

## Diels-Alder-Reaktionen von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-dienen

Manfred T. Reetz<sup>1)\*</sup> und Günther Neumeier

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 22. September 1978

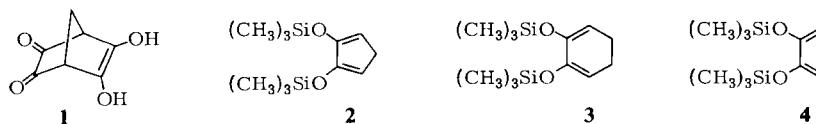
Diels-Alder-Reaktionen von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-dienen **2**, **3** und **4** mit einer Reihe von Dienophilen liefern die gewünschten Cycloaddukte **7 – 11**, **13 – 16** und **20 – 23**, die eine abwandelbare 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)ethylen-Funktion enthalten. Sie lassen sich z. B. unter milden Bedingungen mit Brom glatt in 1,2-Diketoverbindungen überführen. Die Methode ist komplementär zu den von *Scharf* beschriebenen Cycloadditionen mit Dichlorvinylcarbonat.

## Diels-Alder Reactions of 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)1,3-dienes

Diels-Alder reactions of 2,3-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-dienes **2**, **3** and **4** with a number of dienophiles afford the desired cycloadducts **7**–**11**, **13**–**16**, and **20**–**23** containing a 1,2-bis(trimethylsilyloxy)-alkene function which can be transformed in a variety of ways. For example, they react with bromine under mild conditions to form 1,2-diketones. The method is complementary to *Scharf*'s cycloadditions of dichlorovinylene carbonate.

Cycloadditionen von sauerstoffsubstituierten 1,3-Dienen ermöglichen die Synthese funktionalisierter cyclischer oder bicyclischer Verbindungen. So haben in jüngster Zeit 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-diene<sup>2)</sup> sowie *trans*-1-Methoxy-3-trimethylsilyloxy-1,3-butadien (*Danishesky*-Dien)<sup>3)</sup> und 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien<sup>4)</sup> den Weg in die präparative organische Chemie gefunden. In Zusammenhang mit unseren Bemühungen, die theoretisch interessante „Bis-homo-quadratsäure“ **1** zu synthetisieren, kamen [4 + 2]-Cycloadditionen des noch unbekannten 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclopentadiens (**2**) in Frage<sup>5)</sup>. Da unseres Wissens in der Literatur noch keine Diels-Alder-Reaktionen mit 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-dienen beschrieben worden sind<sup>6)</sup>, erschien es sinnvoll, neben **2** auch weitere Vertreter dieser Substanzklasse zu untersuchen.

An dieser Stelle berichten wir über Synthese und Diels-Alder-Reaktionen von **2**, **3** und **4**.

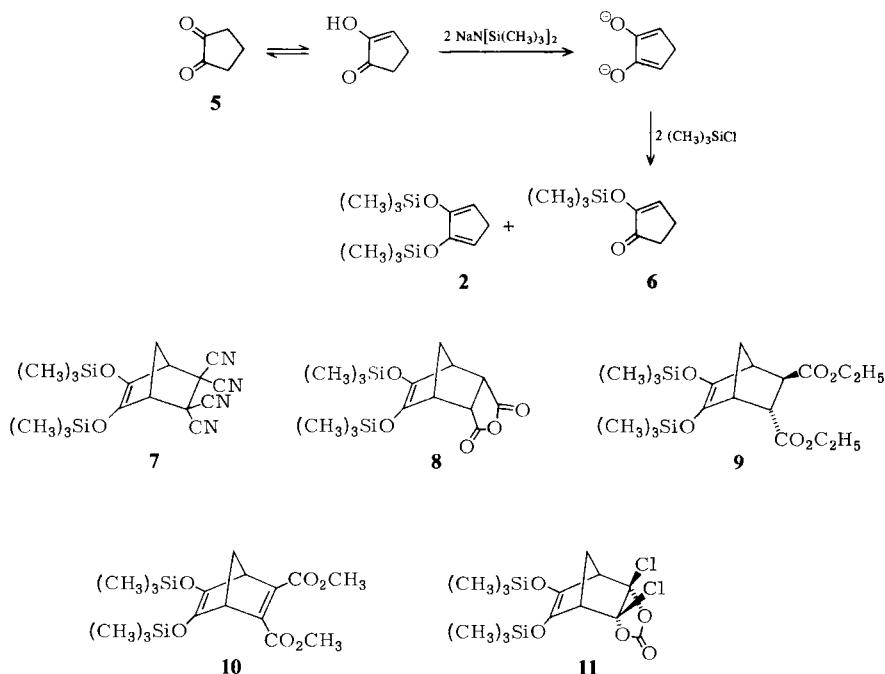


### 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclopentadien (2)

Der Versuch, 2 durch doppelte Anionisierung von 1,2-Cyclopentandion (5) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid<sup>7</sup> und nachfolgende Silylierung mit Chlortrimethyl-

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979

silan herzustellen, ergab ein destillativ schwer trennbares Gemisch aus **2** und dem monosilylierten Produkt **6**<sup>5)</sup>.



Daher wurde **6** zunächst durch einfache Silylierung von **5** mit Chlortrimethylsilan in Gegenwart von Pyridin gezielt hergestellt (Ausb. 89%). **6** konnte dann durch Anionisierung mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und anschließende Silylierung mit Chlortrimethylsilan zu etwa 50% in **2** übergeführt werden. Vakuumdestillation ergab reines **2** mit einer Gesamtausbeute von 20%. Der erhebliche Substanzverlust beruht auf Diels-Alder-Reaktionen von **2** und **6** während der Destillation<sup>5)</sup>. **2** ist eine farblose, hydrolyseempfindliche Substanz, die *keine* 1,5-sigmatropen Wasserstoffverschiebungen unter Bildung von Isomeren erleidet. Beim Aufbewahren im Kühlschrank ist sie tagelang stabil und dimerisiert nur langsam<sup>5)</sup>.

Ausgehend von **6** konnten wir **2** auch durch Silylierung mit dem von Simchen<sup>8)</sup> beschriebenen Trifluormethansulfansäure-trimethylsilylester zu 67% gewinnen. Der Nachteil dieses Syntheseweges besteht darin, daß das so dargestellte **2** nach der destillativen Reinigung manchmal beim Stehenlassen polymerisiert<sup>5)</sup>. Eine durch Spuren von Trifluormethansulfansäure bedingte Katalyse ist denkbar.

