

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

Manfred T. Reetz^{1)*} und Günther Neumeier

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

Eingegangen am 22. September 1978

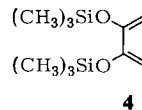
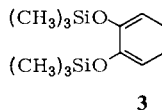
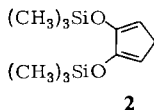
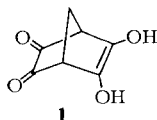
Diels-Alder-Reaktionen von 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-dienen **2**, **3** und **4** mit einer Reihe von Dienophilen liefern die gewünschten Cycloaddukte **7–11**, **13–16** und **20–23**, die eine abwandelbare 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)ethylen-Funktion enthalten. Sie lassen sich z. B. unter milden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

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 sauerstoffs-substituierten 1,3-Dienen ermöglichen die Synthese funktionalisierter cyclischer oder bicyclischer Verbindungen. So haben in jüngster Zeit 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-diene²⁾ sowie *trans*-1-Methoxy-3-trimethylsilyloxy-1,3-butadien (*Danishesky*-Dien)³⁾ und 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien⁴⁾ den Weg in die präparative organische Chemie gefunden. In Zusammenhang mit unseren Bemühungen, die theoretisch interessante „Bis-homoquadratsäure“ **1** zu synthetisieren, kamen [4 + 2]-Cycloadditionen des noch unbekannten 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclopentadiens (**2**) in Frage⁵⁾. Da unseres Wissens in der Literatur noch keine Diels-Alder-Reaktionen mit 2,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-dienen beschrieben worden sind⁶⁾, erschien es sinnvoll, neben **2** auch weitere Vertreter dieser Substanzklasse zu untersuchen.

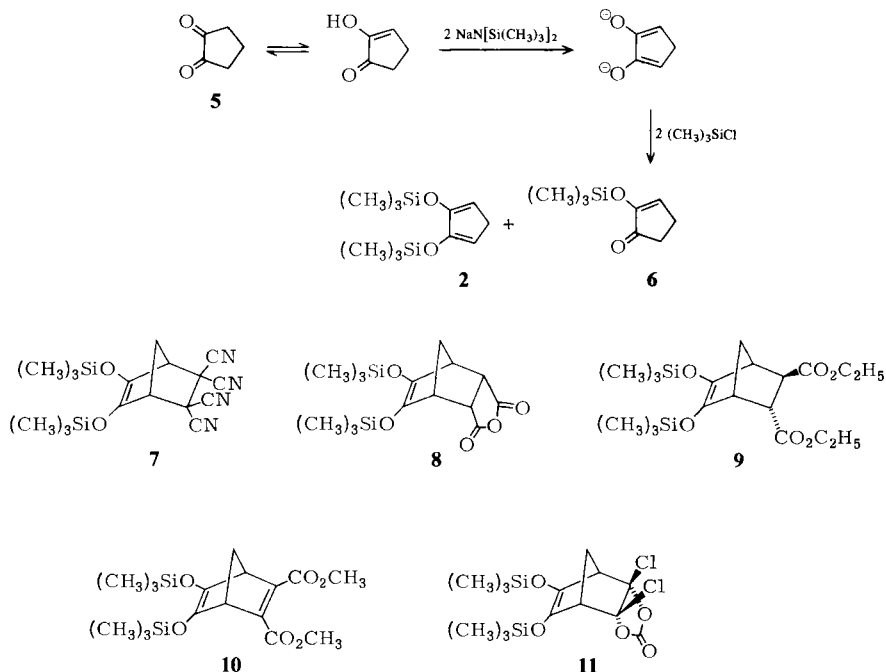
An dieser Stelle berichten wir über Synthese und Diels-Alder-Reaktionen von **2**, **3** und **4**.



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

Der Versuch, **2** durch doppelte Anionisierung von 1,2-Cyclopentandion (**5**) mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid⁷⁾ und nachfolgende Silylierung mit Chlortrimethyl-

silan herzustellen, ergab ein destillativ schwer trennbares Gemisch aus **2** und dem mono-silylierten Produkt **6**⁵⁾.



