

## 1,3-Dipolare Cycloadditionen von 3,4-Dihydro-6,7-dimethoxyisochinolinium-N-methoxycarbonylmethylid mit N-substituierten Maleinimiden

Gábor Tóth<sup>1,\*</sup>, Thomas Tischer<sup>2</sup>, Zoltán Bende<sup>3</sup>, Gabriella Szejtli<sup>2</sup> und László Töke<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Technische Analytische Forschungsgruppe, Ungarische Akademie der Wissenschaften, Technische Universität Budapest, H-1111 Budapest, Ungarn

<sup>2</sup> Lehrstuhl für Technologie der Organischen Chemie, Technische Universität Budapest, H-1521 Budapest, Ungarn

<sup>3</sup> REANAL, Fabrik für Laborchemikalien, H-1441 Budapest, Ungarn

### 1,3-Dipolar Cycloadditions of 3,4-Dihydro-6,7-dimethoxyisoquinolinium-N-methoxycarbonylmethylide with N-Substituted Maleimides

**Summary.** 1,3-Dipolar cycloadditions of 3,4-dihydro-6,7-dimethoxyisoquinolinium-N-methoxycarbonylmethylide **2** with N-phenyl- and N-methylmaleimide (**3** and **4**) have been investigated. Cycloadducts of the *endo*- and *exo*-type were formed, the structure elucidation and conformational analysis of which has been performed by NMR methods.

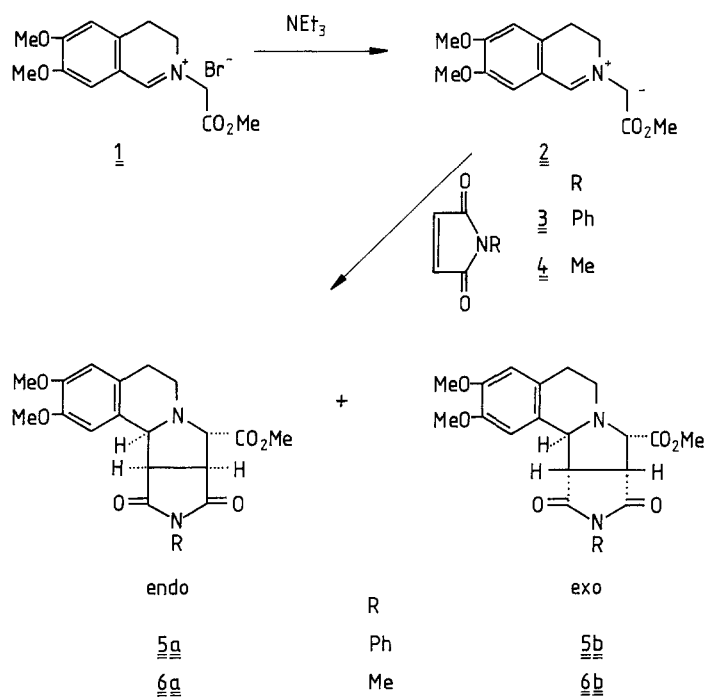
**Keywords.** Pyrrolo[2,1-a]isoquinolines; Azomethine ylides; NMR; Stereochemistry.

### Einleitung

N-substituierte Maleinimide gehören zu den reaktionsfähigsten Dipolarophilen und sind häufig Gegenstand von Untersuchungen auf dem Gebiet der 1,3-dipolaren Cycloadditionen [1, 2]. In unseren vorangegangenen Mitteilungen haben wir die 1,3-dipolaren Cycloadditionen des 3,4-Dihydro-6,7-dimethoxyisochinolinium-N-methoxycarbonylmethylids **2** mit Maleinsäure- und Fumarsäureestern untersucht [3, 4]. Dabei konnten wir feststellen, daß Dimethylmaleat nur ein Produkt vom *endo*-Typ lieferte, während die Reaktion mit Dimethylfumarat zu einem *endo/exo*-Isomerengemisch führte.

