

Benzylquecksilberjodid

Zu 62.0 g (0.167 mol) Benzylquecksilberbromid^[1,1], in 200 ml Tetrahydrofuran (dest. über CaH_2) bei 40°C gelöst, gibt man eine Lösung von 27.6 g (0.184 mol) Natriumjodid puriss. in 100 ml wasserfreiem Methanol. Unter leichter Gelbfärbung bildet sich ein weißer Niederschlag. Das Gemisch wird bei 30°C Wasserbadtemperatur am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit 400 ml Benzol (dest. über Na) warm aufgenommen. Nach Abtrennen des ungelösten Natriumbromids (17.0 g) wird das Filtrat auf 200–300 ml eingeengt. Beim Erkalten scheiden sich aus der übersättigten Lösung blaßgelbe bis orange Kristalle aus. Rohausbeute 62.0 g (89%). $\text{Fp} = 114\text{--}115^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.32$ (s, 2H; keine Satellitensignale), 7.2 (s, 5H).

Benzylmercurio-jod-methan

Zu 4.19 g (0.01 mol) Benzylquecksilberjodid in 30 ml Tetrahydrofuran (dest. über KOH und LiAlH_4), abgekühlt auf 0–5°C, wird langsam eine kalte Lösung (ca. –10°C) von frisch destilliertem Diazomethan in Äther^[1,2] gegeben, bis die N_2 -Entwicklung aufhört. Nach 5 min entfernt man am Rotationsverdampfer das überschüssige Diazomethan und das Lösungsmittel. Nach dem Trocknen (18 Std. bei Raumtemperatur/0.3 Torr) verbleiben 4.33 g (Ausbeute 100%) eines klaren, farblosen Öls.

Cyclopropanderivate

Äquimolare Mengen des flüssigen Carbenoids (1a) und eines der Olefine (2a)–(2e) werden homogen gemischt und unter Stickstoff erwärmt. Das Fortschreiten der Reaktion kann an der Menge Benzylquecksilberjodid ermessen werden, welches sich beim Abkühlen auf Raumtemperatur kristallin ausscheidet; bei vollständigem Umsatz ist das abgekühlte Reaktionsgemisch meist fest.

Leichtflüchtige Cyclopropane wie 1-Methoxybicyclo-[3.1.0]hexan (4a), Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (4b) und Bicyclo[4.1.0]heptan (4d) können daraus direkt durch Destillation bei 0.1 Torr erhalten werden. Gegen Ende der Destillation wird das Reaktionsgemisch so weit erwärmt (ca. 90°C), daß das Benzylquecksilberjodid schmilzt und weiteres, eingeschlossenes Produkt freigibt. Der Rückstand besteht aus nur leicht verunreinigtem Benzylquecksilberjodid (3a), welches nach Umkristallisieren aus Benzol wieder verwendet werden kann.

Im Falle schwerflüchtiger Cyclopropane wie Tricyclo-[4.4.1.0^{1,6}]3,8-undecadien (4c) und *trans*-1,2-Diphenylcyclopropan (4e) wird das Reaktionsgemisch mit warmem Hexan eluiert, wobei das Benzylquecksilberjodid als schwerlöslicher Anteil abgetrennt werden kann. Die Produkte lassen sich durch Destillation oder Chromatographie reinigen.

Eingegangen am 5. Oktober 1971 [Z 547b]

[1] Literaturübersicht (bis 1968) siehe W. Kirmse: Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge. Verlag Chemie, Weinheim 1969.

[2] H. E. Simmons u. R. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5323 (1958); 81, 4256 (1959).

[3] J. Furukawa, N. Kawabata u. J. Nishimura, Tetrahedron Lett. 1966, 3353; 1968, 3495; Tetrahedron 24, 53 (1968). Neben Publikationen der genannten Autoren mit weiteren Mitarbeitern erschien zuletzt J. Nishimura, J. Furukawa, N. Kawabata u. M. Kitayama, Tetrahedron 27, 1799 (1971).

[4] G. Wittig u. K. Schwarzenbach, Angew. Chem. 71, 652 (1959); Liebigs Ann. Chem. 650, 1 (1961); G. Wittig u. F. Wingler, ibid. 656, 18 (1962); Chem. Ber. 97, 2139, 2146 (1964); G. Wittig u. M. Jautelat, Liebigs Ann. Chem. 702, 24 (1967).

[5] E. Müller, H. Kessler u. B. Zeeh, Fortschr. Chem. Forsch. 7, 128 (1966).

[6] Vgl. die Arbeiten von D. Seyerth et al. über Halogenmethyl-Metall-Verbindungen; 45. Mitteilung: D. Seyerth u. D. C. Mueller, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3714 (1971).