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 Destillation⁵⁾. **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 langsam⁵⁾.

Ausgehend von **6** konnten wir **2** auch durch Silylierung mit dem von *Simchen*⁸⁾ beschriebenen Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester zu 67% gewinnen. Der Nachteil dieses Syntheseweges besteht darin, daß das so dargestellte **2** nach der destillativen Reinigung manchmal beim Stehenlassen polymerisiert⁹⁾. Eine durch Spuren von Trifluormethansulfonsäure bedingte Katalyse ist denkbar.

Unter sehr milden Bedingungen führten Diels-Alder-Reaktionen von **2** mit Tetracyanethylen, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure-diethylester, Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Dichlorvinylencarbonat⁹⁾ zu den Cycloaddukten **7**–**11** (Tab. 1).

Obwohl keine kinetischen Messungen durchgeführt wurden, scheint **2** etwa so reaktiv zu sein wie das unsubstituierte Cyclopentadien¹⁰⁾. Bekanntlich erhöhen Alkoxygruppen (und vermutlich auch Silyloxyreste) die Reaktivität der Dienkomponente bei Diels-

Tab. 1. Diels-Alder-Reaktionen von 2

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

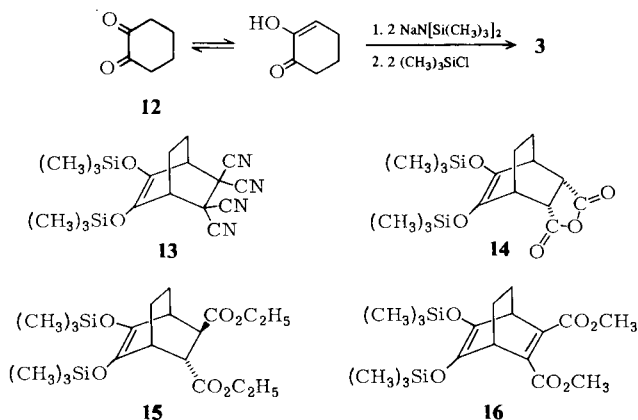
Alder-Reaktionen¹¹⁾. Andererseits dürften die beiden Silyloxygruppen aus sterischen Gründen reaktionshemmend wirken.

Im Falle von Maleinsäureanhydrid zeigt das durch Kugelrohrdestillation gewonnene Cycloaddukt **8** im ¹³C-NMR-Spektrum u. a. zwei Carbonylsignale. Daher ist ein *exo/endo*-Gemisch anzunehmen¹²⁾. Demgegenüber ist **11** eine einheitliche Substanz, der wir in Analogie zu den Ergebnissen von *Scharf* mit Cyclopentadien und Dichlorvinylencarbonat die *endo*-Struktur zuschreiben¹³⁾.

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 Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester beschrieben wird (Ausb. 68%)⁸⁾.

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 Cycloaddukt⁵⁾. Bei der Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid wurde nur ein Stereoisomeres nachgewiesen, wie ¹³C-NMR-Messungen nahelegen. Der *endo*-Regel folgend schreiben wir ihm die Konstitution **14** zu.

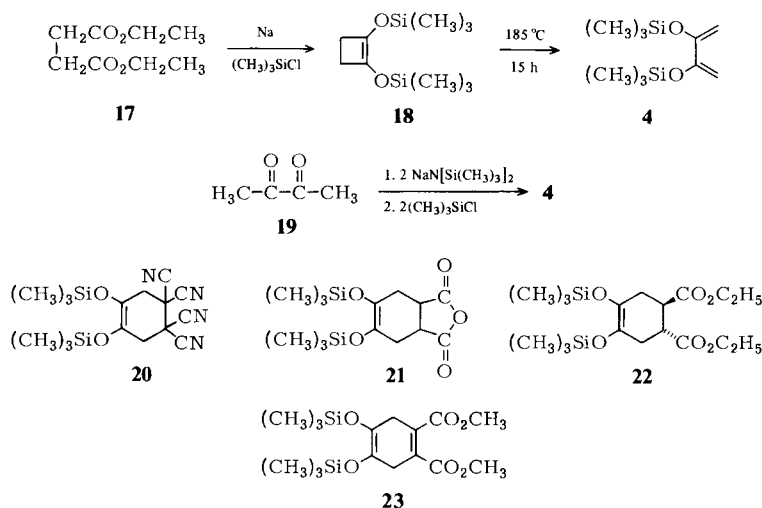


Tab. 2. Diels-Alder-Reaktionen von **3**

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

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

4 ist über die Sequenz **17** → **18** → **4** leicht zugänglich^{14,15}. 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**