Unter sehr milden Bedingungen führten Diels-Alder-Reaktionen von **2** mit Tetracyanethylen, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure-diethylester, Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Dichlorvinylcarbonat<sup>9)</sup> zu den Cycloaddukten **7** – **11** (Tab. 1).

Obwohl keine kinetischen Messungen durchgeführt wurden, scheint **2** etwa so reaktiv zu sein wie das unsubstituierte Cyclopentadien<sup>10)</sup>. Bekanntlich erhöhen Alkoxygruppen (und vermutlich auch Silyloxyreste) die Reaktivität der Dienkomponente bei Diels-

Tab. 1. Diels-Alder-Reaktionen von 2

Dienophil	Cycloaddukt	Solvans	Temp. (°C)	Reaktionszeit (h)	Ausb. (% isoliert)
Tetracyanethylen	<b>7</b>	Benzol	25	spontan	78
Maleinsäureanhydrid	<b>8</b>	Benzol	25	0.5	86
Fumarsäure-diethylester	<b>9</b>	—	25	0.5	87
Acetylendicarbonsäure-dimethylester	<b>10</b>	Benzol	25	0.5	83
Dichlorvinylencarbonat	<b>11</b>	Benzol	75	40	34

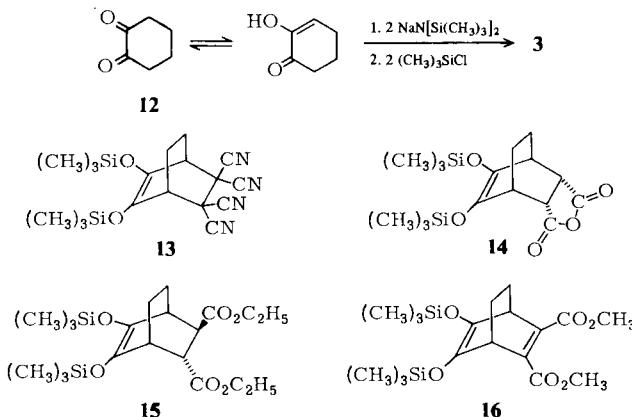
Alder-Reaktionen<sup>11)</sup>. Andererseits dürften die beiden Silyloxygruppen aus sterischen Gründen reaktionshemmend wirken.

Im Falle von Maleinsäureanhydrid zeigt das durch Kugelrohrdestillation gewonnene Cycloaddukt **8** im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum u. a. zwei Carbonylsignale. Daher ist ein *exo*/*endo*-Gemisch anzunehmen<sup>12)</sup>. Demgegenüber ist **11** eine einheitliche Substanz, der wir in Analogie zu den Ergebnissen von *Scharf* mit Cyclopentadien und Dichlorvinylencarbonat die *endo*-Struktur zuschreiben<sup>13)</sup>.

### 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclohexadien (3)

Ausgehend von 1,2-Cyclohexandion (12) gelang es, durch doppelte Anionisierung und anschließende Silylierung das gewünschte Produkt **3** zu gewinnen (42% Ausb.). Im Verlauf unserer Arbeit erschien ein Bericht von *Simchen*, in dem die doppelte Silylierung von **12** zu **3** mit Trifluormethansulfansäure-trimethylsilylester beschrieben wird (Ausb. 68%)<sup>8)</sup>.

Auch mit **3** verliefen die Cycloadditionen glatt, wobei **13** – **16** isoliert wurden (Tab. 2). Lediglich das reaktionsträge Dichlorvinylencarbonat ergab in diesem Falle keine präparativ brauchbaren Ausbeuten an Cycloaddukt<sup>5)</sup>. Bei der Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid wurde nur ein Stereoisomeres nachgewiesen, wie <sup>13</sup>C-NMR-Messungen nahelegen. Der *endo*-Regel folgend schreiben wir ihm die Konstitution **14** zu.

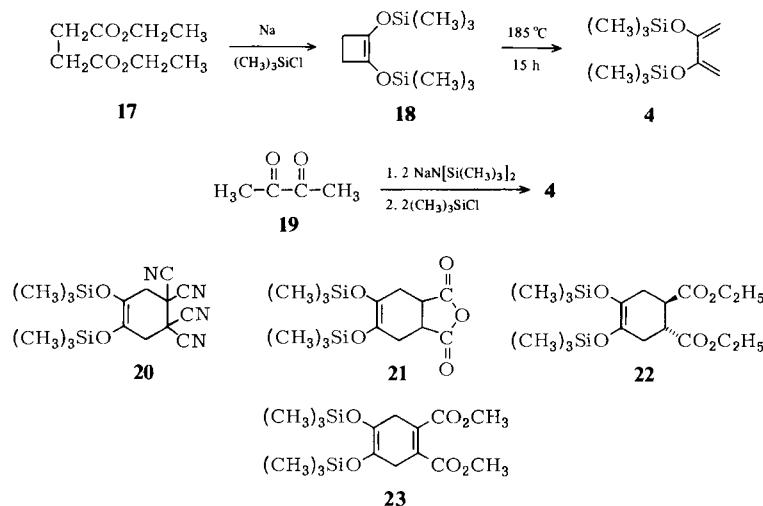


Tab. 2. Diels-Alder-Reaktionen von 3

Dienophil	Cycloaddukt	Solvens	Temp. (°C)	Reaktionszeit (h)	Ausb. (% isoliert)
Tetracyanethylen	<b>13</b>	Benzol	25	spontan	65
Maleinsäureanhydrid	<b>14</b>	Benzol	80	2	71
Fumarsäure-diethylester	<b>15</b>	—	90	8	64
Acetylendicarbonsäure-dimethylester	<b>16</b>	—	90	4	86

### 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien (4)

**4** ist über die Sequenz **17** → **18** → **4** leicht zugänglich<sup>14,15)</sup>. Uns gelang auch die direkte Synthese durch doppelte Anionisierung und nachfolgende Silylierung von 2,3-Butandion (**19**), wenngleich mit nur 20 % Ausbeute.



