

Cyclische Olefine durch anodische Oxidation von β -(Trimethylsilyl)carbonsäuren. – β -(Trimethylsilyl)acrylsäure-Derivate als Acetylen-Äquivalente in Diels-Alder-Reaktionen¹⁾

Dieter Hermeling und Hans J. Schäfer*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléansring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 18. Dezember 1987

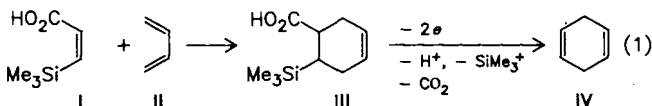
Die Trimethylsilyl-substituierten Dienophile **1**, **2** und **4** werden mit den Dienen **6–14** mit 66–100% Ausbeute zu β -Trimethylsilyl-substituierten Carbonsäuren **15–25** umgesetzt, von denen einige zu **26–31** hydriert werden. Diese lassen sich durch Nicht-Kolbe-Elektrolyse mit 45–91% Ausbeute zu cyclischen Olefinen **35–47** decarboxylieren-desilylieren. Die Dienophile **1**, **2** und **4** sind damit günstige Acetylen-Äquivalente für Diels-Alder-Reaktionen.

Cyclic Olefins by Anodic Oxidation of β -(Trimethylsilyl)carboxylic Acids. – β -(Trimethylsilyl)acrylic Acid Derivatives as Acetylene Equivalents in Diels-Alder Reactions¹⁾

Trimethylsilyl-substituted dienophiles **1**, **2**, and **4** react with dienes **6–14** in 66–100% yields to give β -trimethylsilyl-substituted carboxylic acids **15–25**, some of which are hydrogenated to **26–31**. These are decarboxylated-desilylated to cyclic olefins **35–47** by Non-Kolbe electrolysis in 45–91% yields. The dienophiles **1**, **2**, and **4** are thus suitable acetylene equivalents for Diels-Alder reactions.

Cyclische Olefine lassen sich durch [2 + 2]- bzw. [4 + 2]-Cycloaddition mit Malein- oder Fumarsäurederivaten und anschließende anodische Bisdecarboxylierung²⁾ aufbauen. Der Anwendungsbereich dieses zweistufigen Zugangs zu cyclischen Dienen wird häufig durch mäßige Ausbeuten und Elektrodenpassivierung eingeschränkt. Geeigneter erscheint eine oxidative Eliminierung durch anodische Decarboxylierung-Desilylierung ausgehend von 3-(Trimethylsilyl)carbonsäuren. Die anodische Decarboxylierung sollte, begünstigt durch den β -Effekt³⁾ der Silylgruppe, in einer Nicht-Kolbe-Elektrolyse zu einem Carbokation führen, das sich unter Eliminierung des Trimethylsilylrestes regiospezifisch zum Olefin stabilisiert. Dieses Reaktionsprinzip war zur Darstellung endständiger Olefine aus 2-(Trimethylsilylmethyl)carbonsäuren bereits verwirklicht⁴⁾.

In dieser Arbeit wird die Darstellung von Dienophilen **I** (mit nachbarständigem Trimethylsilyl- und Carbonsäurerest), deren Umsetzung mit Dienen **II** zu Cycloaddukten **III** und die anodische Decarboxylierung-Desilylierung zu cyclischen Olefinen und Dienen **IV** beschrieben (Gl. 1).

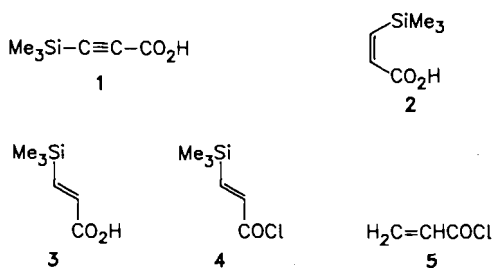


Darstellung von Trimethylsilyl-substituierten Dienophilen **I**

Als Dienophile wurden 3-(Trimethylsilyl)-2-propensäure (**1**), *cis*-3-(Trimethylsilyl)-2-propensäure (**2**), *trans*-3-(Trimethylsilyl)-2-propensäure (**3**) und *trans*-3-(Trimethylsilyl)-2-propenoylchlorid (**4**) eingesetzt. Zur Darstellung von **1** wurde Propargylalkohol mit zwei Äquivalenten Ethylmagnesiumbromid metalliert, mit Trimethylsilylchlorid zu 3-(Trimethylsilyl)-2-propin-1-ol silyliert^{5,6)} und anschließend mit Chromschwefelsäure oxidiert. Die Gesamtausbeute betrug 55%.

2 wurde durch partielle Hydrierung von **1** mit einem Lindlar-Katalysator in 88prozentiger Ausbeute gewonnen, und **3** wurde durch LiAlH₄-Reduktion von 3-(Trimethylsilyl)-2-propin-1-ol (78% Ausbeute) und anschließende Chromschwefelsäureoxidation (79%) erhalten. **3** ließ sich mit Thionylchlorid mit 92% Ausbeute in das Säurechlorid **4** überführen.

Dienophile **I**

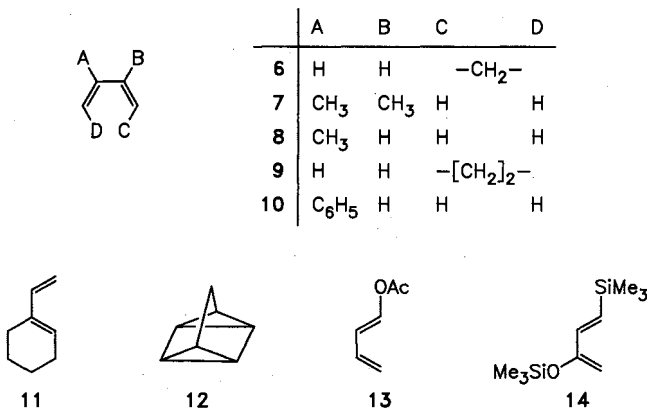


Cycloadditionen mit Trimethylsilyl-substituierten Dienophilen **I**

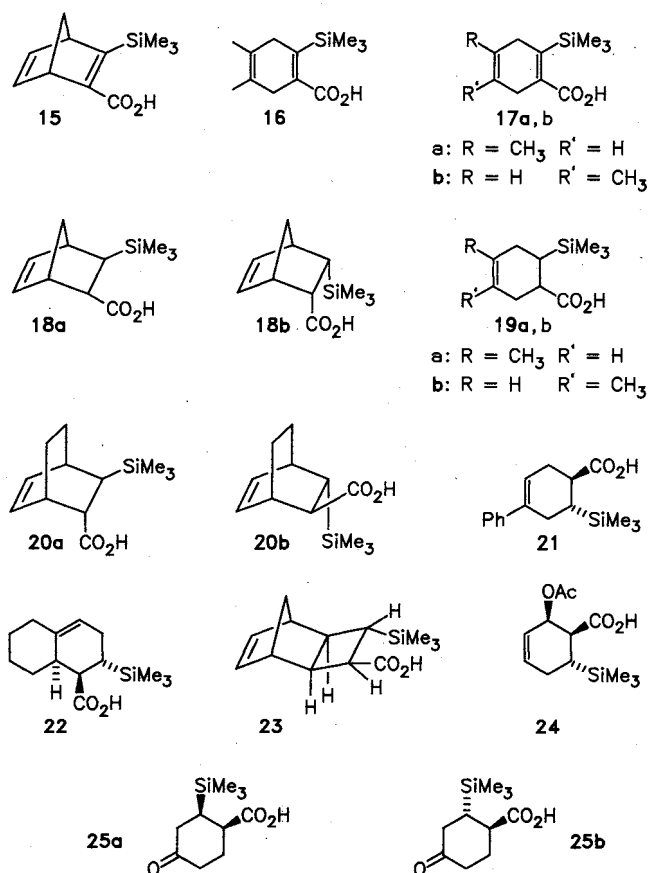
Die Dienophile, deren Reaktivität von **1** nach **4** zunimmt⁷⁾, addierte man an verschiedene Diene. Dabei wurden die weniger reaktiven Dienophile **1** und **2** mit Cyclopentadien, Isopren und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und das Säurechlorid **4** mit weniger reaktiven Dienen umgesetzt. **4** ergab mit 1,3-Cyclohexadien bessere Ausbeuten als **3** und wurde diesem vorgezogen. Die Ausbeuten an Cycloaddukt **III** und die Reaktionsbedingungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Struktur der beiden Isomere **20a,b** ergab sich aus dem ¹H-NMR-Spektrum. In bicyclischen Verbindungen sind die Signale der *exo*-Protonen verglichen mit denen der *endo*-Protonen tieffeldverschoben^{8–11)}. Im Gemisch von **20a,b** erscheint das der Carboxylfunktion benachbarte Proton der Minderkomponente bei 2.34

Diene II



Addukte III



ppm, das des Hauptproduktes bei 2.54 ppm. Daraus folgt, daß die Carboxylgruppe im überwiegenden Isomeren *endo*-ständig ist. Da gleichzeitig das der Trimethylsilylgruppe benachbarte Proton in **20a** bei 1.10 ppm und das der Minderkomponente bei 1.17 ppm erscheint, muß die Trimethylsilylgruppe in **20a** *exo*- und in **20b** *endo*-ständig sein.