[7] D. Seyerth, M. A. Eistert u. L. J. Todd, J. Amer. Chem. Soc. 86, 121 (1964); D. Seyerth, R. M. Turkel, M. A. Eistert u. L. J. Todd, ibid. 91, 5027 (1969).

[8] Die Wahl der 1-Benzylmercurio-1-jod-alkane als Organoquecksilber-Carbenoide (1) zur Synthese von Cyclopropanderivaten beruht auf Studien der Reaktion von Organoquecksilberkomplexen mit Diazoalkanen, vgl. R. Scheffold, U. Michel u. J. Lölicher, V. Int. Conf. Organometal. Chem., Moskau, Abstr. I, 521 (1971).

[9] Die Reaktion von Organoquecksilberchlorid (RHgCl ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$)) mit Diazomethan unter Bildung von $\text{RHg}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ wurde bereits 1932 beschrieben, vgl. L. Hellerman u. M. D. Newman, J. Amer. Chem. Soc. 54, 2859 (1932).

[10] Das Intensitätsverhältnis der Satellitensignale zum Hauptsignal ist 8:84:8, entsprechend der natürlichen Konzentration von $^{199}\text{Hg} = 16.86\%$; vgl. auch R. Scheffold, Helv. Chim. Acta 50, 1419 (1967); 52, 56 (1969).

[11] Benzylquecksilberbromid ($\text{Fp} = 117\text{--}118^\circ\text{C}$) würde auf übliche Weise durch Umsetzung des Grignard-Reagens (aus Benzylbromid und Magnesium in Äther) mit Quecksilberbromid dargestellt; vgl. L. G. Makarowa u. A. N. Nesmejanow: Methods of Elemento-Organic Chemistry. Bd. 4, North Holland Publ., Amsterdam 1967, S. 16ff.

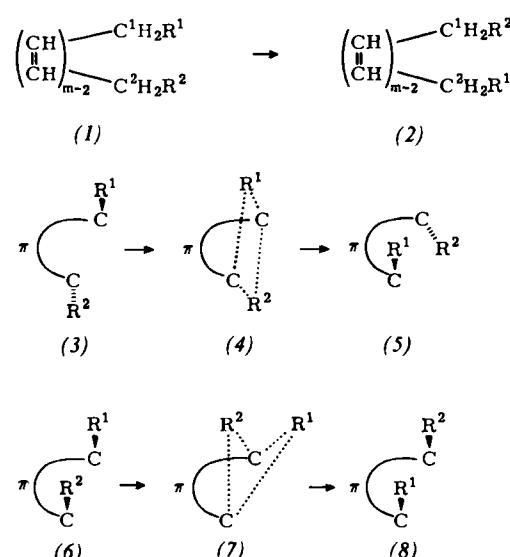
[12] Diazomethan wurde auf übliche Weise durch Umsetzung von Nitrosomethylharnstoff mit 50-proz. KOH in Wasser-Äther hergestellt.

Dyotrope Umlagerungen, eine neue Klasse orbitalsymmetrie-gesteuerter Reaktionen. Typ I

Von Manfred T. Reetz^[*]

Als dyotrope^[1,1] Reaktion läßt sich ein nicht-katalysierter Prozeß definieren, in dem zwei σ -Bindungen gleichzeitig intramolekular wandern. Reaktionen, in denen die beiden σ -Bindungen ihre Stellungen miteinander vertauschen, werden als Typ I bezeichnet. Beim Typ II erfolgt kein direkter Tausch^[2].

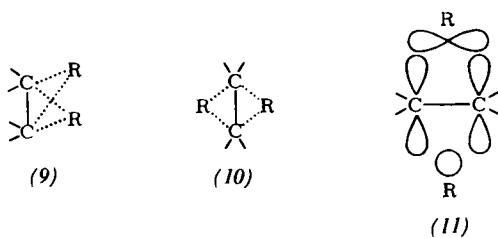
Eine dyotrope Reaktion an einem konjugierten Polyen mit $m-2$ ($m=2,3,4$) Doppelbindungen, (1) → (2), gehört der Ordnung [m,m] an^[3] und kann von zwei Konformationen ausgehen, *anti* (3) und *syn* (6).