Da nur die *s-cis*-Form von 4 Cycloadditionen eingehen kann, war angesichts der voluminösen Trimethylsilyloxygruppen nicht mit Sicherheit vorauszusagen, ob Diels-

Tab. 3. Diels-Alder-Reaktionen von **4**

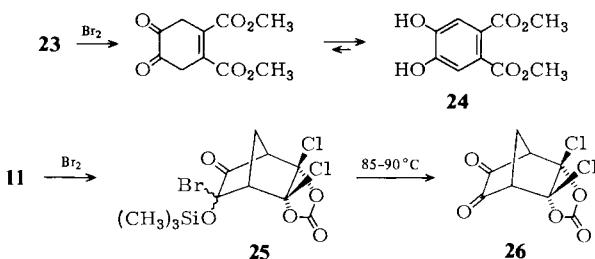
Dienophil	Cycloaddukt	Solvens	Temp. (°C)	Reaktionszeit (h)	Ausb. <sup>a)</sup> (% isoliert)
Tetracyanethylen	<b>20</b>	Benzol	25	0.5	55
Maleinsäureanhydrid	<b>21</b>	Benzol	80	10	43
Fumarsäure- diethylester	<b>22</b>	—	110	24	40
Acetyldicarbonsäure- dimethylester	<b>23</b>	—	90	12	66

a) Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Alder-Reaktionen stattfinden würden<sup>16)</sup>. Das Experiment zeigte jedoch, daß diese Befürchtung unbegründet ist. Allerdings sind längere Reaktionszeiten erforderlich, um präparativ brauchbare Ausbeuten an den Cycloaddukten **20** – **23** zu erhalten (Tab. 3).

### Abwandlungen der Cycloaddukte

Alle hier beschriebenen Cycloaddukte enthalten das Strukturmerkmal der 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)alkene und sind daher vielfältig abwandelbar, z. B. durch milde Oxidation mit Brom zu den entsprechenden 1,2-Diketonen<sup>17)</sup>. In der Tat gelang so die Überführung von **23** in 4,5-Dihydroxyphthalsäure-dimethylester (**24**) zu 76%.



Ähnlich verlief die Bromierung des Bicyclus **11**, wobei ein stufenweiser Reaktionsverlauf nachgewiesen werden konnte. Während ein Äquivalent von Bromtrimethylsilan schon bei Raumtemperatur neben **25** gebildet wird, erfolgt die zweite Abspaltung wesentlich langsamer. **25** wurde als hellgelbes, an der Luft rauchendes Öl erhalten, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit der angegebenen Konstitution übereinstimmt. Es ist allerdings nicht stabil genug, um eine Elementaranalyse zu erhalten. Beim Erwärmen auf  $85-90^\circ\text{C}$  tritt quantitative Entsilylierung unter Bildung des dunkelgelben Diketons **26** ein (Gesamtausbeute 96%).

Die Reaktionen zeigen exemplarisch, daß Cycloadditionen mit 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-dienen eine synthetisch nützliche Ergänzung zu denen mit Dichlorvinylencarbonat darstellen. Während in unseren Fällen die Diketofunktion aus dem Dien herührt, wird sie nach *Scharf* über das Dienophil (Dichlorvinylencarbonat) eingeführt<sup>9,18)</sup>.

Weitere Umwandlungen der oben beschriebenen Cycloaddukte werden untersucht<sup>19)</sup>.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen zur Darstellung bzw. Umsetzung der 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-diene wurden unter trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff ausgeführt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Gerät Perkin-Elmer 457;  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T-60, HA-100 und XL-100, TMS als innerer Standard;  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Varian CFT-20 und XL-100,  $\text{CDCl}_3$  als Referenzsignal und Lösungsmittel; MS: Gerät Varian CH 7a, Ionisierungsenergie 70 eV. Die Elementaranalysen wurden in der Analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg mit einem Heraeus Mikro-CHN-Verbrennungsautomat nach *Monar* ausgeführt.

1. 2-Trimethylsilyloxy-2-cyclopenten-1-on (**6**): Zur Mischung aus 39.0 g (0.40 mol) 1,2-Cyclopentandion<sup>20)</sup> und 31.5 g (0.40 mol) Pyridin in 250 ml trockenem Benzol tropft man unter Rühren

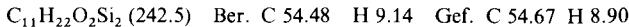
und Kühlen (Eisbad) die Lösung von 52.0 g (0.48 mol) Chlortrimethylsilan in 50 ml Benzol. Man röhrt 30 min unter Rückfluß nach, saugt nach dem Abkühlen das ausgefallene Pyridinhydrochlorid ab und wäscht es zweimal mit je 50 ml Benzol. Die benzolischen Lösungen werden kombiniert und destillativ aufgearbeitet: 60 g (89 %) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 45 °C/0.2 Torr.

IR (Film): 2960, 2925, 1714, 1625, 1405, 1330, 1275, 1250, 1105, 875  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.27$  (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.45 (mc, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.67 (t,  $J = 3$  Hz, 1 H,  $=\text{CH}-\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 0.02$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 2.16 (t, C-4), 32.4 (t, C-5), 136.2 (d, C-3), 153.3 (s, C-2), 203.9 (s, C-1). – MS:  $m/e = 170$  (1.6 %,  $\text{M}^+$ ), 155 (100 %,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 81 (25), 75 (17), 73 (17).



2. *2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclopentadien (2): a) Durch Anionisierung und nachfolgende Silylierung von 6:* Zu der auf –30 °C gekühlten Lösung von 31.1 g (0.17 mol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid<sup>7)</sup> in 100 ml trockenem Ether wird innerhalb von 0.5 h unter Röhren 27.6 g (0.16 mol) 6 in 20 ml Ether getropft. Nach weiteren 0.5 h werden bei –30 °C 21.7 g (0.20 mol) Chlortrimethylsilan zugetropft, anschließend die Reaktionsmischung auf Raumtemp. gebracht und 1 h nachgerührt. Das ausgefallene Natriumchlorid wird abgesaugt und zweimal mit 40 ml Ether gewaschen. Das Filtrat wird am Rotavapor i. Wasserstrahlvak. eingeengt und der Rückstand i. Ölumpenvak. destilliert: 8.0 g (20 %) einer farblosen, hydrolyseempfindlichen Flüssigkeit vom Sdp. 52 °C/0.7 Torr.