Wie das ¹H-NMR-Spektrum von **21** zeigt, bleibt die in **4** vorgegebene *trans*-Konfiguration der Trimethylsilyl- und Carbonylchloridgruppe erhalten. Das zur Trimethylsilylgruppe α -ständige Proton koppelt zu einem Dublett von Triplets ($J_1 = 9$, $J_d = 6$ Hz). Es handelt sich dabei um die axial-axial-Kopplung zwischen 1-H und dem axialen 5-H. Das Dublett ergibt sich aus der axial-äquatorial-Kopplung zwischen 6-H und dem äquatorialen 5-H. Die

Tab. 1. Diels-Alder-Reaktionen von 1–5 mit verschiedenen Dienen

Dienophil	Dien	Reaktionsbedingungen (°C/h)	Addukt (Isomerenverhältnis)	Ausb. (%)
1	6	60/12	15	75
1	7	120/18	16	70
1	8	120/18	17a, 17b (1:1)	66
2	6	20/24	18a, 18b (5:2)	78
2	8	90/24	19a, 19b (1:1)	73
4	9	60/24	20a, 20b (4:1)	80
4	10	20/24	21	89
4	11	60/24	22	83
4	12	70/24	23	100
4	13	50/24	24	82
5	14	20/72	25a, 25b (1:1)	70

Phenyl- und Säurechloridgruppe sind „*para*“-dirigierend^{7,12}. Da der Trimethylsilylrest nur einen geringen Einfluß ausübt¹³, sind Phenyl- und Carboxylfunktion in **21** „*para*“-ständig. Das Cycloaddukt aus **11** und **4** besteht aus drei Isomeren im Verhältnis 30:2:1. Das Hauptisomere ist das *syn*-„*ortho*“-Addukt **22**. In 1,2-disubstituierten Dienen bestimmt bei gleichwertigen Substituenten der 1-Substituent die Regiochemie^{7,12}, **4** und **11** reagieren deshalb zu einem „*ortho*“-Addukt¹². Bei nicht substituierten 1-Vinylcycloalkenen überwiegt dabei stets das *syn-ortho*-Addukt⁷.

23 ist isomerenrein, seine Struktur wurde durch Vergleich der ¹H-NMR-Daten mit denen anderer Tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]-Verbindungen gesichert^{14,15}.

Das der Trimethylsilylgruppe benachbarte Proton in **24** koppelt zu einem Dublett von Triplets ($J_1 = 10$; $J_d = 6$ Hz). Es handelt sich also um zwei axial-axial-Kopplungen und eine axial-äquatorial-Kopplung. Folglich muß die Trimethylsilylgruppe äquatorial stehen. Das der Carboxylgruppe benachbarte Proton koppelt mit zwei Protonen zu einem Dublett von Dubletts ($J_{ad} = 10$ und 4.5 Hz). Aus dieser Aufspaltung ergibt sich die „*ortho*“-Stellung von Carboxyl- und Acetoxyfunktion. Die Größe der Kopplungskonstanten zeigt eine axial-axial-Kopplung von 1-H mit 6-H und eine axial-äquatorial-Kopplung mit 2-H.

Aufgrund der ähnlich dirigierenden Eigenschaften von Säurechlorid und Esterfunktion wurde für **25a** und **25b** die gleiche Konfiguration angenommen, wie sie dem Diels-Alder-Addukt von **14** mit Methylacrylat zugeordnet wurde⁹.

Die Addukte **15**, **16**, **17**, **20**, **21** und **24** wurden anschließend katalytisch zu den gesättigten cyclischen Olefinen hydriert (Tab. 2).

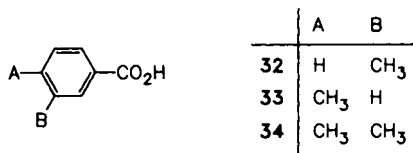
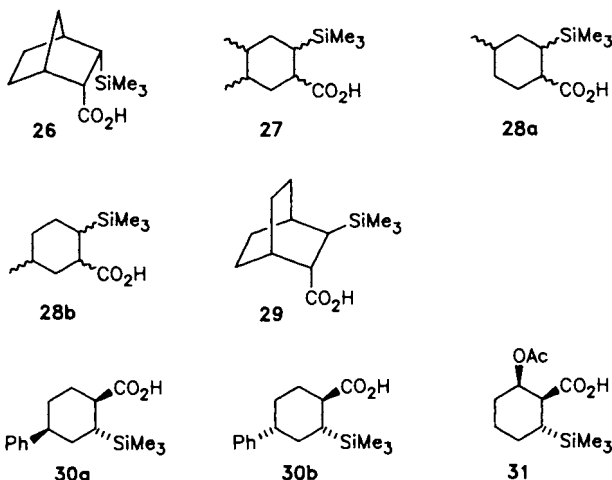
Die *cis-endo*-Stellung der Substituenten in **26** ergab sich durch einen Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums mit dem von **18**. In 2-substituierten Bicyclo[2.2.1]hept-5-enen ist das Signal von *exo*-2-H zu tieferem Feld verschoben als das von *endo*-2-H. Durch Hy-

Tab. 2. Hydrierung der Diels-Alder-Addukte

Addukt	Hydriertes Addukt	Ausb. (%)
15	26	100
16	27	42
17a,b	28a,b	86
20a,b	29	100
21	30a,b	100
24	31	85

drierung der 5,6-Doppelbindung werden die *exo*-2-H-Signale um ca. 0.3 ppm hochfeldverschoben, während die Lage der *endo*-2-H-Signale nahezu unverändert bleibt⁸⁻¹⁰. Das Signal des *endo*-2-H der Säure **18a** liegt bei 2.32 ppm, das von *exo*-2-H der Säure **18b** bei 3.27 ppm. Da das 2-H der Säure **26** bei 2.98 ppm erscheint, muß es sich um ein *exo*-Proton handeln.

Hydrierte Addukte III



Bei der Hydrierung von **17** trat in geringem Maße eine katalytische Desilylierung zu 3- und 4-Methylbenzoesäure (**32**, **33**) auf. Bei der Hydrierung von **16** wurde diese Abspaltung zur Hauptreaktion, so daß die unerwünschte 3,4-Dimethylbenzoesäure (**34**) mit 51% Ausbeute isoliert wurde.

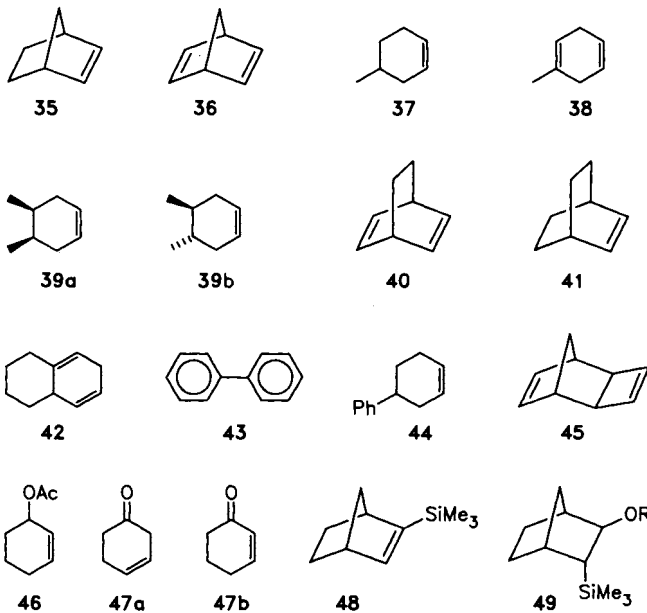
Nicht-Kolbe-Elektrolysen von β -Trimethylsilyl-substituierten Carbonsäuren

An Platin-Anoden werden Carbonsäuren bei niedrigem Neutralisationsgrad, hoher Stromdichte und Substratkonzentration zu Radikalen decarboxyliert. Diese reagieren unter Dimerisierung weiter (Kolbe-Elektrolyse)¹⁶⁻¹⁹. An der Graphit-Anode werden bei hohem Neutralisationsgrad, niedriger Stromdichte und Carbonsäurekonzentration die intermediären Radikale zu Carbenium-Ionen weiteroxidiert, die unter Solvolyse bzw. Eliminierung reagieren (Nicht-Kolbe-Elektrolyse)¹⁶⁻¹⁹.