### Ergebnisse und Diskussion

Das aus dem Isochinoliniumbromid **1** mit Triethylamin freigesetzte Azomethinylid **2** wurde mit N-Phenylmaleinimid **3** und mit N-Methylmaleinimid **4** umgesetzt (Schema 1). In beiden Fällen gelangten wir zu einem Gemisch von *endo/exo*-Produkten (**5 a, b** bzw. **6 a, b**), die von der *cisoiden* Form des Dipols abgeleitet werden können. Das Verhältnis von **5 a** zu **5 b** sowie **6 a** zu **6 b** betrug 2 : 1 und änderte sich auch nicht, wenn in siedendem Chloroform gearbeitet wurde. So ist das *endo/exo*-



Verhältnis unabhängig sowohl vom N-Substituenten des Maleinimids als auch von der Temperatur.

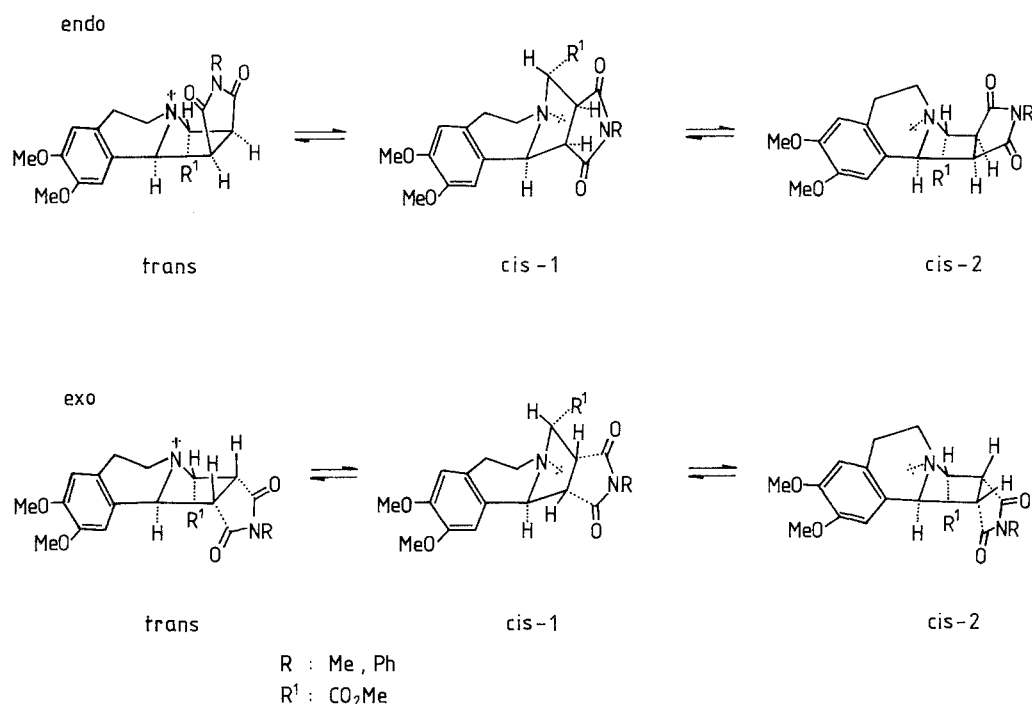
In früheren Untersuchungen haben wir gezeigt, daß zur Strukturaufklärung analoger Hexahydro-pyrrolo[2,1-a]isochinolin-3-carbonsäure-methylester die Bestimmung der relativen Konfigurationen der Chiralitätszentren C(1), C(2), C(3) und C(10b) nicht ausreichend ist, sondern auf Grund des Vorhandenseins des Brückenkopf-N(4)-Atoms mit dem Auftreten eines *trans*  $\rightleftharpoons$  *cis*-1  $\rightleftharpoons$  *cis*-2-Konformationsgleichgewichts zu rechnen ist [3, 5, 6].

Wir haben die charakteristischen NMR-Parameter bestimmt, die die semi-quantitative Beschreibung des aktuellen Konformationsgleichgewichtes ermöglichen [6]. Veränderungen der Konfiguration an C(10b) verursachen eine grundlegende Verschiebung des Konformationsgleichgewichtes, während Veränderungen an C(1) und C(2) die Population der einzelnen Konformer nur geringfügig beeinflussen [6, 7]. Für das Studium der Verbindungen **5a/5b** und **6a/6b** war die Berücksichtigung der in Schema 2 gezeigten Konformationsgleichgewichte notwendig.