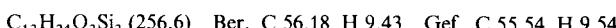
IR (Film): 3080, 2960, 2890, 1572, 1365, 1250, 1168, 1105, 995, 933, 918, 867, 840  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.3$  (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.8 (t,  $J = 2$  Hz, 2 H,  $=\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 5.4 (t,  $J = 2$  Hz, 2 H,  $=\text{CH}-\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.25$  (q,  $\text{CH}_3-\text{Si}$ ), 30.0 (t, C-5), 104.3 (d, C-1/C-4), 151.4 (s, C-2/C-3). – MS (70 eV):  $m/e = 242$  (41.6 %,  $\text{M}^+$ ), 227 (4 %,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 154 (6), 147 (11), 73 (100).



b) *Durch Silylierung von 6 mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester:* Analog zur Vorschrift von Simchen<sup>8)</sup> werden 26.8 g (158 mmol) 6 mit 35.0 g (158 mmol) Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester und 17.7 g (175 mmol) Triethylamin in 130 ml trockenem Benzol umgesetzt. Abweichend von der Vorschrift wird nicht unter Rückfluß erhitzt, sondern 0.5 h bei Raumtemp. nachgerührt. Die benzolische Schicht wird abgetrennt, das Benzol i. Vak. abgezogen und der Rückstand fraktioniert. Man erhält 25.7 g (67 %) 2 mit den gleichen spektroskopischen Eigenschaften wie oben.

3. *2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclohexadien (3):* Zur Lösung von 12.8 g (0.114 mol) 1,2-Cyclohexandion (12) in 60 ml trockenem Ether werden bei –40 °C 42.0 g (0.23 mol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 130 ml Ether getropft und 2 h nachgerührt. Man versetzt die gekühlte Lösung mit 31.0 g (0.29 mol) Chlortrimethylsilan und röhrt 2 h nach. Man läßt langsam auf Raumtemp. kommen, saugt das ausgefallene Natriumchlorid über eine Stickstofffrritte ab und wäscht es dreimal mit je 30 ml Ether. Das Filtrat wird eingeengt und der Rückstand i. Vak. destilliert: 12.2 g (42 %) einer farblosen, hydrolyseempfindlichen Flüssigkeit vom Sdp. 61 – 63 °C/0.2 Torr.

IR (Film): 2950, 2820, 1595, 1380, 1250, 1080, 1050, 935, 920, 850  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.2$  (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.1 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.9 (m, 2 H,  $-\text{CH}=\text{}$ ). Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit den Lit.-Angaben überein<sup>8)</sup>. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.45$  (q,  $\text{CH}_3-\text{Si}$ ), 21.9 (t, C-2/C-3), 104.7 (d, C-1/C-4), 145.8 (s, C-5/C-6). – MS (70 eV):  $m/e = 256$  (42 %,  $\text{M}^+$ ), 241 (5 %,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 167 (19), 147 (16), 73 (100).



4. *2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien (4): a) Durch doppelte Anionisierung und nachfolgende Silylierung von 2,3-Butandion (19):* 3.01 g (35 mmol) 19 werden in 40 ml Ether gelöst und auf –40 °C gekühlt. Unter Röhren und weiterem Kühlen werden bei dieser Temp. 11.27 g (70 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 40 ml Ether in 15 min zugetropft und 2 h nachgerührt. Zu der

nun braunen Suspension werden 10.86 g (100 mmol) Chlortrimethylsilan zugetropft und 2 h bei  $-40^{\circ}\text{C}$  nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemp. gebracht und 1 h nachgerührt. Das ausgefallene Natriumchlorid wird über eine Stickstofffritte abgesaugt, dreimal mit je 30 ml Ether gewaschen, das Filtrat eingeengt und der verbleibende Rückstand i. Vak. destilliert. Die erste Fraktion ( $57^{\circ}\text{C}/60$  Torr) besteht aus Hexamethydisilazan. Bei  $83^{\circ}\text{C}/25$  Torr geht eine farblose Flüssigkeit über, deren  $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit den Lit.-Daten<sup>15)</sup> übereinstimmen. Ausb. 1.8 g (22%); Sdp.  $83^{\circ}\text{C}/25$  Torr.

b) *Durch thermische Ringöffnung des 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)-1-cyclobutens (18):* Das nach Vorschrift<sup>14)</sup> hergestellte **18** wird in einem Trockenofen 18 h auf  $180^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist keine Ausgangssubstanz mehr zu erkennen. Das entstandene **4** wird zur weiteren Verwendung nicht gereinigt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmt mit den Literaturangaben<sup>15)</sup> überein. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.1$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 92.8 (t, C-1/C-4), 153.0 (s, C-2/C-3).

5. *5,6-Bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,2,3,3-tetracarbonitril (7):* Zur Lösung von 1.2 g (50 mmol) **2** in 10 ml trockenem Benzol tropft man bei Raumtemp. unter Rühren die Lösung von 0.64 g (5 mmol) Tetracyanethylen in 60 ml Benzol. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird der Rückstand mit 30 ml n-Hexan versetzt. Die kristallisierende fast farblose Substanz wird abgesaugt, die eingeengte Mutterlauge liefert mit 10 ml  $\text{CCl}_4$  weitere Kristalle. Die vereinigten Festsubstanzen kristallisieren aus Ether/n-Hexan in farblosen Blättchen: 1.44 g (78%) vom Schmp.  $108^{\circ}\text{C}$  (Zers.). IR (KBr): 2960, 2895, 2250, 1715, 1675, 1615, 1460, 1355, 1280, 1260, 1250, 1240, 1228, 1140, 1070, 960, 905, 850  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.32$  (s, 18 H,  $\text{CH}_3 - \text{Si}$ ), 1.9 u. 2.1 (AB-System,  $J = 11$  Hz, 2 H, 7-H/7-H'), 3.7 (t,  $J_{1,7} = J_{4,7} = 1.7$  Hz, 2 H, 1-H/4-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.8$  (q,  $\text{CH}_3 - \text{Si}$ ), 41.3 (t, C-7), 47.7 (s, C-2/C-3), 59.8 (d, C-1/C-4), 110.5 (s, CN), 112.1 (s, CN), 133.0 (s, C-5/C-6). – MS (70 eV):  $m/e = 242$  (33%,  $\text{M}^+ - 128$ ), 128 (13%,  $\text{M}^+ - 242$ ), 76 (13), 73 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_2$  (370.5) Ber. C 55.11 H 5.99 N 15.12 Gef. C 55.30 H 5.80 N 15.30

6. *5,6-Bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (8), endo/exo-Gemisch:* 1.21 g (5.0 mmol) **2** und 0.49 g (5.0 mmol) Maleinsäureanhydrid reagieren in 10 ml Benzol in schwach exothermer Reaktion innerhalb von 0.5 h. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Man erhält 1.45 g (85.7%) eines hydrolyseempfindlichen, farblosen Öls vom Sdp.  $130^{\circ}\text{C}/0.02$  Torr.