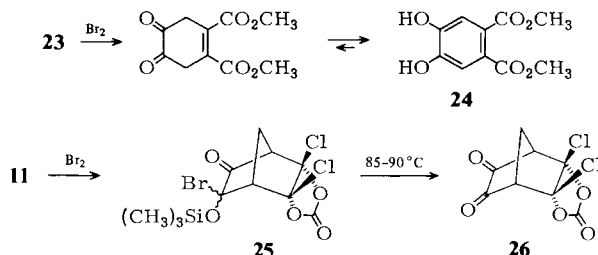
Dienophil	Cycloaddukt	Solvens	Temp. (°C)	Reaktionszeit (h)	Ausb. ^{a)} (% isoliert)
Tetracyanethylen	20	Benzol	25	0.5	55
Maleinsäureanhydrid	21	Benzol	80	10	43
Fumarsäure- diethylester	22	—	110	24	40
Acetylendicarbonsäure- dimethylester	23	—	90	12	66

^{a)} Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Alder-Reaktionen stattfinden würden¹⁶⁾. 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-Diketonen¹⁷⁾. 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 ¹H-NMR-Spektrum mit der angegebenen Konstitution übereinstimmt. Es ist allerdings nicht stabil genug, um eine Elementaranalyse zu erhalten. Beim Erwärmen auf 85–90°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 herrührt, wird sie nach *Scharf* über das Dienophil (Dichlorvinylencarbonat) eingeführt^{9,18)}.

Weitere Umwandlungen der oben beschriebenen Cycloaddukte werden untersucht¹⁹⁾.

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; ¹H-NMR-Spektren: Varian T-60, HA-100 und XL-100, TMS als innerer Standard; ¹³C-NMR-Spektren: Varian CFT-20 und XL-100, CDCl₃ 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-Cyclopentandion²⁰⁾ 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 rührt 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 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.27 (s, 9H, CH_3), 2.45 (mc, 4H, CH_2), 6.67 (t, J = 3 Hz, 1H, = $\text{CH}-\text{CH}_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 0.02 (q, 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%, M^+), 155 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 81 (25), 75 (17), 73 (17).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Si}$ (170.3) Ber. C 56.42 H 8.28 Gef. C 56.73 H 7.86

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)amid⁷⁾ in 100 ml trockenem Ether wird innerhalb von 0.5 h unter Rühren 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 zuge tropft, 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. eingengt und der Rückstand i. Ölpumpenvak. 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 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.3 (s, 18H, CH_3), 2.8 (t, J = 2 Hz, 2H, = $\text{CH}-\text{CH}_2$), 5.4 (t, J = 2 Hz, 2H, = $\text{CH}-\text{CH}_2$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -0.25 (q, CH_3-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%, M^+), 227 (4%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 154 (6), 147 (11), 73 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}_2$ (242.5) Ber. C 54.48 H 9.14 Gef. C 54.67 H 8.90

b) *Durch Silylierung von 6 mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsylester*: Analog zur Vorschrift von Simchen⁸⁾ werden 26.8 g (158 mmol) **6** mit 35.0 g (158 mmol) Trifluormethansulfonsäure-trimethylsylester 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 rührt 2 h nach. Man läßt langsam auf Raumtemp. kommen, saugt das ausgefallene Natriumchlorid über eine Stickstoffritte ab und wäscht es dreimal mit je 30 ml Ether. Das Filtrat wird eingengt 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 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.2 (s, 18H, CH_3), 2.1 (m, 4H, CH_2), 4.9 (m, 2H, = CH =). Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit den Lit.-Angaben überein⁸⁾. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -0.45 (q, CH_3-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%, M^+), 241 (5%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 167 (19), 147 (16), 73 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Si}_2$ (256.6) Ber. C 56.18 H 9.43 Gef. C 55.54 H 9.54