Obwohl Racemate vorliegen, wurde zur besseren Veranschaulichung der Konformations- und Konfigurationsverhältnisse immer dasjenige Enantiomer dargestellt, welches an C(3) eine *S*-Konfiguration besitzt, das heißt, die dort befindliche Estergruppe besetzt die  $\alpha$ -Position. Wie aus dem Formelbild ersichtlich ist, führt die *cis*-1  $\rightleftharpoons$  *cis*-2-Umwandlung zum Positionswechsel der axialen und äquatorialen Methylenprotonen 5-H<sub>2</sub> und 6-H<sub>2</sub>, daher wurde zur Zuordnung dieser Protonen die  $\alpha/\beta$ -Nomenklatur angewendet.

Im Falle der *endo*-Struktur zeigt bereits die Betrachtung eines Dreiding-Modells, daß in den *cis*-1- und *cis*-2-Konformeren sehr ungünstige sterische Wechselwirkungen auftreten und so ein Überwiegen des *trans*-Konformeren zu erwarten ist.

Zur Zuordnung der NMR-Signale wurde von den bereits früher abgeleiteten Zuordnungen der verschiedenen 1,2-disubstituierten Hexahydro-pyrrolo[2,1-



Schema 2

a]isochinolin-3-carbonsäure-methylester [3, 6] sowie von den Ergebnissen der 1D-NOE-Differenzmessungen, der 2D-Kohlenstoff-Proton-Korrelationsspektren und der 1D- und 2D-semiselektiven INEPT-Untersuchungen [8 – 10] ausgegangen. Die charakteristischen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten wurden in den Tabellen 1 – 4 zusammengefaßt.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Cycloaddukte erscheinen die Signale des Pyrrolidinringes getrennt. Dagegen konnten die chemischen Verschiebungen von Isomer **5a** wegen Überlappung der 1-H- und 2-H-Signale mit den Signalen der MeO-Gruppen nur mit Hilfe eines 2D-Kohlenstoff-Proton-Korrelationsspektrums bestimmt werden. Es ist charakteristisch, daß bei den Isomeren **5a** und **6a** das 3-H-Signal als Singulett auftritt ( $J_{2,3} = 0$  Hz), was auf einen Diederwinkel von ca. 90° zwischen 2-H und 3-H hindeutet. Eine solche Anordnung kann sich nur bei der *endo*-Struktur im *trans*- oder *cis-2*-Konformer ausbilden. Ausgehend von den bereits erwähnten sterisch ungünstigen Wechselwirkungen im letzteren Konformer kann davon ausgegangen werden, daß Verbindungen **5a** und **6a** *endo*-Isomere sind, in denen erwartungsgemäß das *trans*-Konformer überwiegt. Die Kopplungskonstanten dieser Verbindungen wurden mit 6.6 bzw. 7.4 Hz gemessen, was einem Diederwinkel von ca. 150° oder 30° entsprechen kann. Da bei der Bestrahlung von 10b-H im 1D-NOE-Spektrum von **6a** nicht nur beim 1-H-Signal eine starke Intensitätszunahme auftritt, sondern auch für 2-H ein positiver NOE gefunden werden kann, befinden sich diese Protonen offensichtlich auf der gleichen Seite des Pyrrolidinringes, d. h. die Struktur vom *endo*-Typ konnte direkt bewiesen werden. Die räumliche Nähe von 10b-H und 2-H wurde auch durch das inverse Experiment

**Tabelle 1.**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Cycloaddukte in  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ -Werte, trifluoressigsäure-induzierte  $\Delta\delta$ -Werte,  $J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungskonstante in Hz