IR (Film): 2950, 1890, 1855, 1775, 1665, 1440, 1270, 1250, 1225, 1070, 1053, 920, 900, 850  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.25$  (s, 18 H,  $\text{CH}_3 - \text{Si}$ ), 1.17 – 1.97 (mehrere m, 2 H, 7-H/7-H'), 3.1 – 3.75 (mehrere m, 4 H, 1-H/4-H/2-H/3-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.6$  (q,  $\text{CH}_3 - \text{Si}$ ), 132.2 (s, C-5/C-6), 136.6 (s, C-5/C-6), 170.5 (s, Carbonyl-C), 171.3 (s, Carbonyl-C), die restlichen Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. – MS (70 eV):  $m/e = 340$  (4%,  $\text{M}^+$ ), 243 (13%), 242 (46%,  $\text{M}^+ - 98$ ), 155 (12), 148 (10), 147 (73), 75 (91), 73 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si}_2$  (340.5) Ber. C 52.90 H 7.10 Gef. C 52.71 H 7.10

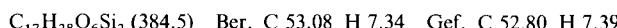
7. *5,6-Bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[2.2.1]hept-5-en-trans-2,3-dicarbonsäure-diethylester (9):* 2.42 g (10 mmol) **2** und 1.72 g (10 mmol) Fumarsäure-diethylester werden bei Raumtemp. vermischt (schwach exotherme Reaktion) und nach 0.5 h im Kugelrohr destilliert: 3.60 g (87%) eines hydrolyseempfindlichen, farblosen Öls vom Sdp.  $110^{\circ}\text{C}/0.02$  Torr.

IR (Film): 2960, 2900, 1730, 1680, 1450, 1370, 1340, 1315, 1255, 1228, 1180, 1110, 1095, 1055, 1035, 900, 845  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.18$  (s, 9 H,  $\text{CH}_3 - \text{Si}$ ), 0.22 (s, 9 H,  $\text{CH}_3 - \text{Si}$ ), 1.28 (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.50 (mc, 2 H, 7-H/7-H'), 2.70 – 3.50 (mehrere m, 4 H, 1-H/4-H/2-H/3-H), 4.10 (q, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.13 (q, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 414$  (9%,  $\text{M}^+$ ), 243 (15%), 242 (76%,  $\text{M}^+ - 172$ ), 147 (9), 73 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{Si}_2$  (414.6) Ber. C 55.03 H 8.26 Gef. C 55.25 H 8.20

8. *5,6-Bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester* (**10**): 2.42 g (10 mmol) **2** und 1.42 g (10 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester werden in 15 ml Benzol vermischt (schwach exotherme Reaktion). Nach 0.5 h wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand im Kugelrohr destilliert: 3.19 g (83%) eines gelben, hydrolyseempfindlichen Öls vom Sdp. 110°C/0.02 Torr.

IR (Film): 2950, 2895, 1720, 1680, 1618, 1433, 1320, 1255, 1212, 1100, 1060, 1035, 912, 890, 850 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.2 (s, 18 H, CH<sub>3</sub> – Si), 2.4 (mc, 2 H, 7-H/7-H'), 3.5 (t, J<sub>1,7</sub> = J<sub>4,7</sub> = 1 Hz, 2 H, 1-H/4-H), 3.84 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.4 (q, CH<sub>3</sub> – Si), 51.8 (q, OCH<sub>3</sub>), 54.8 (d, C-1/C-4), 68.2 (t, C-7), 142.1 (s, C-2/C-3 od. C-5/C-6), 152.7 (s, C-5/C-6 od. C-2/C-3), 165.4 (s, Carboxyl-C). – MS (70 eV): *m/e* = 384 (3%, M<sup>+</sup>), 148 (13), 147 (100), 89 (12), 75 (29), 73 (33), 59 (13).



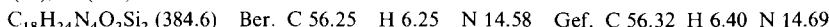
9. *2,3-Dichlor-5,6-bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-diol-carbonat* (**11**): 9.80 g (40.5 mmol) **2** werden mit 6.25 g (40.5 mmol) Dichlorvinylencarbonat in 100 ml Benzol 40 h auf 75°C erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen, zuletzt bei Raumtemp. i. Ölpumpenvak. Der braune Rückstand wird in 100 ml Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit je 100 g Kieselgel (Woelm, Akt. I) 10 min ausgerührt. Nach der Abtrennung des Kieselgels wird eingeengt und der Rückstand über Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert. Man erhält ein farbloses Öl, das i. Ölpumpenvak. bei 40°C über 3 h von allen noch flüchtigen Bestandteilen befreit wird. Das Produkt ist analysenrein: 5.42 g (34%).

IR (Film): 2950, 2890, 1845, 1680, 1625, 1340, 1270, 1245, 1215, 1090, 955, 895, 845 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.23 (s, 18 H, CH<sub>3</sub> – Si), 1.91 u. 2.17 (AB-System, *J* = 10 Hz, 2 H, 7-H/7-H'), 3.22 (t, J<sub>1,7</sub> = J<sub>4,7</sub> = 2 Hz, 2 H, H-1/H-4). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.65 (q, CH<sub>3</sub> – Si), 39.1 (t, C-7), 58.5 (d, C-1/C-4), 106.7 (s, C-2/C-3), 132.5 (s, C-5/C-6), 148.9 (s, Carbonat-C). – MS (70 eV): *m/e* = 398 (1.7%, M<sup>+</sup> mit <sup>37</sup>Cl), 396 (2.7%, M<sup>+</sup> mit <sup>35</sup>Cl), 363 (8%, M<sup>+</sup> – Cl), 361 (20%, M<sup>+</sup> – Cl), 242 (6%, M<sup>+</sup> – 154), 147 (20), 73 (100).