Die β -(Trimethylsilyl)carbonsäuren wurden deshalb unter folgenden Bedingungen elektrolysiert: Die Carbonsäure wurde mit KOH zu 100% neutralisiert und an einer Graphit-Anode bei Stromdichten von 10–20 mA/cm² in Acetonitril/Ethanol (5:1) bei Raumtemperatur in einer ungeteilten Zelle mit einem Platinblech als Kathode oxidiert. Die Ergebnisse der Elektrolysen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Sämtliche Elektrolysen führten in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den erwarteten Olefinen. Für **26** war es günstiger, bei 60°C zu elektrolysieren. Bei der für die übrigen

Olefine IV durch Decarboxylierung/Desilylierung

Tab. 3. Anodische Decarboxylierung-Desilylierung von β -(Trimethylsilyl)carbonsäuren zu Olefinen

Carbonsäure	Olefin	Ausb. (%) ^{a)}
26	35	60 ^{b)}
18a, b	36	76
28a, b	37	73
19a, b	38	67 ^{c)}
27	39a, b (9:2)	89
20a, b	40	82
29	41	74
22	42	71 ^{d)} (71) ^{d)}
21	43	82
30a, b	44	91 (89)
23	45	92
31	46	(74)
25a, b	47a, b (4:1)	45

^{a)} Gaschromatographische Ausbeute; in Klammern: isolierte Ausbeute. — ^{b)} Elektrolyse bei 60°C. — ^{c)} Zusätzlich 10% Toluol. — ^{d)} Im Gemisch mit 12% Tetralin.

Säuren optimalen Raumtemperatur entstanden hier neben **35** die silylierten Verbindungen **48** und **49**.

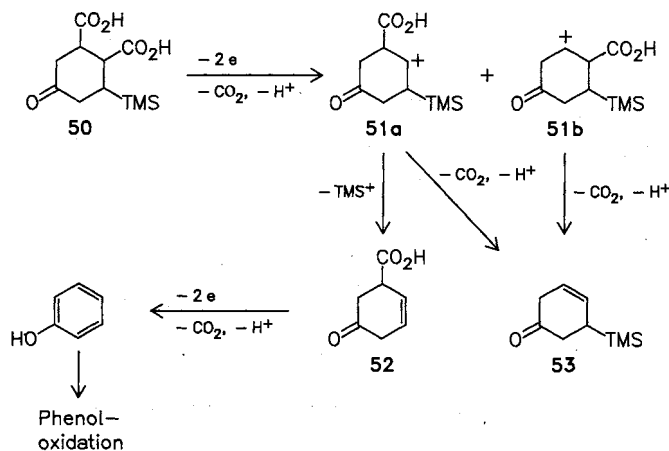
38 wurde unter den Elektrolysebedingungen teilweise zu Toluol weiteroxidiert. Ähnlich wurde **42** zu einem geringen Anteil in Tetralin umgewandelt. Aus **21** entstand kein 1-Phenyl-1,4-cyclohexadien, sondern durch nachfolgende Dehydrierung nur Biphenyl (**43**).

Die anodische Oxidation von **25a, b** lieferte nur eine mäßige Ausbeute an 3-Cyclohexen-1-on (**47a**). Unter den Elektrolysebedingungen isomerisierte **47a** teilweise zu 2-Cyclohexen-1-on (**47b**). Im Gegensatz zu den anderen Elektrolysen verfärbte sich hier die Lösung braun. Folgeoxidationen zu Phenol und dessen Oligomeren scheinen der Grund für die mäßige Ausbeute zu sein.

Mit der Disäure **50** wurde geprüft, ob die Bisdecarboxylierung oder die Decarboxylierung-Desilylierung bevorzugt abläuft, wenn in einem Molekül beide Eliminierungen mög-

lich sind. **50** wurde nach Fleming⁵⁾ dargestellt, der dem Anhydrid von **50** die *all-cis*-Konfiguration zuordnete.

Aus **50** sind über das Kation **51a** die beiden Produkte **52** und **53** durch eine Decarboxylierung-Desilylierung bzw. eine Bisdecarboxylierung möglich. Zudem könnte neben dem stabilisierten β -Trimethylsilyl-Kation **51a** auch das Kation **51b** entstehen, aus dem ausschließlich das Keton **53** gebildet würde.



Aus der Elektrolyse in Acetonitril/Ethanol konnten gaschromatographisch keine Reaktionsprodukte nachgewiesen werden; die Elektrolytlösung hatte sich stark braun verfärbt. In Pyridin/Wasser entstand als einziges Produkt das Keton **53** mit 73% Ausbeute.

In Pyridin scheint demnach die Bisdecarboxylierung gegenüber der Decarboxylierung-Desilylierung stark begünstigt zu sein, was möglicherweise darauf beruht, daß in dem basischen Lösungsmittel beide Carboxylgruppen deprotoniert werden. Weil das Keton **53** offenbar stabiler ist als unsubstituierte β,γ -ungesättigte Ketone²⁰⁾, bleiben unerwünschte Folgereaktionen aus.

Da in Acetonitril/Ethanol kein **53** nachweisbar war, kann man annehmen, daß hier die Oxidation nicht über **51b**, sondern ausschließlich über das stabilisierte β -Trimethylsilyl-Kation **51a** verläuft. Wahrscheinlich entsteht zunächst **52**, das offenbar rasch zum Phenol decarboxyliert wird. Die Braunfärbung der Elektrolyselösung weist auf Produkte der Phenoloxidation hin.

Die Ergebnisse zeigen, daß **2** und **4** günstige Acetylen-Äquivalente in Diels-Alder-Reaktionen sind. Sie bilden in guten Ausbeuten Cycloaddukte und werden durch eine Nicht-Kolbe-Elektrolyse zu cyclischen Olefinen decarboxyliert-desilyliert. Die Ausbeuten sind mit denen der Desilylierung-Desulfonierung²¹⁾ oder der Bisdesulfonierung^{14,22)} vergleichbar. Die Methode ist der oxidativen Bisdecarboxylierung von 1,2-Dicarbonsäuren²³⁾, die häufig auch elektrochemisch durchgeführt wird^{2,24)}, deutlich überlegen.

Wir danken der *Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e.V.* (AIF) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Unkorrigierte Schmelzpunkte: Kofler-Mikroheiztisch der Fa. Reichert, Wien. — Brechungsindizes: Zeiss-Refraktometer. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium M. Beller, Göttingen. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektralphotometer 177 und 421. — ¹H-NMR-Spektren: Spektrometer WM 300 der Fa. Bruker. — Massenspektren: GC/MS-System Varian MAT 111 (gepackte Säulen) und CH 7 (Kapillarsäulen), Rechner MAT 200 der Fa. Finnigan MAT und Plotter P 300 der Fa. Printronix. — Kapillargaschromatographische Analysen: Varian Gerät 3700 mit Integrator 3390 A der Fa. Hewlett-Packard und folgenden Glas-Kapillarsäulen: 1) 30 m × 0.3 mm, 0.3% SE 30; 2) 65 m × 0.3 mm, 0.3% SE 52; 3) 55 m × 0.3 mm, 0.3% SE 54; zusätzlich Gaschromatograph GC-9A mit Integrator C-R3A der Fa. Shimadzu und der Quarz-Kapillarsäule 4) 30 m × 0.15 mm, 0.3% DB 225. Die Carbonsäuren wurden zur gaschromatographischen Analyse mit Diazomethan in die Methylester übergeführt. Für flüssigkeitschromatographische Trennungen wurde Kieselgel 60 (Fa. Merck) verwendet.