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 Rühren und weiterem Kühlen werden bei dieser Temp. 11.27 g (70 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 40 ml Ether in 15 min zuge tropft und 2 h nachgerührt. Zu der

nun braunen Suspension werden 10.86 g (100 mmol) Chlortrimethylsilan zugetropft und 2 h bei -40°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 eingengt und der verbleibende Rückstand i. Vak. destilliert. Die erste Fraktion ($57^{\circ}\text{C}/60$ Torr) besteht aus Hexamethyldisilazan. Bei $83^{\circ}\text{C}/25$ Torr geht eine farblose Flüssigkeit über, deren ^1H -NMR-Daten mit den Lit.-Daten¹⁵⁾ 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 Vorschrift¹⁴⁾ hergestellte **18** wird in einem Trockenofen 18 h auf 180°C erhitzt. Im ^1H -NMR-Spektrum ist keine Ausgangssubstanz mehr zu erkennen. Das entstandene **4** wird zur weiteren Verwendung nicht gereinigt. Das ^1H -NMR-Spektrum stimmt mit den Literaturangaben¹⁵⁾ überein. – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.1$ (q, 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-tetracarboxitril (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 eingeeengte Mutterlauge liefert mit 10 ml CCl_4 weitere Kristalle. Die vereinigten Festsubstanzen kristallisieren aus Ether/n-Hexan in farblosen Blättchen: 1.44 g (78%) vom Schmp. 108°C (Zers.). IR (KBr): 2960, 2895, 2250, 1715, 1675, 1615, 1460, 1355, 1280, 1260, 1250, 1240, 1228, 1140, 1070, 960, 905, 850 cm^{-1} . – ^1H -NMR (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}C -NMR (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 cm^{-1} . – ^1H -NMR (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}C -NMR (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%, M^+), 243 (13%), 242 (46%, $\text{M}^+ - 98$), 155 (12), 148 (10), 147 (73), 75 (91), 73 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{Si}_2$ (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 cm^{-1} . – ^1H -NMR (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, 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, OCH_2), 4.13 (q, 2 H, OCH_2). – MS (70 eV): $m/e = 414$ (9%, 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^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.2 (s, 18 H, CH_3 —Si), 2.4 (mc, 2 H, 7-H/7-H'), 3.5 (t, $J_{1,7} = J_{4,7} = 1$ Hz, 2 H, 1-H/4-H), 3.84 (s, 6 H, OCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.4 (q, CH_3 —Si), 51.8 (q, OCH_3), 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^+), 148 (13), 147 (100), 89 (12), 75 (29), 73 (33), 59 (13).

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Si}_2$ (384.5) Ber. C 53.08 H 7.34 Gef. C 52.80 H 7.39

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 eingeeengt 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^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.23 (s, 18 H, CH_3 —Si), 1.91 u. 2.17 (AB-System, J = 10 Hz, 2 H, 7-H/7-H'), 3.22 (t, $J_{1,7} = J_{4,7} = 2$ Hz, 2 H, H-1/H-4). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.65 (q, CH_3 —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^+ mit ^{37}Cl), 396 (2.7%, M^+ mit ^{35}Cl), 363 (8%, M^+ — Cl), 361 (20%, M^+ — Cl), 242 (6%, M^+ — 154), 147 (20), 73 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{Si}_2$ (397.4) Ber. C 42.31 H 5.58 Gef. C 42.41 H 5.63

10. *5,6-Bis(trimethylsilyloxy)bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,2,3,3-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^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.3 (s, 18 H, CH_3 —Si), 2.0 (mc, 4 H, 7-H/8-H), 3.35 (mc, 2 H, 1-H/4-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.9 (q, CH_3 —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^+), 256 (84), 167 (12), 73 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_2$ (384.6) Ber. C 56.25 H 6.25 N 14.58 Gef. C 56.32 H 6.40 N 14.69