10. *5,6-Bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3,3-tetracarbonitril* (**13**): Zu 1.28 g (5.0 mmol) **3** in 10 ml Benzol wird eine Lösung von 0.64 g (5.0 mmol) Tetracyanethylen in 60 ml Benzol unter Rühren bei 20°C eingetropft. Nach beendeter Zugabe wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit 80 ml n-Hexan versetzt, bei 65°C mit Aktivkohle behandelt, über eine vorgeheizte Nutsche abgesaugt und auf Raumtemp. gekühlt. Es fallen farblose Nadeln aus, die abgesaugt werden. Aus der Mutterlauge gewinnt man bei –18°C weitere Kristalle, insgesamt 1.25 g (65%) vom Schmp. 130°C.

IR (KBr): 2960, 2900, 1685, 1465, 1450, 1300, 1255, 1230, 1210, 1128, 950, 900, 850 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.3 (s, 18 H, CH<sub>3</sub> – Si), 2.0 (mc, 4 H, 7-H/8-H), 3.35 (mc, 2 H, 1-H/4-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.9 (q, CH<sub>3</sub> – Si), 20.4 (t, C-7/C-8), 44.2 (s, C-2/C-3), 46.9 (d, C-1/C-4), 111.3 (s, CN), 111.5 (s, CN), 129.6 (s, C-5/C-6). – MS (70 eV): *m/e* = 384 (9%, M<sup>+</sup>), 256 (84), 167 (12), 73 (100).



11. *5,6-Bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3-endo-dicarbonsäureanhydrid* (**14**): 1.28 g (5.0 mmol) **3** werden mit 0.49 g (5.0 mmol) Maleinsäureanhydrid in 10 ml Benzol 2 h bei 80°C umgesetzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 30 ml n-Hexan aufgenommen, von unlöslichen Bestandteilen abgesaugt und auf 15 ml eingeengt. Bei –18°C fallen farblose Nadeln aus, die nochmals aus 15 ml n-Hexan umkristallisiert werden: 1.25 g (70.6%) vom Schmp. 91°C.

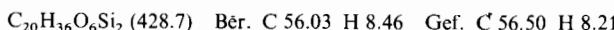
IR (KBr): 2960, 2880, 1855, 1775, 1680, 1355, 1260, 1228, 1215, 1197, 1132, 1088, 940, 895, 850 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.25 (s, 18 H, CH<sub>3</sub> – Si), 1.6 (mc, 4 H, 7-H/8-H), 3.0 (mc, 4 H,

1-H/2-H/3-H/4-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.7 (q, CH<sub>3</sub> – Si), 24.7 (t, C-7/C-8), 38.4 (d, C-2/C-3 od. C-1/C-4), 45.7 (d, C-1/C-4 od. C-2/C-3), 130.1 (s, C-5/C-6), 172.1 (s, Carbonyl-C). – MS (70 eV):  $m/e$  = 354 (21%, M<sup>+</sup>), 256 (10), 167 (7), 147 (5), 73 (100).



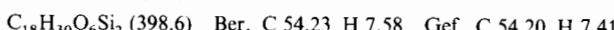
12. *5,6-Bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[2.2.2]oct-5-en-trans-2,3-dicarbonsäure-diethylester* (**15**): Eine Mischung von 1.28 g (5.0 mmol) **3** und 0.86 g (5.0 mmol) Fumarsäure-diethylester wird 8 h bei 90°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird im Kugelrohr destilliert: 1.38 g (64.3%) eines farblosen Öls vom Sdp. 130°C/0.02 Torr.

IR (Film): 2955, 2900, 2865, 1725, 1688, 1635, 1250, 1190, 1050, 905, 847 cm<sup>-1</sup>. –  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.17 (s, 9 H, CH<sub>3</sub> – Si), 0.21 (s, 9 H, CH<sub>3</sub> – Si), 2.28 (t, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.5 (mc, 4 H, 7-H/8-H), 2.7 – 3.35 (m, 4 H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H), 4.17 (t, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 4.20 (t, 2 H, OCH<sub>2</sub>). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.6 (q, CH<sub>3</sub> – Si), 12.2 (q, CH<sub>3</sub>), 21.8 u. 26.0 (t, C-7 u. C-8), 39.3 u. 39.7 bzw. 46.3 u. 46.8 (d, C-1 u. C-4 bzw. C-2 u. C-3 oder umgekehrt), 60.7 (t, OCH<sub>2</sub>), 131.5 u. 132.5 (s, C-5 u. C-6), 173.4 (s, Carboxyl-C). – MS (70 eV):  $m/e$  = 428 (15%, M<sup>+</sup>), 256 (17), 221 (14), 168 (15), 147 (100), 75 (29), 73 (77).



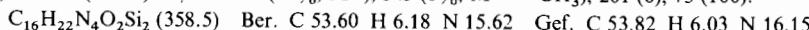
13. *5,6-Bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester* (**16**): 1.28 g (5.0 mmol) **3** und 0.71 g (5.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester werden 4 h bei 90°C gehalten. Das Reaktionsgemisch liefert, im Kugelrohr destilliert, 1.71 g (86%) eines gelben Öls mit Sdp. 110°C/0.02 Torr.

IR (Film): 2950, 2900, 2870, 1717, 1692, 1632, 1435, 1350, 1320, 1260, 1210, 1187, 1070, 945, 900, 845 cm<sup>-1</sup>. –  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.2 (s, 18 H, CH<sub>3</sub> – Si), 1.65 (mc, 4 H, 7-H/8-H), 3.7 (mc, 2 H, 1-H/4-H), 3.8 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.4 (q, CH<sub>3</sub> – Si), 25.5 (t, C-7/C-8), 44.2 (d, C-1/C-4), 52.0 (q, OCH<sub>3</sub>), 134.0 (s, C-2/C-3 od. C-5/C-6), 142.5 (s, C-5/C-6 od. C-2/C-3), 166.0 (s, Carboxyl-C). – MS (70 eV):  $m/e$  = 398 (6%, M<sup>+</sup>), 370 (11), 257 (13), 251 (32), 167 (13), 147 (71), 75 (51), 73 (100).