Die Elektrolysen wurden in einer ungeteilten Elektrolysezelle von 50 bzw. 150 ml Fassungsvermögen mit Kühlmantel, seitlichem Schiffsansatz für Rückflußkühler und einem Teflonstopfen mit Bohrungen für Thermometer und Elektrodenzuführungen durchgeführt. Es wurden Elektrographit P 127 der Fa. Sigri, Meitingen, als Anode und Platinbereich als Kathode verwendet. Die geometrische Oberfläche der Elektroden betrug 8 cm². Als Stromquelle diente ein elektronischer Potentiostat TNS 300–1500 der Fa. Heinzinger. Zur Kühlung wurde der Kryostat Typ HM 60 der Fa. Hoco verwendet.

3-(Trimethylsilyl)-2-propionsäure (1): Zu einer eisgekühlten Lösung aus 13.0 g (100 mmol) 3-(Trimethylsilyl)-2-propin-1-ol⁹⁾ in 250 ml Aceton wurde unter Rühren eine Lösung von 18.0 g (180 mmol) CrO₃ in 75 ml 30proz. H₂SO₄ so getropft, daß die Innentemperatur 20°C nicht überstieg²⁵⁾. Anschließend wurde 14 h bei Raumtemp. gerührt und das Aceton im Rotationsverdampfer entfernt. Dann wurde mit Wasser verdünnt und dreimal ausgeethert. Die vereinigten Etherextrakte wurden mit 2 N H₂SO₄ gewaschen und 4–5mal mit gesättigter NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt. Die vereinigten NaHCO₃-Phasen wurden mit Ether gewaschen und vorsichtig mit 2 N H₂SO₄ angesäuert. Nach dreimaligem Ausetern, Trocknen mit MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 11.8 g (82%) reine Säure **1** als farblose Flüssigkeit, die im Kühlschrank kristallisierte. Schmp. 32–34°C (Lit.²⁶⁾ 32–34°C). — IR (Film): 3300–2500 cm⁻¹ (OH), 2180 (C≡C), 1690 (C=O), 1260, 850, 770 (SiMe₃). — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.24 (s, 9H, SiMe₃), 9.22 (s, 1H, CO₂H). — MS (GC/MS, als Trimethylsilylester, 70 eV): m/z (%) = 214 (M⁺, fehlt), 199 (55), 155 (100), 147 (91, Me₃SiOSiMe₂⁺), 97 (27), 73 (91, SiMe₃⁺).

cis-3-(Trimethylsilyl)-2-propensäure (2): 0.50 g (3.5 mmol) **1** wurden in 30 ml *n*-Hexan gelöst, mit einer Spatelspitze käuflichem Lindlar-Katalysator sowie zwei Tropfen Chinolin versetzt und bei Raumtemp. hydriert. Während der Hydrierung wurde mehrmals Katalysator zugegeben. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 0.50 g **2** als gelbes Öl, das zu 6–8% durch die vollständig hydrierte Säure verunreinigt war. Aus 0.20 g wurden durch HPLC (Methylenchlorid/Methanol 20:1) 0.18 g (88%) reines **2** erhalten. — IR (Film): 3300–2500 cm⁻¹ (OH), 1690 (C=O), 1590 (C=C), 1250, 840, 760 (SiMe₃). — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.18 (s, 9H, SiMe₃), 6.50 (d, J = 14 Hz, 1H, CH–CO₂H), 6.70 (d, J = 14 Hz, 1H, Me₃SiCH). — MS (GC/MS, als Trimethylsilylester, 70 eV): m/z (%) = 216 (M⁺, fehlt), 201 (100), 147 (46), 133 (69), 73 (65, SiMe₃⁺).

C₆H₁₂O₂Si (144.3) Ber. C 49.96 H 8.39
Gef. C 50.06 H 8.53

trans-3-(Trimethylsilyl)-2-propensäure (**3**): 13.0 g (100 mmol) *trans*-3-(Trimethylsilyl)-2-propen-1-ol^{27,28)} wurden unter den gleichen Bedingungen wie 3-(Trimethylsilyl)-2-propin-1-ol oxidiert. Man erhielt 11.4 g (79%) **3** als farblose Flüssigkeit, die im Kühlschrank kristallisierte. – IR (Film): 3600–2500 cm^{-1} (OH), 2960 (CH), 1690 (C=O), 995 (CH), 1250, 860, 835 (SiMe_3). – ¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0.13 (s, 9H, SiMe_3), 6.23 (d, 1H, CH–CO₂H), 7.36 (d, 1H, Me_3SiCH), 10.46 (br. s, 1H, CO₂H). – MS (GC/MS, als Methylester, 70 eV): m/z (%) = 158 (M^+ , fehlt), 143 (71), 89 (100, $\text{Me}_2\text{SiOMe}^+$), 73 (34, SiMe_3^+). – Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein^{6a,29)}.

trans-3-(Trimethylsilyl)-2-propenylchlorid (**4**): 11.4 g (79 mmol) **3** und 15.0 g (125 mmol) Thionylchlorid wurden so lange unter Rückfluß gekocht, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Man destillierte überschüssiges Thionylchlorid bei Normaldruck ab. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt bei tieferer Badtemperatur im Wasserstrahlvak. destilliert. Man erhielt 11.8 g (92%) **4** als farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Sdp. 60–62°C/12 Torr, n_D^{20} = 1.4596. – IR (Film): 2960 cm^{-1} (CH), 1750 (C=O), 1575 (C=C), 1000 (CH), 1250, 860, 840 (SiMe_3). – ¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0.17 (s, 9H, SiMe_3), 6.36 (d, 1H, CH–COCl), 7.48 (d, 1H, Me_3SiCH).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClOSi}$ (162.7) Ber. C 44.30 H 6.82
Gef. C 44.42 H 6.74

3-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure (**15**): Die Lösung von 5.6 g (40 mmol) **1** in einem Überschuß von frisch destilliertem Cyclopentadien (**6**) wurde in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 12 h auf 60°C erwärmt. Man verdünnte mit Ether und schüttelte mehrere Male mit 2 N Na_2CO_3 aus. Die wäßrige Phase wurde mit Ether gewaschen und mit 2 N HCl angesäuert. Man etherte dreimal aus, trocknete mit MgSO_4 , entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und kristallisierte aus Methanol/Wasser um. Dazu löste man das Produkt in Methanol, gab Wasser hinzu und ließ das Methanol verdunsten. 15 fiel in langen farblosen Nadeln aus. Man saugte das Produkt ab, wusch mit Wasser und trocknete im Vakuum. Ausb. 6.2 g (75%), Schmp. 102–104°C. – IR (KBr): 3300–2500 cm^{-1} (OH), 2990, 2970 (CH), 1660 (C=O), 1575, 1550 (C=C), 1250, 870, 840 (SiMe_3). – ¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0.18 (s, 9H, SiMe_3), 1.94 (m, 2H, 7-H), 3.94 (m, 2H, 1,4-H), 6.62, 6.84 (m, 2H, 5,6-H). – MS (GC/MS, als Trimethylsilylester, 70 eV): m/z (%) = 280 (2, M^+), 265 (22), 215 (33), 199 (41), 155 (38), 147 (74), 125 (57), 73 (100, SiMe_3^+), 66 (82).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$ (208.3) Ber. C 63.42 H 7.74
Gef. C 63.17 H 7.87

4,5-Dimethyl-2-(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadien-1-carbonsäure (**16**) wurde unter den gleichen Bedingungen wie **17** mit **7** als Dien dargestellt. Ausb. 550 mg (70%), Schmp. 147–148°C. – IR (KBr): 3300–2500 cm^{-1} (OH), 2980 (CH), 1590 (C=C), 1240, 870, 840 (SiMe_3). – ¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0.16 (s, 9H, SiMe_3), 1.63, 1.65 (zwei s, 6H, CH_3), 2.88 (m, 4H, Allyl-H). – MS (GC/MS, als Methylester, 70 eV): m/z (%) = 238 (6, M^+), 223 (99), 221 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{H}_2$), 133 (83), 119 (70), 89 (68), 73 (87, SiMe_3^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$ (224.4) Ber. C 64.24 H 8.98
Gef. C 64.37 H 8.97

