ - \text{COOCH}_3$ , 11), 339 (23), 325 (35), 307 (28), 226 (100), 187 (71).

**7b**: blassgelbes, viskoses Öl, Sdp. 180°/0,0001 Torr (Luftbadtemp. Kugelrohr). - IR. ( $\text{CHCl}_3$ ): 3040 $w$ , 3015 $m$ , 3000 $m$ , 2945 $m$ , 2915 $w$ , 2840 $w$ , 1730 $s$ , 1683 $w$ , 1466 $w$ , 1397 $w$ , 1371 $w$ , 1270 $s$ , 1235 $m$ , 1195 $m$ , 1124 $s$ , 1105 $s$ , 1080 $s$ , 1062 $s$ , 1025 $s$ , 985 $w$ , 951 $w$ , 863 $w$ . -  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,25 ( $t$ ,  $J=7,5$ , 6 H, 2  $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3,23 ( $s$ , 3 H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,37 ( $s$ , 3 H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,45 ( $s$ , 6 H, 2  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,55 ( $d$ ,  $J=4,5$ , 1 H, H-C(12)); 3,67 ( $s$ , 3 H,  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}(9)$ ); 4,16 ( $q$ ,  $J=7,5$ , 4 H, 2  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 4,60 ( $d \times d$ ,  $J=4,5$  und 2, 1 H, H-C(2)); 4,83 ( $s$ , 1 H, H-C(7)); 4,92 ( $s$ , 1 H, H-C(10)); 5,10 ( $d$ ,  $J=2$ , 1 H, H-C(4)). -  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 13,93 ( $q$ , 2  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 48,47, 50,51, 51,26, 54,59, 57,69 (5  $q$ , 5  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 56,72 ( $s$ , C(1) oder C(11)); 61,93 ( $s$ , C(11) oder C(1)); 61,25, 61,43 (2  $t$ , 2  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 76,85 ( $d$ , C(7)); 81,46 ( $d$ , C(2)); 86,26 ( $d$ , C(12)); 88,45 ( $d$ , C(4)); 96,75 ( $s$  und  $d$ , C(5), C(10)); 109,04 ( $s$ , C(8)); 148,90 ( $s$ , C(9)); 168,49, 172,04 (2  $s$ , 2  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ). - MS.: 458 ( $M^+$ , 17), 443 ( $M^+ - \text{CH}_3$ , 9), 427 ( $M^+ - \text{OCH}_3$ , 44), 413 ( $M^+ - \text{OCH}_2\text{CH}_3$ , 27), 385 ( $M^+ - \text{COOCH}_2\text{H}_3$ , 24), 353 (64), 267 (50), 240 (59), 193 (61), 75 (100).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *O. Diels & K. Alder*, Liebigs Ann. Chem. 490, 243 (1931); *O. Diels & S. Olsen*, J. prakt. Chem. 156, 285 (1940); *K. Alder & K. H. Backendorf*, Liebigs Ann. Chem. 535, 101 (1938); b) *J. Kallos & P. Deslongchamps*, Canad. J. Chemistry 44, 1239 (1966); c) *J. D. Slee & E. LeGoff*, J. org. Chemistry 35, 3897 (1970); d) *A. W. McCulloch & A. G. McInnes*, Canad. J. Chemistry 52, 143 (1974).
- [2] *P. X. Iten & C. H. Eugster*, Helv. 61, 1033 (1978); *ibid.* 60, 410 (1977).
- [3] *A. Bruggink & H. Hogeveen*, Tetrahedron Letters 1972, 4961; *H. Hogeveen & T. B. Middelkoop*, *ibid.* 1973, 3671, 4325; vgl. auch *R. Roulet, J. Wenger, M. Hardy & P. Vogel*, *ibid.* 1974, 1479; *R. W. Ashworth & G. A. Berchtold*, *ibid.* 1977, 339.
- [4] *M. Tomita & Sh. Uyeo*, J. chem. Soc. Japan 63, 1189 (1942); ref. Chem. Abstr. 41, 4121 (1947) und Beilstein, 3. Erg. Werk, 10, 2556.