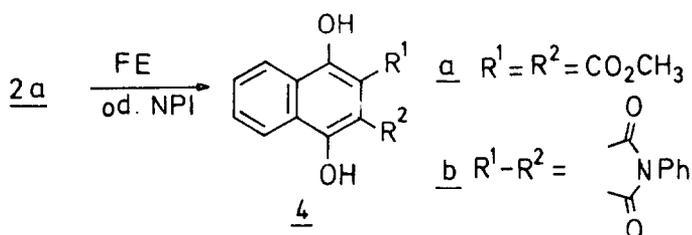


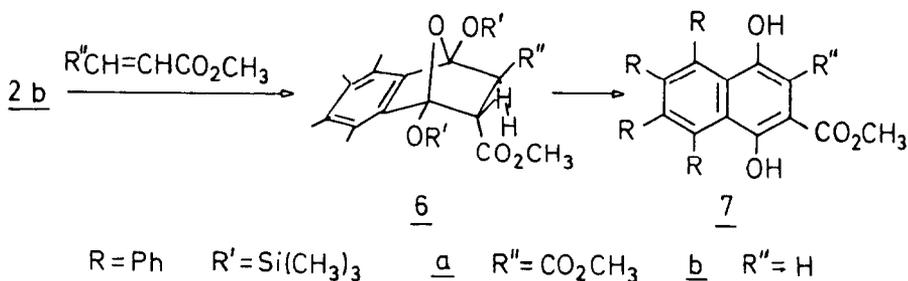


Gibt man 1a zu einer Suspension aus Zinkchlorid, Triethylamin, Trimethylsilylchlorid und Acetonitril, so tritt eine Gelbfärbung auf, die bei  $-20^{\circ}\text{C}$  längere Zeit erhalten bleibt, bei Raumtemperatur jedoch rasch wieder verschwindet. Die Aufarbeitung ergibt das Hydroxyphthalid 3a (72%;  $IR(KBr)$ : 3320 (OH),  $1740\text{ cm}^{-1}$  (C=O)).



Stellt man 2a in Gegenwart von Fumarsäuredimethylester (FE) bzw. N-Phenylmaleinimid (NPI) dar, so erhält man neben 3a als Hauptprodukt auch Cycloaddukte, die bei der Aufarbeitung in die Naphthalinderivate 4a bzw. 4b übergehen (4a: 10% Reinausbeute; *Schmp.*  $114-115^{\circ}\text{C}$ ; 4b: 10%; *Schmp.*  $264-265^{\circ}\text{C}$ ). Höhere Ausbeuten an Cycloaddukt konnten nicht erreicht werden. Unter  $0^{\circ}\text{C}$  ist die Reaktion mit Dienophilen zu langsam, bei höheren Temperaturen überwiegt die Protonierung durch das während der Darstellung von 2a entstehende Ammoniumsalz.

Das Tetraphenylderivat 2b erwies sich als stabiler. Die gelbe Farbe der Reaktionsmischung, die auf die Bildung von 2b hinweist, bleibt auch bei Raumtemperatur längere Zeit bestehen und verschwindet erst nach Zugabe von Dienophilen.



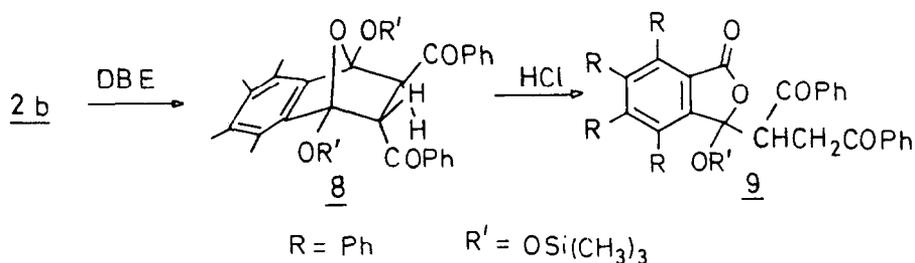
Das Primäraddukt 6a, erhalten aus 2b und Fumarsäuredimethylester (21 % Reinausbeute; Schmp. 210-211°C), zeigt im NMR-Spektrum ( $d_8$ -Toluol) neben den Phenylprotonen je zwei Signale für die Silyl- (-0.06, 0.33 ppm) und Estergruppen (3.17, 3.45 ppm) und ein Singulett bei 4.03 ppm (2H), das nach Zugabe von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  in ein AB-System ( $J = 5.4$  Hz) aufspaltet.