4-Methyl-2-(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadien-1-carbonsäure (**17a**) und 5-Methyl-2-(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadien-1-carbonsäure (**17b**): Die Lösung von 500 mg (3.5 mmol) **1** in einem Überschuß Isopren (**8**) wurde im abgeschmolzenen Reagenzglas 12 h auf 120°C erhitzt. Man verdünnte mit Ether und schüttelte dreimal mit 2 N Na_2CO_3 und anschließend dreimal mit 2 N NaOH aus. Die NaOH-Phasen wurden mit Ether gewaschen und mit 2 N HCl an-

gesäuert. Nach Ausetern, Trocknen und Einengen im Rotationsverdampfer erhielt man 490 mg (66%) der beiden Isomeren **17a** und **17b** im Verhältnis 1:1 frei von Verunreinigungen. – IR (Film): 3200–2500 cm^{-1} (OH), 2960, 2940 (CH), 1685 (C=O), 1580 (C=C), 1240, 840 (SiMe_3). – ¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0.18 (s, 9H, SiMe_3), 1.66, 1.70 (m, 3H, CH_3 , **17a,b**), 2.84, 2.96 (m, 4H, Allyl-H), 5.36 (m, 1H, Vinyl-H, **17b**), 5.44 (m, 1H, Vinyl-H, **17a**). – MS (GC/MS, als Methylester, 70 eV, **17a,b**): m/z (%) = 224 (3, M^+), 223 (7), 209 (73), 207 (34), 119 (92), 89 (100, $\text{Me}_2\text{SiOMe}^+$), 73 (74, SiMe_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$ (210.4) Ber. C 62.81 H 8.63
Gef. C 62.78 H 8.68

exo-3-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-en-*exo*-2-carbonsäure (**18a**) und *endo*-3-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-en-*endo*-2-carbonsäure (**18b**): Die Lösung von 500 mg (3.5 mmol) **2** in 5 ml frisch destilliertem Cyclopentadien (**6**) wurde 24 h bei Raumtemp. stehengelassen. Man verdünnte mit Ether und schüttelte dreimal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und anschließend dreimal mit 2 N NaOH aus. Die NaOH-Phasen wurden mit Ether gewaschen, mit 2 N HCl angesäuert und ausgeethert. Die Lösung wurde getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Man erhielt die beiden Isomeren **18a** und **18b** im Verhältnis 5:2 als weißen Feststoff. Ausb. 580 mg (78%), Schmp. 80–82°C. – IR (KBr): 3200–2500 cm^{-1} (OH), 2980, 2960 (CH), 1690 (C=O), 1210, 850, 835 (SiMe_3). – ¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz): **18a**: δ = 0.04 (s, 9H, SiMe_3), 0.75 (dd, 1H, 3-H), 1.22, 1.69 (m, 2H, 7-H), 2.32 (dd, 1H, 2-H), 2.84, 3.05 (m, 2H, 1,4-H), 6.02, 6.28 (zwei dd, 2H, 5,6-H); **18b**: δ = –0.02 (s, 9H, SiMe_3), 1.26, 1.47 (m, 3H, 3,7-H), 3.00, 3.22 (m, 2H, 1,4-H), 3.27 (m, 1H, 2-H), 6.06, 6.17 (zwei dd, 2H, 5,6-H). – MS (GC/MS, als Methylester, 70 eV, **18a,b**): m/z (%) = 224 (19, M^+), 209 (8), 143 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_5\text{H}_6$, Retro-DA), 120 (62), 92 (28), 89 (26), 73 (29), 66 (47).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$ (210.4) Ber. C 62.81 H 8.63
Gef. C 62.72 H 8.70

4-Methyl-6-(trimethylsilyl)-3-cyclohexen-1-carbonsäure (**19a**) und 3-Methyl-6-(trimethylsilyl)-3-cyclohexen-1-carbonsäure (**19b**): Die Lösung von 500 mg (3.5 mmol) **2** in 5 ml Isopren (**8**) wurde im abgeschmolzenen Reagenzglas 12 h auf 90°C erhitzt und wie bei **18** aufgearbeitet. Man erhielt die beiden isomeren Säuren **19a** und **19b** im Verhältnis 1:1 frei von Verunreinigungen als weißen Feststoff. Ausb. 530 mg (72%). – IR (KBr): 3200–2500 cm^{-1} (OH), 2970, 2960 (CH), 1685 (C=O), 1245, 830, 755 (SiMe_3). – ¹H-NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 0.00 (s, 9H, SiMe_3), 1.29 (m, 1H, CHSiMe_3), 1.65 (s, 3H, CH_3), 2.0–2.7 (m, 4H, Allyl-H), 2.83, 2.90 (m, 1H, CHCO_2H , **19a,b**), 5.34, 5.44 (m, 1H, Vinyl-H, **19a,b**), 10.8 (br, 1H, CO₂H). – MS (GC/MS, als Methylester, 70 eV, **19a,b**): m/z (%) = 226 (17, M^+), 211 (24), 143 (23), 122 (21), 94 (88), 89 (51), 73 (100, SiMe_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}$ (212.4) Ber. C 62.21 H 9.49
Gef. C 62.20 H 9.54

exo-3-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]oct-5-en-*endo*-2-carbonsäure (**20a**) und *endo*-3-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]oct-5-en-*exo*-2-carbonsäure (**20b**): In einem verschlossenen Kolben wurden 2 g (12.3 mmol) **4** und 2.5 g (31 mmol) 1,3-Cyclohexadien (**9**) 24 h bei 60°C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegossen und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Man etherte dreimal aus, trocknete mit MgSO_4 und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Das gelbe Öl wurde durch eine Säulenfiltration (Methylenchlorid/Essigester 10:1) von überschüssigem Dien befreit. Eine weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisation. Man löste das Rohprodukt in Aceton/Wasser und erhielt 2.2 g (80%) **20a** und **20b** im Verhältnis 4:1 als farblose Kristalle, nachdem das Aceton

verdunstet war. Schmp. 67–69°C. – IR (KBr): 3600–2500 cm⁻¹ (OH), 3040 (Vinyl-CH), 2950 (CH), 1690 (C=O), 1250, 860, 840 (SiMe₃). – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): **20a**: δ = 0.04 (s, 9H, SiMe₃), 1.10 (m, 1H, CHSiMe₃), 1.25–1.65 (m, 4H, –CH₂–), 2.54 (dd, 1H, CHCO₂H), 2.58, 3.00 (zwei m, 2H, Brückenkopf-H), 6.10, 6.51 (zwei t, 2H, Vinyl-H); **20b**: δ = –0.10 (s, 9H, SiMe₃), 1.17 (m, 1H, CHSiMe₃), 1.25–1.65 (m, 4H, –CH₂–), 2.35 (m, 1H, CHCO₂H), 2.60, 2.88 (zwei m, 2H, Brückenkopf-H), 6.24 (t, 2H, Vinyl-H). – MS (GC/MS, als Methylester, 70 eV, **20a, b**): *m/z* (%) = 238 (4, M⁺), 223 (20), 146 (21), 134 (49), 106 (44), 92 (30), 89 (58), 73 (100, SiMe₃⁺).

C₁₂H₂₀O₂Si (224.4) Ber. C 64.24 H 8.98
Gef. C 64.39 H 8.92

4-Phenyl-6-(trimethylsilyl)-3-cyclohexen-1-carbonsäure (21): In einem verschlossenen Kolben wurden 2.2 g (13.5 mmol) **4** und 5 g (38 mmol) 2-Phenyl-1,3-butadien (**10**) 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in Eiswasser gegossen und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Man etherte dreimal aus, trocknete mit MgSO₄ und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Durch Säulenfiltration (Methylenchlorid/Methanol 20:1) wurde überschüssiges Phenylbutadien abgetrennt. Anschließend wurde der gelbe Feststoff in Aceton/Wasser gelöst. Nach Verdunsten des Acetons fiel das Produkt in langen farblosen Nadeln aus. Ausb. 3.3 g (89%), Schmp. 113°C. – IR (KBr): 3600–2500 cm⁻¹ (OH), 3030 (Vinyl-, Phenyl-CH), 2960, 2900 (CH), 1695 (C=O), 1590, 1490 (C=C), 1245, 830 (SiMe₃). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 0.00 (s, 9H, SiMe₃), 1.36 (dt, *J* = 9 Hz, 6 Hz, 1H, CHSiMe₃), 2.19–2.38 (m, 5H, Allyl-H, CHCO₂H), 6.00 (m, 1H, Vinyl-H), 7.20 (m, 5H, Ph). – MS (GC/MS, als Methylester, 70 eV): *m/z* (%) = 288 (12, M⁺), 273 (8), 184 (18), 156 (93), 155 (33), 89 (34, Me₂SiOMe⁺), 73 (100, SiMe₃⁺).