	1-H	2-H	3-H	5-H <sub>α</sub>	5-H <sub>β</sub>	6-H <sub>α</sub>	6-H <sub>β</sub>	7-H	10-H	10b-H	8,9-OMe	COOMe	R
<b>5a</b>	3.82	3.77	4.34	2.82– 2.96	3.17	2.82– 2.96	2.66	6.54	6.92	4.51	3.76	3.87	7.09; 7.36; 7.28
$\Delta\delta$			0.60							1.22			
<b>5b</b>	3.59	3.78	4.21	3.03	3.21	2.93	2.63	6.60	7.12	4.75	3.78	3.89	7.34; 7.48; 7.40
$\Delta\delta$			0.79							0.98			
<b>6a</b>	3.62	3.53	4.14	2.70– 2.90	3.04	2.70– 2.90	2.53	6.47	6.85	4.34	3.69	3.89	2.79
$\Delta\delta$			0.74							1.27			
<b>6b</b>	3.44	3.57	4.06	3.12	3.27	2.92	2.51	6.56	6.91	4.74	3.81	3.91	3.04
$\Delta\delta$			0.69							0.87			
		$J_{10b,1}$		$J_{1,2}$		$J_{2,3}$							
<b>5a</b>		6.6				0							
<b>5b</b>		4.4		8.8		8.5							
<b>6a</b>		7.4		7.7		0							
<b>6b</b>		3.0		8.8		8.0							

**Tabelle 2.** Ergebnisse der 1D-NOE-Messungen der Cycloaddukte

	Bestrahltes Proton	
<b>5 a</b>	3-H	5-H <sub>β</sub> (3.2), 5-H <sub>α</sub> (1.2), 2',6'-H (1)
	5-H <sub>β</sub>	3-H (6.7), 5-H <sub>α</sub> ,6-H <sub>β</sub> (24.3), 2',6'-H (1)
	10-H	10b-H 5,0), 9-MeO (15.0)
	10b-H	1-H (7.7), 5-H <sub>α</sub> (3.5), 10-H (4.4)
<b>5 b</b>	1-H	10-H (7.8), 10b-H (2.6)
	3-H	2-H (3.9), 5-H <sub>β</sub> (1.5), 6-H <sub>β</sub> (6.3%)
	10b-H	1-H (1.1), 10-H (3.4%)
<b>6 a</b>	1-H	10-H (4.9), 10b-H (9.4)
	2-H	3-H (4.0), 10b-H (3.3)
	5-H <sub>β</sub>	3-H (7.6), 5-H <sub>α</sub> ,6-H <sub>β</sub> (22.2)
	10b-H	1-H (8.0), 2-H (2.0), 5-H <sub>α</sub> (3.0), 10-H (3.9)
<b>6 b</b>	1-H	2-H (3), 10-H (11.3), 10b-H (2.3)
	2-H	1-H (5), 3-H (6.6)
	3-H	2-H (8.1), 6-H <sub>β</sub> (4.9)
	10b-H	1-H (2.7), 5-H <sub>α</sub> (2.9), 10-H (3.2)

bewiesen, bei der Bestrahlung von 2-H trat beim Signal von 10b-H 33.3% Intensitätszunahme auf. Im Falle von **5 a** läßt die Signalüberlappung von 2-H die NOE-Messung nicht zu, aber die Ähnlichkeit der Spektren (**5 a/6 a**) sowie der bei Einstrahlung auf 10b-H am 1-H-Signal gemessene hohe (7.7%) NOE-Wert lassen keinen Zweifel in bezug auf die *endo*-Struktur. In den *exo*-Isomeren **5 b** und **6 b** befinden sich 10b-H und 1-H auf entgegengesetzten Seiten des Pyrrolidinringes, und in Übereinstimmung mit der größeren Entfernung zwischen ihnen sind die entsprechenden NOE-Werte auch bedeutend kleiner (s. Tabelle 2).

Die Protonen 5-H<sub>α</sub> und 6-H<sub>β</sub> des Tetrahydro-pyridinringes sind im allgemeinen stark gekoppelt und überlappt, und ihre Zuordnung beruht auf Kohlenstoff-Proton-Korrelationsmessungen. Eine Ausnahme bildete nur das Isomer **6 b**, in dem die Auffächerung der Signale entsprechend groß ist, so daß die Kopplungskonstanten  $J_{5\alpha,6\beta} = 12 \text{ Hz}$  und  $J_{5\alpha,6\beta} = 1.9 \text{ Hz}$  in erster Näherung abgelesen werden können. Daraus kann auf Grund unserer früheren Untersuchungen geschlossen werden [6], daß der Anteil des Isomers *cis*-2 im Konformationsgleichgewicht sehr gering ist. Im Falle der Isomeren **5 b** und **6 b** trat bei Bestrahlung von H-3 im NOE-Differenzspektrum eine bedeutende Intensitätszunahme beim Signal 5-H<sub>β</sub> auf, was darauf hinweist, daß das *cis*-1-Konformer dominant ist.