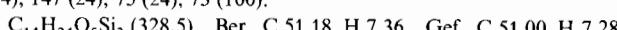
14. *4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonitril* (**20**): Zu einer gerührten Lösung von 2.3 g (10 mmol) **4** in 10 ml Benzol werden 1.52 g (10 mmol) Tetracyanethylen in 60 ml Benzol getropft. Es wird 0.5 h nachgerührt, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit 40 ml n-Hexan versetzt. Die anfallenden Kristalle werden abgesaugt, in wenig CHCl<sub>3</sub> gelöst, mit Aktivkohle behandelt, abgesaugt und das Lösungsmittel abgezogen. Man erhält 2.1 g (55%) farblose Blättchen mit Schmp. 128°C.

IR (KBr): 2960, 2900, 1692, 1440, 1355, 1340, 1268, 1255, 1239, 1218, 1150, 1085, 1000, 885, 850 cm<sup>-1</sup>. –  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.25 (s, 18 H, CH<sub>3</sub> – Si), 3.1 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.6 (q, CH<sub>3</sub> – Si), 35.8 (t, C-3/C-6), 38.2 (s, C-1/C-2), 110.2 (s, CN), 127.0 (s, C-4/C-5). – MS (70 eV):  $m/e$  = 358 (17%, M<sup>+</sup>), 343 (1%, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 201 (6), 73 (100).



15. *4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-4-cyclohexen-cis-1,2-dicarbonsäureanhydrid* (**21**): 2.3 g (10 mmol) **4** und 0.98 g (10 mmol) pulverisiertes Maleinsäureanhydrid werden in 10 ml Benzol 10 h bei 80°C gehalten. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Kugelrohr destilliert: 1.4 g (43%) eines zähen, hydrolyseempfindlichen Öls mit Sdp. 140°C/0.02 Torr.

IR (Film): 2955, 2895, 2850, 1845, 1775, 1680, 1350, 1250, 1220, 1140, 1050, 905, 845, 760 cm<sup>-1</sup>. –  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.2 (s, 18 H, CH<sub>3</sub> – Si), 2.6 (mc, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.4 (mc, 2 H, CH). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.6 (q, CH<sub>3</sub> – Si), 29.0 (t, C-3/C-6), 40.2 (d, C-1/C-2), 129.4 (s, C-4/C-5), 173.6 (s, Carboxyl-C). – MS (70 eV):  $m/e$  = 328 (28%, M<sup>+</sup>), 313 (2%, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 255 (6), 167 (14), 147 (24), 75 (24), 73 (100).



16. *4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-4-cyclohexen-trans-1,2-dicarbonsäure-diethylester* (**22**): 2.3 g (10 mmol) **4** werden mit 1.72 g (10 mmol) Fumarsäure-diethylester vermischt und 24 h bei 110°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird im Kugelrohr destilliert: 1.61 g (40%) eines farblosen hydrolyseempfindlichen Öls vom Sdp. 145°C/0.02 Torr.

IR (Film): 2960, 2900, 2850, 1735, 1700, 1445, 1370, 1355, 1290, 1255, 1220, 1185, 1120, 1035, 900, 845  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.15 (s, 18 H,  $\text{CH}_3-\text{Si}$ ), 1.25 (t, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.4 (mc, 4 H, 3-H/6-H), 3.0 (mc, 2 H, 1-H/2-H), 4.25 (q, 4 H,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.7 (q,  $\text{CH}_3-\text{Si}$ ), 14.1 (q,  $\text{CH}_3$ ), 30.1 (t, C-3/C-6), 41.8 (d, C-1/C-2), 60.7 (t,  $\text{CH}_2$ ), 129.9 (s, C-4/C-5), 173.7 (s, Carboxyl-C). – MS (70 eV):  $m/e$  = 402 (44%,  $\text{M}^+$ ), 255 (14), 230 (8), 167 (10), 147 (26), 75 (20), 73 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{Si}_2$  (402.6) Ber. C 53.69 H 8.51 Gef. C 53.40 H 8.46

17. *4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-1,4-cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure-dimethylester* (**23**): 2.3 g (10 mmol) **4** werden mit 1.56 g (11 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester 12 h bei 90°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird im Kugelrohr destilliert: 2.45 g (66%) eines schwach gelben, hydrolyseempfindlichen Öls mit Sdp. 135°C/0.02 Torr.

IR (Film): 2955, 2900, 2820, 1725, 1435, 1265, 1255, 1220, 1120, 1070, 895, 845  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.2 (s, 18 H,  $\text{CH}_3-\text{Si}$ ), 3.15 (s, 4 H, 3-H/6-H), 3.8 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.8 (q,  $\text{CH}_3-\text{Si}$ ), 32.9 (t, C-3/C-6), 52.3 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 127.5 (s, C-1/C-2 od. C-4/C-5), 132.1 (s, C-4/C-5 od. C-1/C-2), 167.5 (s, Carboxyl-C). – MS (70 eV):  $m/e$  = 372 (19.6%,  $\text{M}^+$ ), 341 (10), 340 (21), 339 (21), 251 (57), 193 (16), 147 (12), 75 (20), 73 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Si}_2$  (372.5) Ber. C 51.58 H 7.57 Gef. C 52.06 H 7.61

18. *4,5-Dihydroxyphthalsäure-dimethylester* (**24**): 1.30 g (3.5 mmol) **23** werden in 20 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst, auf 0°C gekühlt und mit einer 5 proz. Lösung von Brom in  $\text{CCl}_4$  versetzt, bis sich die Bromlösung nicht mehr entfärbt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 2 h auf 60°C erwärmt. Beim Abkühlen auf 0°C fällt eine farblose Substanz aus, die abgesaugt und mit wenig kaltem  $\text{CCl}_4$  gewaschen wird: 0.60 g (76%) vom Schmp. 141°C.

IR (KBr): 3455, 3320, 2940, 1720, 1690, 1608, 1598, 1440, 1435, 1385, 1325, 1308, 1270, 1220, 1120, 977, 968, 915, 780, 762  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta$  = 3.75 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.1 (s, 2 H, 3-H/6-H), 8.6 (mc, 2 H, OH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta$  = 52.4 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 116.8 (d, C-3/C-6), 125.6 (s, C-4/C-5), 148.1 (s, C-1/C-2), 168.2 (s, Carboxyl-C). – MS (70 eV):  $m/e$  = 226 (26%,  $\text{M}^+$ ), 195 (100%,  $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ ), 51 (11).