C₁₆H₂₂O₂Si (274.4) Ber. C 70.03 H 8.08
Gef. C 69.91 H 8.18

3-(Trimethylsilyl)bicyclo[4.4.0]dec-5-en-2-carbonsäure (22): 3.0 g (30 mmol) 1-Vinyl-1-cyclohexen (**11**) und 2.0 g (12.3 mmol) **4** wurden in einem verschlossenen Kolben 24 h bei 60°C gerührt. Dann wurde auf Eiswasser gegossen, 3 h bei Raumtemp. gerührt, dreimal ausgeethert, mit MgSO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhielt ein gelbes Öl, das an einer Säule (Methylenchlorid/Essigester 25:1) getrennt wurde. Die Reinigung mußte im Kühlraum bei 4°C durchgeführt werden, weil sich die Substanz auf Kieselgel bei Raumtemp. zersetzte. Man erhielt 2.5 g (83%) eines viskosen gelben Öls. – IR (Film): 3200–2500 cm⁻¹ (OH), 2960 (CH), 1710 (C=O), 1250, 860, 840 (SiMe₃). – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.00 (s, 9H, SiMe₃), 1.18 (dt, *J* = 9 Hz, 6 Hz, 1H, CHSiMe₃), 1.22–2.25 (m, 11H, Ring-H), 2.73 (dd, *J* = 9 Hz, 6 Hz, 1H, CHCO₂H), 5.40 (m, 1H, Vinyl-H). – MS (GC/MS, als Methylester, 70 eV): *m/z* (%) = 266 (4, M⁺), 251 (11), 162 (9), 134 (44), 92 (29), 91 (34), 89 (20, Me₂SiOMe⁺), 73 (100, SiMe₃⁺).

C₁₄H₂₄O₂Si (252.4) Ber. C 66.61 H 9.58
Gef. C 66.67 H 9.49

4-(Trimethylsilyl)tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]non-7-en-3-carbonsäure (23): In einem verschlossenen Kolben wurden 1.62 g (10 mmol) **4** und 4.0 g (43 mmol) Quadricyclan (**12**) 24 h bei 70°C gerührt. Anschließend wurde überschüssiges Quadricyclan im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Ausethern, Trocknen mit MgSO₄ und Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer verblieb ein hellgelbes Öl, das durch Säulentrennung (Methylenchlorid/Aceton 9:1) gereinigt wurde. Man erhielt 2.3 g (100%) eines weißen Feststoffs, Schmp. 118°C. – IR (KBr): 3600–2400 cm⁻¹ (OH), 3060 (Vinyl-CH), 2960, 2920 (CH), 1685 (C=O), 1245, 825 (SiMe₃). – ¹H-NMR

(CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.03 (s, 9H, SiMe₃), 1.25 (d, 1H, CHSiMe₃), 1.36, 1.77 (m und dd, 2H, –CH₂–), 1.77, 2.18, 2.64, 3.00 (jeweils m, 4H, Brückenkopf-H), 3.05 (t, *J* = 9 Hz, 1H, CHCO₂H), 5.97 (m, 2H, Vinyl-H). – MS (GC/MS, als Methylester, 70 eV): *m/z* (%) = 250 (0.2, M⁺), 169 (7), 118 (12), 117 (12), 89 (27, Me₂SiOMe⁺), 81 (25), 73 (100, SiMe₃⁺).

C₁₃H₂₀O₂Si (236.4) Ber. C 66.05 H 8.53
Gef. C 66.22 H 8.49

2-Acetoxy-6-(trimethylsilyl)-3-cyclohexen-1-carbonsäure (24): 3.3 g (30 mmol) 1-Acetoxy-1,3-butadien (**13**) und 3.2 g (20 mmol) **4** wurden in einem verschlossenen Kolben 24 h auf 50°C erwärmt. Anschließend wurde mit Eiswasser versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Man schüttelte dreimal mit Ether aus, trocknete mit MgSO₄ und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Säulentrennung (Methylenchlorid/Aceton 9:1) gereinigt. Man erhielt 4.2 g (82%) Säure **24** als weißen Feststoff. Schmp. 61°C. – IR (KBr): 3600–2300 cm⁻¹ (OH), 3015 (Vinyl-CH), 2950 (CH), 1740, 1690 (C=O), 1250, 870, 840 (SiMe₃). – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.02 (s, 9H, SiMe₃), 1.46 (dt, *J* = 10 Hz, 6 Hz, 1H, CHSiMe₃), 1.93 (m, 1H, CH_AH_BCH=CH), 2.02 (s, 3H, COCH₃), 2.28 (m, 1H, CH_AH_BCH=CH), 2.79 (dd, *J* = 10 Hz, 4.5 Hz, 1H, CHCO₂H), 5.46 (m, 1H, CHOCOME), 5.77, 6.02 (zwei m, 2H, Vinyl-H). – MS (GC/MS, als Methylester, 70 eV): *m/z* (%) = 270 (M⁺, fehlt), 255 (28), 211 (16), 107 (23), 106 (29), 89 (20, Me₂SiOMe⁺), 79 (36), 73 (100, SiMe₃⁺).

C₁₂H₂₀O₄Si (256.4) Ber. C 56.22 H 7.86
Gef. C 56.15 H 7.90

4-Oxo-2-(trimethylsilyl)cyclohexancarbonsäure (25a, b): 2.1 g (10 mmol) 1-(Trimethylsilyl)-3-(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien (**14**)⁹ und 5.0 g (50 mmol) Acryloylchlorid (**5**) wurden in einem verschlossenen Kolben 72 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Man etherte dreimal aus, trocknete mit MgSO₄, entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und reinigte das Rohprodukt durch Flash-Säulentrennung (Methylenchlorid/Methanol 5:1). Man erhielt 1.5 g (70%) eines hellgelben Öls, das sich aus den Isomeren **25a** und **25b** im Verhältnis 1:1 zusammensetzte. – IR (Film): 3600–2500 cm⁻¹ (OH), 2920 (CH), 1710–1680 (C=O), 1240, 850 (SiMe₃). – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.03 (s, 9H, SiMe₃), 1.00–3.25 (Folge von m, 8H, Ring-H). – MS (GC/MS, als Methylester, 70 eV, **25a, b**): *m/z* (%) = 228 (21, M⁺), 213 (28), 172 (30), 169 (25), 89 (53, Me₂SiOMe⁺), 73 (100, SiMe₃⁺).

C₁₀H₁₈O₃Si (214.3) Ber. C 56.04 H 8.46
Gef. C 56.00 H 8.32

endo-3-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.1]heptan-endo-2-carbonsäure (26): Die Lösung von 1.5 g (7.2 mmol) **15** in 60 ml Methanol wurde mit einer Spatelspitze Pd-Katalysator (10% Pd auf A-Kohle) versetzt und bei Raumtemp. hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verblieb **26** als weißer Feststoff. Ausb. 1.5 g (100%), Schmp. 104–105°C. – IR (KBr): 3200–2400 cm⁻¹ (OH), 2960, 2890 (CH), 1690 (C=O), 1245, 870, 840 (SiMe₃). – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 0.06 (s, 9H, SiMe₃), 1.14 (m, 1H, 3-H), 1.3–1.6 (m, 6H, 5,6,7-H), 2.38, 2.62 (m, 2H, 1,4-H), 2.98 (m, 1H, 2-H). – MS (GC/MS, als Methylester, 70 eV): *m/z* (%) = 226 (M⁺, fehlt), 211 (27), 159 (30), 122 (36), 93 (65), 89 (100, Me₂SiOMe⁺), 81 (61), 73 (81, SiMe₃⁺).

C₁₁H₂₀O₂Si (212.4) Ber. C 62.21 H 9.49
Gef. C 62.19 H 9.49

4,5-Dimethyl-2-(trimethylsilyl)cyclohexancarbonsäure (27): 550 mg **16** wurden unter den gleichen Bedingungen wie **15** hydriert. Das

farblose ölige Rohprodukt wurde durch Säulentrennung (Methylenchlorid/Methanol 20:1) gereinigt. Es wurden fünf isomere Säuren **27**, die lediglich massenspektrometrisch charakterisiert wurden, erhalten. Ausb. 230 mg (42%). — MS (GC/MS, als Methylester, 70 eV): m/z (%) = 242 (17, M^+), 227 (92), 185 (10), 159 (19), 138 (22), 95 (37), 89 (100, Me_2SiOMe^+), 73 (97, $SiMe_3^+$).