Zur Bestimmung des *trans*- oder *cis*-Charakters der B/C-Ringverknüpfung konnten in einigen Fällen Protonierungsshifts erfolgreich angewendet werden, ferner die entlang der NC-H-Bindung auftretenden  $^1J(\text{H}, \text{C})$ -Kopplungskonstanten [3, 5, 6]. Bilden die C-H-Bindung und das freie Elektronenpaar des Stickstoffs einen Diederwinkel von 180° (antiperiplanar), so zeigt als Ergebnis der zwischen ihnen auftretenden Wechselwirkungen der Protonierungsshift  $\Delta\delta$  einen hohen Wert, und die Kopplungskonstante  $^1J(\text{C}, \text{C})$  ist ca. 8–10 Hz kleiner als im Falle der *gauche*-Anordnung. Der an den 10b-H-Signalen gemessene  $\Delta\delta$ -Wert beträgt bei

**Tabelle 3.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Cycloaddukte in  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz)

	<b>5 a</b>	<b>5 b</b>	<b>6 a</b>	<b>6 b</b>
1	46.7	51.2	46.5	50.8
2	47.8	47.2	47.6	47.3
3	66.9	64.4	66.3	62.5
5	45.5	44.4	45.3	43.3
6	29.4	24.6	29.4	22.6
6a	126.2	125.4	126.3	125.5
7	110.9	111.2	110.9	111.3
8	147.6	147.9	147.6	148.0
9	146.4	147.9	146.4	148.2
10	111.2	109.3	111.2	109.1
10a	123.6	126.8	123.9	126.5
10b	62.2	63.0	61.8	63.2
MeO	55.5	55.8	55.5	55.9
	55.7	55.9	56.0	56.0
CO	170.2	170.0	170.3	169.8
OMe	51.8	52.1	51.8	52.3
1-CO	174.3	176.5	175.5	176.0
2-CO	176.6	175.2	177.6	177.4
C <sub>ipso</sub>	131.6	131.8		
C <sub>ortho</sub>	126.1	126.5		
C <sub>meta</sub>	128.8	129.1		
C <sub>para</sub>	128.3	128.6		
NMe			25.0	25.4
$^1J(3\text{-H,C})$	148	143	148	142
$^1J(10\text{b-H,C})$	137	145	137	145

den Isomeren **5 a** und **6 a** 1.22 und 1.27 ppm in Übereinstimmung mit dem *trans*-Charakter der B/C-Ringverknüpfung, dagegen konnte im Falle der *exo*-Isomeren **5 b** und **6 b** ein Wert von nur 0.98 bzw. 0.87 ppm gemessen werden. Die *trans*-B/C-Ringverknüpfung der *endo*-Verbindungen und die *cis*-1-Verknüpfung der *exo*-Isomeren spiegelt sich auch in den Werten von 137 Hz bzw. 145 Hz für die Kopplungskonstanten  $^1J(10\text{b-H,C})$  wider. In Übereinstimmung damit, daß sich im Pyrrolidinring die vollständige antiperiplanare Anordnung von 3-H und dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs im *cis*-1-Konformer des *exo*-Isomers nicht ausbilden kann oder daß neben *cis*-1- auch größere Mengen des *trans*-Konformers vorkommen, ist die Abweichung der Werte in den Isomeren für  $^1J(\text{H-3,C})$  kleiner; die gemessenen Werte von 148 Hz und 143/142 Hz weichen jedoch deutlich ab, entsprechend den verschiedenen Konformationsverhältnissen der *endo*- und *exo*-Isomeren.

Die große Ähnlichkeit der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Isomeren **5 a/6 a** sowie **5 b/6 b** beweist, daß die Konformationsverhältnisse der beiden Isomerenpaare im wesentlichen dieselben sind. Dagegen zeigt die Gegenüberstellung der *exo*- und *endo*-Isomeren, daß in den  $\delta_{\text{C}}$ -Werten charakteristische Abweichungen auftreten, so z. B.