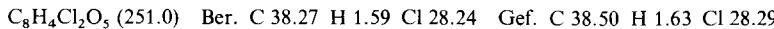
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$  (226.2) Ber. C 53.09 H 4.42 Gef. C 52.59 H 4.48

19. *5,6-Carbonyldioxy-5,6-dichlorbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-dion* (**26**): Wie unter 18. wird eine Lösung von 5.6 g (14 mmol) **11** in 60 ml  $\text{CCl}_4$  bei Raumtemp. mit 5 proz. Bromlösung behandelt. Die Lösung wird über Nacht gerührt und das Lösungsmittel erst i. Wasserstrahlvakuum, dann i. Ölumpenvak. abgezogen. Man erhält 5.6 g eines hellgelben an der Luft rauchenden Öls. Wegen der Instabilität der Verbindung konnte keine einwandfreie Elementaranalyse erhalten werden. Die nachstehenden NMR-Daten sprechen für die Konstitution **25**.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.3 (s, 9 H,  $\text{CH}_3-\text{Si}$ ), 2.5 u. 2.8 (AB-System mit Feinstruktur,  $J$  = 8 Hz, 2 H, 7-H/7-H'), 3.6 (m, 1 H, 4-H od. 1-H), 4.2 (m, 1 H, 1-H od. 4-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.1 (q,  $\text{CH}_3-\text{Si}$ ), 31.8 (t, C-7), 61.16 u. 63.1 (d, C-1 u. C-4), 92.4 (s, C-3), 103.6 u. 104.6 (s, C-5 u. C-6), 146.8 (s, Carbonat-C), 194.6 (s, C-2).

2.8 g des Öls werden i. Ölumpenvak. langsam auf 90°C erwärmt. Ab 85°C tritt Entsilylierung unter Bildung einer gelben Festsubstanz ein. Dieselbe Festsubstanz scheidet sich auch nach mehreren Tagen in dunkelgelben Kristallen aus der ursprünglichen Reaktionslösung ab: 1.70 g (97%) vom Schmp. 160°C (Zers.).

IR (KBr): 3035, 2995, 1830, 1780, 1750, 1484, 1455, 1255, 1220, 1175, 1080, 1015, 975, 912, 755  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 2.96$  u. 3.10 (AB-System mit Triplet-Feinstruktur,  $J = 15$  Hz, 2 H, 7-H/7-H'), 4.24 (t,  $J_{1,7} = J_{4,7} = 1.5$  Hz, 2 H, 1-H/4-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 29.1$  (t, C-7), 63.8 (d, C-1/C-4), 105.7 (s, C-5/C-6), 147.4 (s, Carbonat-C), 192.8 (s, C-2/C-3). — MS (70 eV):  $m/e = 252$  (9%,  $\text{M}^+$  mit  $^{37}\text{Cl}$ ), 250 (14%,  $\text{M}^+$  mit  $^{35}\text{Cl}$ ), 224 (21%,  $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 222 (34%,  $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 187 (13), 145 (24), 143 (86), 138 (17), 134 (25), 117 (19), 115 (64), 89 (36), 87 (100), 74 (25), 69 (34), 55 (81), 51 (93), 39 (54).



## Literatur

- <sup>1)</sup> Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1, 5300 Bonn.
- <sup>2)</sup> T. Ibuwa, Y. Mori und Y. Inubushi, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3169.
- <sup>3)</sup> S. Danishefsky und T. Kitahara, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7807 (1974).
- <sup>4)</sup> M. E. Jung und C. A. McCombs, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2935.
- <sup>5)</sup> G. Neumeier, Dissertation, Univ. Marburg 1978.
- <sup>6)</sup> Diels-Alder-Reaktionen von 2-Methoxy-3-phenylthio-1,3-butadien wurden kürzlich beschrieben: B. M. Trost und A. J. Bridges, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5017 (1976).
- <sup>7)</sup> U. Wannagat und H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **94**, 1540 (1961).
- <sup>8)</sup> G. Simchen und W. Kober, *Synthesis* **1976**, 259.
- <sup>9)</sup> H.-D. Scharf, *Angew. Chem.* **86**, 567 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 520 (1974).
- <sup>10)</sup> R. Huisgen, R. Grashey und J. Sauer, in *The Chemistry of Alkenes* (S. Patai, Herausg.), S. 739, Interscience Publishers, N. Y. 1964.
- <sup>11)</sup> R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **40**, 569 (1974).
- <sup>12)</sup> Möglicherweise tritt während der Destillation *endo/exo*-Isomerisierung ein<sup>5)</sup>.
- <sup>13)</sup> H.-D. Scharf, W. Drost und R. Liebig, *Angew. Chem.* **80**, 194 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 215 (1968).
- <sup>14)</sup> K. Rühlmann, H. Seefluth und H. Becker, *Chem. Ber.* **100**, 3820 (1967).
- <sup>15)</sup> R. E. K. Winter und M. L. Honig, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4616 (1971).
- <sup>16)</sup> Manche Butadiene mit sterisch anspruchsvollen Gruppen an den 2,3-Positionen gehen keine Diels-Alder-Reaktionen ein: H. J. Backer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **58**, 643 (1939).
- <sup>17)</sup> K. Rühlmann und S. Poredda, *J. Prakt. Chem.* **12**, 18 (1960); H. Wynberg, S. Reijerse und J. Strating, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 982 (1970); J. M. Conia und J. M. Denis, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2845.
- <sup>18)</sup> H.-D. Scharf, P. Friedrich und A. Linckens, *Synthesis* **1976**, 256.
- <sup>19)</sup> Orientierende Versuche deuten darauf hin, daß sich die Standard-Hydrolysebedingungen (Dioxan/Wasser) nach Scharf<sup>9)</sup> nicht auf **11** übertragen lassen, da unter den sauren Bedingungen eine Umlagerung eintritt<sup>3)</sup>.
- <sup>20)</sup> H. H. Inhoffen und H. Krämer, *Chem. Ber.* **87**, 488 (1954).