$C_{11}H_{21}O_2Si$ ($M^+ - CH_3$) Ber. 213.1311 Gef. 213.1321 (MS)

4-Methyl-2-(trimethylsilyl)cyclohexancarbonsäure (**28a**) und 5-Methyl-2-(trimethylsilyl)cyclohexancarbonsäure (**28b**): 490 mg **17a,b** wurden unter den gleichen Bedingungen wie **15** hydriert. Das farblose ölige Produkt wurde durch eine Säulentrennung (Methylenchlorid/Methanol 20:1) gereinigt. Man erhielt 420 mg (86%) **28a** und **28b**. Das Isomerengemisch wurde lediglich massenspektrometrisch charakterisiert. — MS (GC/MS, als Methylester, 70 eV): m/z (%) = 228 (16, M^+), 213 (69), 185 (5), 159 (12), 124 (51), 96 (13), 95 (27), 81 (54), 73 (100, $SiMe_3^+$).

$C_{10}H_{19}O_2Si$ ($M^+ - CH_3$) Ber. 199.1154 Gef. 199.1149 (MS)

3-(Trimethylsilyl)bicyclo[2.2.2]octan-2-carbonsäure (**29**): Die Lösung von 1.1 g (5.0 mmol) **20** in 50 ml Methanol wurde mit einer Spatelspitze Pd-Katalysator (10% Pd auf A-Kohle) versetzt und bei Raumtemp. hydriert. Nachdem die notwendige Menge Wasserstoff aufgenommen war (110 ml), wurde die Hydrierung abgebrochen, der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Man erhielt 1.1 g (100%) **29** als weißen Feststoff. Schmp. 89°C. — IR (KBr): 3600–2400 cm^{-1} (OH), 2960 (CH), 1685 (C=O), 1250, 855, 830 ($SiMe_3$). — 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 0.00 (s, 9H, $SiMe_3$), 1.36 (d, 1H, $CHSiMe_3$), 1.40–1.62 (m, 4H, $-CH_2-$), 1.70, 1.96 (zwei m, 2H, Brückenkopf-H), 2.54 (d, 1H, $CHCO_2H$). — MS (GC/MS, als Methylester, 70 eV): m/z (%) = 240 (22, M^+), 225 (28), 159 (25), 136 (100), 107 (41), 89 (74, Me_2SiOMe^+), 73 (71, $SiMe_3^+$).

$C_{12}H_{22}O_2Si$ (226.4) Ber. C 63.67 H 9.80
Gef. C 63.62 H 9.68

4-Phenyl-2-(trimethylsilyl)cyclohexancarbonsäure (**30a,b**): 1.4 g (5.0 mmol) **21** wurden wie **15** hydriert. Es verblieben 1.4 g (100%) eines viskosen Öls, das nach wenigen Tagen kristallisierte. Gaschromatographisch (als Methylester) konnten zwei Isomere im Verhältnis 2:1 nachgewiesen werden. Schmp. 84°C. — IR (KBr): 3600–2500 cm^{-1} (OH), 3040 (Phenyl-CH), 2960, 2940 (CH), 1700 (C=O), 1610, 1590, 1500 (C=C), 1250, 840 ($SiMe_3$), 760, 705 (CH). — 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = -0.12, 0.00 (zwei s, 9H, $SiMe_3$, **30a,b**), 1.27 (m, 1H, $CHSiMe_3$), 1.64–2.46 (Folge von m, 7H, Ring-H), 2.60, 2.75 (zwei m, 1H, $CH-Ph$, **30a,b**), 7.09 (m, 5H, Ph). — MS (GC/MS, als Methylester, 70 eV, **30a,b**): m/z (%) = 290 (12, M^+), 275 (14), 186 (10), 159 (22), 89 (49, Me_2SiOMe^+), 73 (100, $SiMe_3^+$).

$C_{16}H_{24}O_2Si$ (276.5) Ber. C 69.52 H 8.75
Gef. C 69.42 H 8.84

2-Acetoxy-6-(trimethylsilyl)cyclohexancarbonsäure (**31**): Die Lösung von 2.6 g (10 mmol) **24** in 50 ml *n*-Hexan wurde mit einer Spatelspitze Pd-Katalysator (10% Pd auf A-Kohle) versetzt und bei Raumtemp. hydriert. Man filtrierte den Katalysator ab und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Nach Flash-Säulentrennung (Methylenchlorid/Aceton 5:1) erhielt man 2.2 g (85%) **31** als weißen Feststoff. Schmp. 53–55°C. — IR (KBr): 3600–2400 cm^{-1} (OH), 2940 (CH), 1740–1690 (C=O), 1245, 870, 840 ($SiMe_3$). — 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 0.00 (s, 9H, $SiMe_3$), 1.20 (m, 1H, $CHSiMe_3$), 1.33–1.99 (Folge von m, 6H, Ring-H), 2.05 (s, 3H, $COCH_3$), 2.55 (dd, 1H, $CHCO_2H$), 5.32 (m, 1H, $CHOCOME$). — MS (GC/MS, als Methylester, 70 eV): m/z (%) =

272 (M^+ , fehlt), 257 (39), 213 (34), 109 (24), 108 (91), 81 (100), 73 (78, $SiMe_3^+$), 43 (61).

$C_{12}H_{22}O_4Si$ (258.4) Ber. C 55.78 H 8.58
Gef. C 55.71 H 8.54

5-Oxo-3-(trimethylsilyl)-1,2-cyclohexancarbonsäure (**50**): In einem ausgeheizten Kolben wurden 1.8 g (7.0 mmol) **14** und 0.70 g (7.0 mmol) Maleinsäureanhydrid unter Rühren auf 80°C erwärmt. Nachdem sich das Maleinsäureanhydrid vollständig gelöst hatte, ließ man noch 10 min bei 80°C rühren⁹. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde auf Raumtemp. abgekühlt und mit einer Lösung von 10 ml 2 N HCl in 30 ml THF 10 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung neutralisiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal ausgeethert. Nach Einengen der organischen Phasen im Rotationsverdampfer verblieb ein brauner Feststoff, der in 30 ml 5 N KOH aufgenommen wurde. Man erwärmte auf 70°C, kühlte, nachdem sich alles gelöst hatte, auf Raumtemp. ab und säuerte mit 2 N H_2SO_4 an. Die Disäure **50** fiel als gelber Niederschlag aus. Nach Ausethern, Trocknen mit $MgSO_4$ und Einengen im Rotationsverdampfer erhielt man 1.7 g eines weißen Feststoffs, der aus Wasser umkristallisiert wurde. Man erhielt 1.1 g reines **50**.

Nach Einengen der Mutterlauge wurden weitere 200 mg **50**, das etwa 15% des entsprechenden *cis,trans*-Isomeren enthielt, isoliert. Ausb. 1.3 g (77%), Schmp. 192–194°C. — IR (KBr): 3500–2500 cm^{-1} (OH), 1720, 1690 (C=O), 1240, 840 ($SiMe_3$), 1160 (C–O). — 1H -NMR ($[D_5]Pyridin$, 300 MHz): δ = 0.00 (s, 9H, $SiMe_3$), 1.40 (dt, J = 15 Hz, 3.5 Hz, 1H, $CHSiMe_3$), 2.30 (d, 1H), 2.70 (t, 1H), 2.98 (dd, 1H), 3.24 (dt, 1H), 3.63 (m, 2H). — MS (GC/MS, als Dimethylester, 70 eV): m/z (%) = 286 (6, M^+), 271 (23), 254 (4), 227 (15), 172 (27), 123 (18), 95 (22), 89 (76), 73 (100, $SiMe_3^+$), 68 (100).

$C_{11}H_{18}O_5Si$ (258.4) Ber. C 51.14 H 7.02
Gef. C 51.05 H 6.94

Nicht-Kolbe-Elektrolysen: In einer 50-ml-Kühlmantelzelle löste man 1 mmol (Trimethylsilyl)carbonsäure in 25 ml Acetonitril, neutralisierte mit 5 ml 0.2 N KOH in Ethanol und oxidierte bei Raumtemp. an einer Graphit-Anode. Die Stromdichte betrug 10–20 mA/cm². Nach 3–4 F/mol wurden die Elektrolysen abgebrochen. Es wurde in 50 ml 2 N H_2SO_4 gegossen und dreimal ausgeethert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit H_2SO_4 gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Die Produkte wurden durch Säulentrennung (*n*-Pentan für reine Kohlenwasserstoffe, Methylenchlorid/Aceton 20:1 für **46** und **47a,b**) gereinigt. Die Elektrolyseprodukte wurden durch Vergleich ihrer spektroskopischen Daten mit den Literaturwerten identifiziert.