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 eingeeengt. 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 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.25 (s, 18 H, CH_3 —Si), 1.6 (mc, 4 H, 7-H/8-H), 3.0 (mc, 4 H,

1-H/2-H/3-H/4-H). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.7$ (q, CH_3 -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^+), 256 (10), 167 (7), 147 (5), 73 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Si}_2$ (354.5) Ber. C 54.19 H 7.34 Gef. C 54.30 H 7.62

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^{-1} . — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.17$ (s, 9H, CH_3 -Si), 0.21 (s, 9H, CH_3 -Si), 2.28 (t, 6H, CH_3), 2.5 (mc, 4H, 7-H/8-H), 2.7–3.35 (m, 4H, 1-H, 2-H, 3-H, 4-H), 4.17 (t, 2H, OCH_2), 4.20 (t, 2H, OCH_2). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.6$ (q, CH_3 -Si), 12.2 (q, CH_3), 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_2), 131.5 u. 132.5 (s, C-5 u. C-6), 173.4 (s, Carboxyl-C). — MS (70 eV): $m/e = 428$ (15%, M^+), 256 (17), 221 (14), 168 (15), 147 (100), 75 (29), 73 (77).

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Si}_2$ (428.7) Ber. C 56.03 H 8.46 Gef. C 56.50 H 8.21

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^{-1} . — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.2$ (s, 18H, CH_3 -Si), 1.65 (mc, 4H, 7-H/8-H), 3.7 (mc, 2H, 1-H/4-H), 3.8 (s, 6H, OCH_3). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.4$ (q, CH_3 -Si), 25.5 (t, C-7/C-8), 44.2 (d, C-1/C-4), 52.0 (q, OCH_3), 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^+), 370 (11), 257 (13), 251 (32), 167 (13), 147 (71), 75 (51), 73 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Si}_2$ (398.6) Ber. C 54.23 H 7.58 Gef. C 54.20 H 7.41

14. *4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-4-cyclohexen-1,1,2,2-tetracyanonitril* (20): Zu einer gerührten Lösung von 2.3 g (10 mmol) **4** in 10 ml Benzol werden 1.52 g (10 mmol) Tetracyanonitril 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_3 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^{-1} . — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.25$ (s, 18H, CH_3 -Si), 3.1 (s, 4H, CH_2). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.6$ (q, CH_3 -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^+), 343 (1%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 201 (6), 73 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_2$ (358.5) Ber. C 53.60 H 6.18 N 15.62 Gef. C 53.82 H 6.03 N 16.15

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^{-1} . — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.2$ (s, 18H, CH_3 -Si), 2.6 (mc, 4H, CH_2), 3.4 (mc, 2H, CH). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.6$ (q, CH_3 -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^+), 313 (2%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 255 (6), 167 (14), 147 (24), 75 (24), 73 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{Si}_2$ (328.5) Ber. C 51.18 H 7.36 Gef. C 51.00 H 7.28

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 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.15 (s, 18H, CH₃–Si), 1.25 (t, 6H, CH₃), 2.4 (mc, 4H, 3-H/6-H), 3.0 (mc, 2H, 1-H/2-H), 4.25 (q, 4H, CH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.7 (q, CH₃–Si), 14.1 (q, CH₃), 30.1 (t, C-3/C-6), 41.8 (d, C-1/C-2), 60.7 (t, CH₂), 129.9 (s, C-4/C-5), 173.7 (s, Carboxyl-C). — MS (70 eV): *m/e* = 402 (44%, M⁺), 255 (14), 230 (8), 167 (10), 147 (26), 75 (20), 73 (100).

C₁₈H₃₄O₆Si₂ (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 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.2 (s, 18H, CH₃–Si), 3.15 (s, 4H, 3-H/6-H), 3.8 (s, 6H, OCH₃). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.8 (q, CH₃–Si), 32.9 (t, C-3/C-6), 52.3 (q, OCH₃), 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%, M⁺), 341 (10), 340 (21), 339 (21), 251 (57), 193 (16), 147 (12), 75 (20), 73 (100).