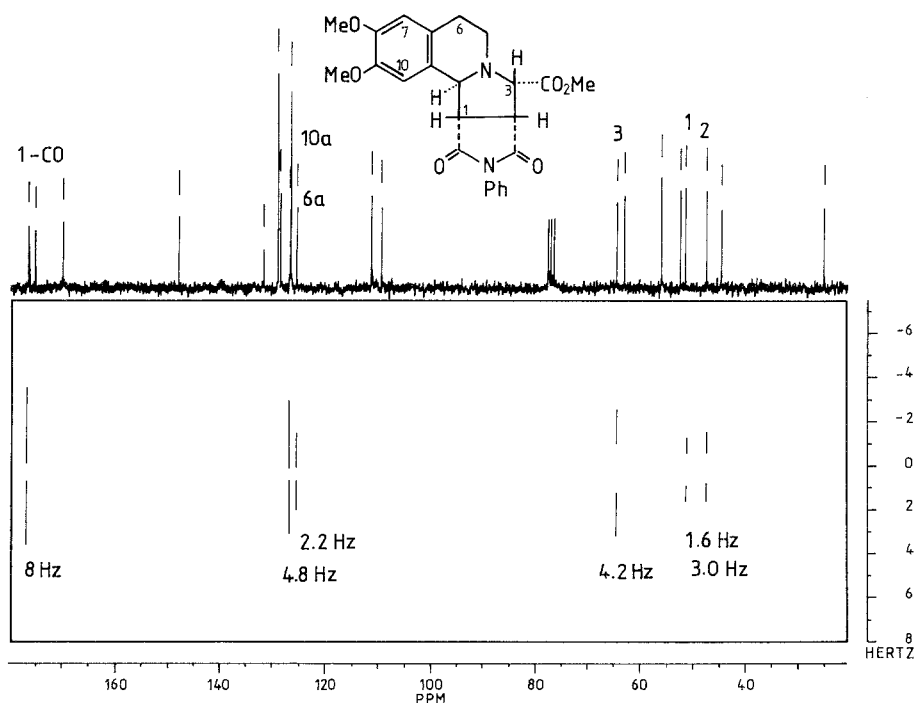


Abb. 1. 2D-semiselektive INEPT 10b-H

bei C(1), C(3), C(6), C(10), C(10a). In unseren früheren Untersuchungen haben wir nachgewiesen, daß die chemische Verschiebung von C(6) den *trans*- oder *cis*-1-Charakter der B/C-Ringverknüpfung empfindlich widerspiegelt, denn im ersteren Falle beobachtet man eine chemische Verschiebung von  $\delta \approx 29$ , während bei letzterem, als Ergebnis der  $\gamma$ -*gauche*-Wechselwirkung zwischen C(6) und C(3), ein um 5–6 ppm kleinerer Wert zu erwarten ist [6]. Der gemessene Wert von  $\delta = 29.4$  bei den Isomeren **5a** und **6a** stimmt mit dem begünstigten Auftreten der *trans*-Konformeren überein. In den Isomeren **5b** und **6b** beobachtet man für C(6)  $\delta = 24.6$  bzw. 22.6. Auf Grund des letzteren extremen Wertes kann davon ausgegangen werden, daß **6b** fast vollständig in Form des *cis*-1-Konformers vorkommt und auch bei **5b** neben dem *cis*-1- nur ca. 30% *trans*-Konformer auftritt. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangten wir, wenn wir von den chemischen Verschiebungen von C(3) ausgingen, und zwar zeigt sich in **6b** eine Hochfeldverschiebung von 3.8 ppm gegenüber **6a**, während dieser Wert bei **5b** nur 2.5 ppm gegenüber **5a** beträgt (s. Tabelle 3).

Die Zuordnung der quaternären Kohlenstoffatome wurde mit semiselektiven INEPT-Messungen, optimiert auf 7 Hz, bestimmt [8]. Da bei aromatischen Ringen die Kopplungskonstante  $J(C, H_{meta})$  ca. 7 Hz beträgt, wurde die Identifizierung der Signale von C(8) und C(10a) durch den von 10-H ausgelösten Polarisation-Transfer ermöglicht. Die bei der Bestrahlung von 10b-H durchgeführten semiselektiven INEPT-Messungen haben die Atome C(10a) und 1-CO hervorgehoben. Diese Messung erwies sich nicht nur zur Signalzuordnung, sondern auch zur Bestimmung der Raumstruktur als nützlich. Im Pyrrolidinring der *endo*-Isomeren treten nur zwischen 10b-H und dem geminalen Atom C(1) Kopplungen auf, zu C(2) und C(3) sind