Anodische Oxidation von **50**: In einer 150-ml-Kühlmantelzelle wurden 400 mg (1.55 mmol) **50** in 80 ml Pyridin und 8 ml 0.3 N KOH gelöst und an einer Graphit-Anode bei 20°C elektrolysiert. Die Stromdichte wurde auf 15 mA/cm² eingeregelt. Die Klemmenspannung stieg im Verlauf der Elektrolyse von 70 auf 240 V an. Bei dieser Spannung wurde 1 ml 0.3 N KOH zugegeben. Dadurch sank die Klemmenspannung auf 120 V ab. Nach 10 F/mol wurde die Elektrolyse abgebrochen. Die tiefbraune Lösung wurde in 200 ml eiskalte 2 N H_2SO_4 gegossen, dann wurde viermal ausgeethert. Die vereinigten Etherextrakte wurden zweimal mit 2 N H_2SO_4 gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Nach Säulentrennung (Methylenchlorid/Essigester 50:1) erhielt man 200 mg (73%) des Ketons **53** als farblose Flüssigkeit. — IR (Film): 3040 cm^{-1} (Vinyl-CH), 2960, 2900 (CH), 1720 (C=O), 1250, 845 ($SiMe_3$). — 1H -NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 0.00 (s, 9H, $SiMe_3$), 2.02 (m, 1H, $CHSiMe_3$), 2.43, 2.60 (zwei dd, 2H,

$\text{CH}_2\text{CHSiMe}_3$, 2.82 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}=\text{O}$), 5.63, 5.84 (zwei m, 2H, Vinyl-H). — MS (GC/MS, 70 eV): m/z (%) = 168 (25, M^+), 167 (7), 153 (6), 75 (40), 73 (100, SiMe_3^+). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein²⁰⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 5683-31-8 / 2: 88946-47-8 / 3: 58207-98-0 / 4: 88946-48-9 / 5: 814-68-6 / 6: 542-92-7 / 7: 513-81-5 / 8: 78-79-5 / 9: 592-57-4 / 10: 2288-18-8 / 11: 2622-21-1 / 12: 278-06-8 / 13: 35694-20-3 / 14: 80400-53-9 / 15: 88946-53-6 / 16: 88946-56-9 / 17a: 88946-54-7 / 17b: 88946-55-8 / 18a: 88946-49-0 / 18b: 88946-50-3 / 19a: 88946-51-4 / 19b: 88946-52-5 / 20a: 88946-58-1 / 20b: 89015-36-1 / 21: 113475-42-6 / 22: 113475-43-7 / 23: 113489-33-1 / 24: 113475-44-8 / 25a: 113475-45-9 / 25b: 113475-51-7 / 26: 113425-46-0 / 27: 88946-61-6 / 28a: 88946-60-5 / 28b: 88946-65-0 / 29: 113475-57-1 / 30a: 113475-48-2 / 30b: 113475-52-8 / 31: 113475-49-3 / 32: 99-04-7 / 33: 99-94-5 / 34: 619-04-5 / 35: 498-66-8 / 36: 121-46-0 / 37: 591-47-9 / 38: 4313-57-9 / 39a: 3685-00-5 / 39b: 3685-01-6 / 40: 500-23-2 / 41: 931-64-6 / 42: 62690-61-3 / 43: 92-52-4 / 44: 4994-16-5 / 45: 15564-44-0 / 46: 14447-34-8 / 47a: 4096-34-8 / 47b: 930-68-7 / 48: 16205-87-1 / 50: 113475-50-6 / 52: 37051-56-2 / 53: 56917-70-5 / 3-(Trimethylsilyl)-2-propen-1-ol: 5272-36-6 / trans-3-(Trimethylsilyl)-2-propen-1-ol: 59376-64-6 / Toluol: 108-88-3 / Tetralin: 119-64-2 / Maleinsäureanhydrid: 108-31-6

- ¹⁾ a) Elektroorganische Synthese, 40. Mitteilung. — 39. Mitteilung: L. Becking, H. J. Schäfer, *Tetrahedron Lett.*, eingereicht. — ^{1b)} Vorläufige Mitteilung: H. J. Schäfer, D. Hermeling, *Angew. Chem.* **96** (1984) 238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 233.
- ²⁾ ^{2a)} P. Radlick, R. Klem, S. Spurlock, J. J. Sims, E. E. van Tamelen, T. Whitesides, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5117. — ^{2b)} H. H. Westberg, H. J. Dauben jr., *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5123. — ^{2c)} J. H. P. Utley in N. L. Weinberg, *Technique of Electroorganic Synthesis*, Part I, S. 873, Wiley, New York 1974.
- ³⁾ E. Colvin, Silicon in *Organic Synthesis*, S. 15, Butterworths, London 1981.
- ⁴⁾ T. Shono, H. Ohmizu, N. Kise, *Chem. Lett.* **1980**, 1517.
- ⁵⁾ M. J. Carter, I. Fleming, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 2415.
- ⁶⁾ ^{6a)} R. F. Cunico, H. M. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 7613. — ^{6b)} V. F. Mironov, A. D. Petrov, N. G. Maksimova, *Izv. Akad.*

- Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1960**, 2059 [*Chem. Abstr.* **55** (1961) 14297a].
- ⁷⁾ H. Wollweber, *Diels-Alder-Reaktion*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972.
- ⁸⁾ H. Hogeveen, G. Maccagnani, F. Montanari, F. Taddei, *J. Chem. Soc.* **1964**, 682.
- ⁹⁾ N. Kamezawa, K. Sakashita, K. Hayamizu, *Org. Magn. Reson.* **1** (1969) 405.
- ¹⁰⁾ E. W. C. Wong, C. C. Lee, *Can. J. Chem.* **42** (1964) 1264.
- ¹¹⁾ J. C. Davis, T. V. van Aucken, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 3900.
- ¹²⁾ Y. A. Titov, *Russ. Chem. Rev.* **31** (1962) 267.
- ¹³⁾ I. Fleming, A. Percival, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 681; **1978**, 178.
- ¹⁴⁾ ^{14a)} O. de Lucchi, V. Lucchini, L. Pasquato, G. Modena, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 596. — ^{14b)} O. de Lucchi, G. Modena, *Phosphorus Sulfur* **14** (1983) 229.
- ¹⁵⁾ H. Takaya, M. Yamakawa, R. Noyori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** (1982) 852.
- ¹⁶⁾ S. Torii, *Electroorganic Synthesis*, Part I: Oxidations, S. 51, Verlag Chemie, Weinheim 1985.
- ¹⁷⁾ L. Ebersson, J. H. P. Utley in *Organic Electrochemistry* (M. M. Baizer, Ed.), Second Edition, S. 435, Marcel Dekker Inc., New York 1983.
- ¹⁸⁾ S. D. Ross, M. Finkelstein, E. J. Rudd in *Organic Chemistry*, Vol. 32, S. 134, Academic Press, New York 1975.
- ¹⁹⁾ F. Beck, *Elektroorganische Chemie*, S. 201, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- ²⁰⁾ ^{20a)} M. Laguerre, J. Dunogues, N. Duffaut, R. Calas, *J. Organomet. Chem.* **120** (1976) 319. — ^{20b)} M. Laguerre, J. Dunogues, R. Calas, N. Duffaut, *J. Organomet. Chem.* **93** (1975) C 17.
- ²¹⁾ ^{21a)} L. A. Paquette, R. V. Williams, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 4643. — ^{21b)} R. V. C. Carr, R. V. Williams, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 4976.
- ²²⁾ O. de Lucchi, L. Pasquato, *Gazz. Chim. Ital.* **114** (1984) 349.
- ²³⁾ R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Org. React.* **19** (1972) 279.
- ²⁴⁾ Lit. ¹⁶⁾, S. 62.
- ²⁵⁾ V. Wolf, *Chem. Ber.* **86** (1953) 735.
- ²⁶⁾ Monsanto Chemical Co (G. E. Bennett, W. W. Lee, Inv.), US Pat. Nr. 2.887.371 [*Chem. Abstr.* **53** (1959) 19883f].
- ²⁷⁾ ^{27a)} G. Stork, M. E. Jung, E. Colvin, Y. Noel, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 3684. — ^{27b)} I. Kuwajima, T. Tanaka, K. Atsumi, *Chem. Lett.* **1979**, 779.
- ²⁸⁾ ^{28a)} S. E. Denmark, T. K. Jones, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 4595. — ^{28b)} P. C. Bulman-Page, S. V. Ley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 1847.
- ²⁹⁾ R. F. Cunico, F. J. Clayton, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 1480.

[352/87]