C₁₆H₂₈O₆Si₂ (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 CCl₄ gelöst, auf 0°C gekühlt und mit einer 5proz. Lösung von Brom in CCl₄ 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 CCl₄ 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 cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 3.75 (s, 6H, CH₃), 7.1 (s, 2H, 3-H/6-H), 8.6 (mc, 2H, OH). — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): δ = 52.4 (q, OCH₃), 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%, M⁺), 195 (100%, M⁺ – OCH₃), 51 (11).

C₁₀H₁₀O₆ (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 CCl₄ bei Raumtemp. mit 5proz. Bromlösung behandelt. Die Lösung wird über Nacht gerührt und das Lösungsmittel erst i. Wasserstrahlvakuum, dann i. Ölpumpenvak. 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**.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.3 (s, 9H, CH₃–Si), 2.5 u. 2.8 (AB-System mit Feinstruktur, *J* = 8 Hz, 2H, 7-H/7'-H), 3.6 (m, 1H, 4-H od. 1-H), 4.2 (m, 1H, 1-H od. 4-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.1 (q, CH₃–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. Ölpumpenvak. 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 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): δ = 2.96 u. 3.10 (AB-System mit Triplett-Feinstruktur, J = 15 Hz, 2H, 7-H/7-H'), 4.24 (t, $J_{1,7} = J_{4,7} = 1.5$ Hz, 2H, 1-H/4-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): δ = 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%, M^+ mit ^{37}Cl), 250 (14%, M^+ mit ^{35}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).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_5$ (251.0) Ber. C 38.27 H 1.59 Cl 28.24 Gef. C 38.50 H 1.63 Cl 28.29

Literatur

- ¹⁾ Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Str. 1, 5300 Bonn.
- ²⁾ T. Ibuka, Y. Mori und Y. Inubushi, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3169.
- ³⁾ S. Danishefsky und T. Kitahara, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7807 (1974).
- ⁴⁾ M. E. Jung und C. A. McCombs, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2935.
- ⁵⁾ G. Neumeier, Dissertation, Univ. Marburg 1978.
- ⁶⁾ 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).
- ⁷⁾ U. Wannagat und H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **94**, 1540 (1961).
- ⁸⁾ G. Simchen und W. Kober, *Synthesis* **1976**, 259.
- ⁹⁾ H.-D. Scharf, *Angew. Chem.* **86**, 567 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 520 (1974).
- ¹⁰⁾ R. Huisgen, R. Grashey und J. Sauer, in *The Chemistry of Alkenes* (S. Patai, Herausg.), S. 739, Interscience Publishers, N. Y. 1964.
- ¹¹⁾ R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **40**, 569 (1974).
- ¹²⁾ Möglicherweise tritt während der Destillation *endo/exo*-Isomerisierung ein⁵⁾.
- ¹³⁾ H.-D. Scharf, W. Droste und R. Liebig, *Angew. Chem.* **80**, 194 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 215 (1968).
- ¹⁴⁾ K. Rühlmann, H. Seefluth und H. Becker, *Chem. Ber.* **100**, 3820 (1967).
- ¹⁵⁾ R. E. K. Winter und M. L. Honig, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4616 (1971).
- ¹⁶⁾ 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).
- ¹⁷⁾ K. Rühlmann und S. Poredda, *J. Prakt. Chem.* **12**, 18 (1960); H. Wynberg, S. Reiffertz und J. Strating, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 982 (1970); J. M. Conia und J. M. Denis, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2845.
- ¹⁸⁾ H.-D. Scharf, P. Friedrich und A. Linckens, *Synthesis* **1976**, 256.
- ¹⁹⁾ Orientierende Versuche deuten darauf hin, daß sich die Standard-Hydrolysebedingungen (Dioxan/Wasser) nach Scharf⁹⁾ nicht auf **11** übertragen lassen, da unter den sauren Bedingungen eine Umlagerung eintritt⁵⁾.
- ²⁰⁾ H. H. Inhoffen und H. Krämer, *Chem. Ber.* **87**, 488 (1954).