Das Acrylsäuremethylester-Addukt 6b (10 % Reinausbeute; Schmp. 187-188°C) zeigt im NMR-Spektrum für die aliphatischen Protonen ein ABX-Teilspektrum, das im 250-MHz-Spektrum nach 1. Ordnung ausgewertet werden kann ( $H^a$ : 2.36,  $H^b$ : 2.50,  $H^c$ : 3.22 ppm;  $J_{AB} = J_{gem} = 11.6$ ,  $J_{AX} = J_{cis} = 10.4$ ,  $J_{BX} = J_{trans} = 4.8$  Hz). Die endo-ständige Estergruppe erscheint bei 3.50 ppm<sup>8</sup>. Es finden sich keine Hinweise für ein exo-Addukt.

Mit Kaliumfluorid in Methanol erhält man die Naphthalinderivate 7 (7a: 93%, Schmp. 253-258°C, Zers.; 7b: 76%, Schmp. 258-262°C, Zers.).

Ohne Zugabe eines Dienophils wird 2b ebenfalls protoniert und man isoliert 4,5,6,7-Tetraphenyl-1-trimethylsiloxy-phthalid (73%, Schmp. 201-203°C; IR(KBr): 1780  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), das mit Kaliumfluorid in Methanol in das Hydroxyphthalid 3b (54%; Schmp. 272-273°C; IR(KBr): 3450 (OH), 1770  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) überführt werden kann.

Die Reaktion von 2b mit E-Dibenzoyl-ethen führt zu 8 (60%; Schmp. 233-234°C), dessen NMR-Spektrum neben den Signalen der Siloxygruppen (-0.26 und 0.20 ppm) und der aromatischen Protonen (6.55-8.28 ppm) ein AB-Spektrum (4.83 und 5.30 ppm,  $J = 4.4$  Hz =  $J_{trans}$ ) für die tertiären Protonen zeigt.



Verdünnte Salzsäure überführt 8 unter Ringöffnung und Abspaltung einer Silylgruppe in 9 (77%; *Schmp.* 204-206°C), dessen NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz) ein AMX-Teilspektrum für die drei aliphatischen Protonen aufweist ( $H^a$ : 2.62 ppm, dd;  $H^m$ : 4.06 ppm, dd;  $H^x$ : 4.75 ppm, dd;  $J_{am} = 17.7$ ,  $J_{ax} = 2.5$ ,  $J_{mx} = 10.7$  Hz). Die Carbonyl-Kohlenstoffatome erscheinen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 8 und 9 bei 190-200 ppm (*Benzoylteile*). Bei 9 tritt zusätzlich ein Singulett bei 165.5 ppm auf, das dem C-Atom der Lactongruppe zugeordnet werden kann.

MICHAEL-Addukte analog zu 9 fanden wir bereits bei der Umsetzung von 1,3-Bis-(trimethylsiloxy)-isoindolen mit Dibenzoylethen. Bei diesen Reaktionen konnte jedoch kein Cycloaddukt als Vorstufe gefaßt werden<sup>3</sup>.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für eine finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

- (1) L. Contreras, C.E. Slemon, D.B. MacLean, *Tetrahedron Lett.* (1978) 4237.
- (2) M.A. Makhlof, B. Rickborn, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2734.
- (3) M.J.S. Dewar, A.J. Harget, N. Trinajstić, S.D. Worley, *Tetrahedron* 26 (1970) 4505.
- (4) M.H. Palmer, S.M.F. Kennedy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1976) 81.
- (5) T. Troll, G.W. Ollmann, *Tetrahedron Lett* (1981) 3497.
- (6) T. Troll, G.W. Ollmann, *Electrochim. Acta* (1984) im Druck.
- (7) P. Brownbridge, T.-H. Chan, *Tetrahedron Lett.* (1980) 3423.
- (8) D. Wege, *Tetrahedron Lett.* (1971) 2337.

(Received in Germany 12 April 1984)