**Tabelle 4.** H–C-Korrelationen aus den 1D-semiselektiven INEPT-Messungen der Cycloaddukte und  $J(\text{H-10b,C})$ -Kopplungskonstante aus der 2D-Version für **5a** und **5b**

	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>6a</b>	<b>6b</b>
10-H	C(6a), C(8), C(10b)	C(6a), C(8), C(10b)	C(6a), C(8), C(10b)	C(6a), C(8), C(10b)
10b-H	C(1), C(10a), 1-CO	C(1), C(2), C(3), C(10a), 1-CO	C(1), C(10a), 1-CO	C(1), C(2), C(3), C(10a), 1-CO
7-H				C(6), C(9), C(10a)
$J(10\text{b-H}, 1\text{-CO})$	7.4 Hz	4.8 Hz		
$J(10\text{b-H}, \text{C}(10\text{a}))$	4.4 Hz	4.0 Hz		
$J(10\text{b-H}, \text{C}(6\text{a}))$	1.7 Hz	2.2 Hz		
$J(10\text{b-H}, \text{C}(3))$		4.2 Hz		
$J(10\text{b-H}, \text{C}(1))$	2.2 Hz	1.6 Hz		
$J(10\text{b-H}, \text{C}(2))$		3.0 Hz		

diese nicht meßbar. Auf Grund der heteronuklearen C,H-Karplus-Gleichung [11] kann geschlossen werden, daß zwischen beiden letzteren Kohlenstoffatomen und 10b-H ein Diederwinkel von ca.  $90^\circ$  existiert, was mit der *trans*-Konformation der *endo*-Verbindungen übereinstimmt. Im Falle der Verbindungen **5b/6b** erscheinen in den unter Einstrahlung auf 10b-H registrierten semiselektiven INEPT-Spektren neben dem Signal von C(1) auch die von C(2) und C(3). Die selektive Bestimmung der Kopplungskonstanten  $J(\text{H-10b,C})$  wurde durch 2D-semiselektive INEPT-Messungen [9, 10] ermöglicht (Tabelle 4). Die im Spektrum von **5b** (Abb. 1) gemessenen Kopplungskonstanten von 3.0 Hz und 4.2 Hz zwischen 10b-H und C-2 und C-3 zeigen, daß das *cis*-1-Konformer überwiegt.

## Dank

Wir danken Herrn Prof. G. Snatzke für die Diskussion. G. T. dankt der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die finanzielle Unterstützung des OKTA-Programms und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für einen Forschungsaufenthalt (Ruhr-Universität Bochum).

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Gallenkamp-Apparat bestimmt. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Gerät Specord 75. Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Bruker AC-250 bei  $25^\circ\text{C}$  angefertigt. Die chemischen Verschiebungen wurden als  $\delta$ -Werte angegeben. Bei den 1D-Messungen wurden für den FID 32 K Datenpunkte verwendet. Die Wartezeit betrug bei den homonuklearen 1D-NOE-Messungen 3 Sekunden. Zu den NOE- und 2D-C/H-Korrelationsmessungen wurde das Bruker-Software-Programmpaket benutzt. Die Größe der Datenkartei betrug bei den Korrelationsmessungen  $1\text{ K} \times 1\text{ K}$  und bei den 2D-semiselektiven INEPT-Messungen  $8\text{ K} \times 32\text{ W}$ .

*Isomere 1,2,3,5,6,10b-Hexahydro-8,9-dimethoxy-3-methoxycarbonyl-N-phenyl-pyrrolo[2,1-a]isochinolin-1,2-dicarboximide (5a und 5b)*

In 15 ml Chloroform suspendierte man 1 g (2.9 mmol) des Isochinolinium-bromids **1** und gab unter Rühren 0.5 g N-Phenyl-maleinimid **3** (2.9 mmol) sowie 0.3 g (3 mmol) Triethylamin dazu. Nach 24 h Stehenlassen bei Raumtemp. oder 2 h Rühren bei Siedetemperatur wurde eingedampft und der Rück-



stand in Methanol aufgenommen. Die Lösung wurde wenige Minuten gerührt und abgesaugt. Nach Umkristallisation aus Methanol wurden 0.6 g (73%) *endo*-Addukt **5a** erhalten, Schmp. 158 °C. IR (KBr): 2920, 1800 (CH), 1690 (C=O), 1605 (C=C), 1250–1195, 1120 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die methanolische Mutterlauge wurde 24 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach dem Absaugen erhielt man 0.2 g (45%) *exo*-Addukt **5b**, Schmp. 178 °C (Zers.). IR (KBr): 2910, 1810 (CH), 1680 (C=O), 1600 (C=C), 1270–1220, 1190 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .

Das nach dem Eindampfen des Reaktionsgemisches erhaltene Isomerengemisch kann auch mittels Niederdruck-Säulenchromatographie (Säule: 14.5 mm  $\times$  0.40 m, Kieselgel 60 mesh, Fa. Merck; Fließmittel: *tert.* Butylether/Dichlorethan, 1 : 3) getrennt werden ( $R_f$  von **5a**: 0.68,  $R_f$  von **5b**: 0.58, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Merck).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$  (436.5). Ber. C 66.05, H 5.54, N 6.42. **5a**: Gef. C 66.23, H 5.45, N 6.48. **5b**: Gef. C 65.89, H 5.33, N 6.51.

#### Isomere *N*-Methyldicarboximide (**6a** und **6b**)

In 15 ml Chloroform wurden 0.7 g (2.0 mmol) **1** suspendiert und unter Rühren 0.3 g (2.2 mmol) 2-Chlor-*N*-methyl-succinimid [12] sowie 0.5 g (5.0 mmol) Triethylamin gegeben. Die Aufarbeitung erfolgte analog **5a, b**.

*endo*-Addukt **6a**: 0.3 g (61%), Schmp. 167 °C. IR (KBr): 2920, 2805 (CH), 1685 (C=O), 1605 (C=C), 1280–1195, 1120, 1120 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .  $R_f$  = 0.54.

*exo*-Addukt **6b**: 0.1 g (38%), Schmp. 176 °C. IR (KBr): 2915, 2810 (CH), 1680 (C=O), 1600 (C=C), 1260–1190, 1110 (C–O–C)  $\text{cm}^{-1}$ .  $R_f$  = 0.35.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$  (374.4). Ber. C 60.95, H 5.92, N 7.48. **6a**: Gef. C 61.21, H 5.78, N 7.32. **6b**: Gef. C 60.76, H 6.06, N 7.53.

## Literatur

- [1] Grigg R., Donegan G., Gunaratne H. Q. N., Kennedy D. A., Malone J. F., Sridharan V., Thianpatanagul S. (1989) *Tetrahedron* **45**: 1746, und dort zitierte Literatur
- [2] Tsuge O., Kanemasa Sh., Takenaka Sh. (1985) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**: 3137
- [3] Tóth G., Janke F., Bende Z., Weber L., Simon K. (1983) *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1983**: 1961
- [4] Bende Z., Tőke L., Weber L., Tóth G., Janke F., Csonka G. (1984) *Tetrahedron* **40**: 369
- [5] Tóth G., Vedres A., Duddeck H., Szántay Cs. (1982) *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **109**: 149
- [6] Janke F., Himmelreich U., Tóth G., Tischer T., Kádas I., Bende Z., Tőke L. (1989) *J. Heterocyclic Chem.* (im Druck)
- [7] Tischer T., Tőke L., Tóth G. (1989) *Acta Chim. Acad. Hung.* (im Druck)
- [8] Bax A. (1984) *J. Magn. Reson.* **57**: 314
- [9] Jippo T., Kamo O., Nagayama K. J. (1984) *J. Magn. Reson.* **66**: 344
- [10] Hricovii M., Liptaj T. (1989) *Magn. Reson. Chem.* **27**
- [11] Kalinowski H.-O., Berger S., Braun S. (1984)  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. G Thieme, Stuttgart-New York, S. 475–490
- [12] Bayer AG (1978) (Erf. W. Jakob, K.-H. Meyer), D. B. P 27 20 311 (09. Nov. 1978); *Chem. Abstr.* (1979) **90**: P 71777c

Eingegangen 13. Dezember 1989. Angenommen 8. Januar 1990