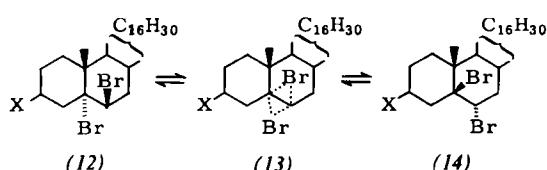
[*] Dr. M. T. Reetz
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

Bleiben beide Substituenten während der Umlagerung auf ihrer Ausgangsseite des π -Systems (*supra, supra*), kommen entsprechend zwei Übergangszustände in Frage, *anti* (4) bzw. *syn* (7). Zwangsläufig führt die *anti*-Umlagerung zur Inversion der Konfiguration beider *stationären* Endatome, während bei der *syn*-Reaktion zweimal Retention resultiert. Vier weitere, hier nicht aufgezeigte Übergangszustände sind denkbar: *anti(supra, antara)*, *anti(antara, antara)*, *syn(supra, antara)*, *syn(antara, antara)*.

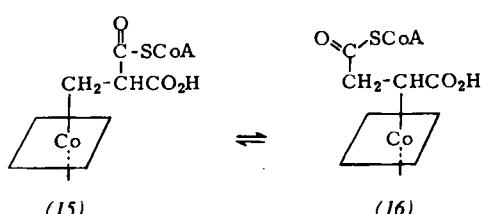
Die prinzipiellen Aspekte dieses Reaktionstyps seien am Beispiel von Umlagerungen der Ordnung [2,2] erläutert, bei denen beide Reste *suprafacial* wandern. Bei Retention der Konfiguration an den *wandernden* Gruppen führt die Anwendung der formalen Orbitalsymmetrie-Regeln^[4] zu folgender Voraussage: Die *syn*- (9) und die sterisch günstigere *anti*-Wanderung (10) sind $[\sigma_2s + \sigma_2s]$ -Vorgänge und daher thermisch verboten. Besitzt eine der Gruppen R ein zugängliches p-Orbital, so kann R unter Inversion wandern (11), wodurch die Reaktion als $[\sigma_2s + \sigma_2p]$ -Prozeß thermisch erlaubt wäre^[5].



Einige Reaktionen, bei denen zwei σ -Bindungen vertauscht werden, sind bereits beschrieben worden^[6], allerdings fehlen meist stereochemische Untersuchungen. Möglicherweise handelt es sich bei der seit langem bekannten Mutation von Dibromcholestan (12) \rightleftharpoons (14)^[7] um eine dyotrope [2,2]-Umlagerung, bei der ein Bromatom gemäß (11) ein p-Orbital verwendet. In einer mechanistischen Studie zeigten Grob und Winstein^[8], daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch Zugabe von Radikal-Initiatoren oder -Inhibitoren beeinflußt wird, und daß in nichtionisierenden Lösungsmitteln (z. B. Heptan) ein viergliedriger Übergangszustand (13) die stereochemischen und kinetischen Daten am besten erklärt.

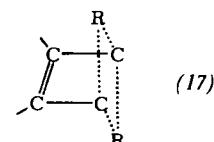


Ein ähnlicher Austausch von Substituenten wird bei einigen durch Coenzym B₁₂ bedingten Isomerisierungen postuliert^[9]. So entspricht das Gleichgewicht (15) \rightleftharpoons (16) bei der Isomerisierung von Methylmalonyl-CoA zu Succinyl-CoA



formal einer dyotropen [2,2]-Umlagerung unter Beteiligung der COSCoA-Gruppe und des kobalthaltigen Restes. Dabei wird vermutet^[9], daß die COSCoA-Gruppe intramolekular wandert und sich der kobalthaltige Rest auf der abgebildeten Stufe nicht vom Substrat ablöst. Im Falle einer dyotropen Umlagerung würde dies notwendigerweise eine Beteiligung von d-Orbitalen des Kobalts erfordern.

Bei dyotropen Reaktionen höherer Ordnung sind die beiden stationären Endatome durch ein oder mehrere π -Systeme verbunden, z. B. bei einer [4,4]-Umwandlung. Im Übergangszustand (17) liegt dabei eine viergliedrige, cyclische Anordnung der reagierenden Orbitale vor, in der die zusätzliche Doppelbindung nicht direkt am Reaktionsgeschehen beteiligt ist. Dieses und jedes weitere π -System kann nur als Störung betrachtet werden. In erster Näherung dürften sich Umlagerungen der Ordnung [m,m] wie solche der Ordnung [2,2] verhalten. Ob ein π -System die viergliedrige Anordnung der Orbitale zu stabilisieren vermag, hängt von seiner Orbitalsymmetrie ab und kann jeweils mit der Frontorbital-Methode^[4] analysiert werden^[10, 11].



Drei weitere Punkte sind bemerkenswert.

1. Die Auswahlregeln kehren sich für photochemische Reaktionen um.
2. Die Anwendung der Dewar-Zimmerman-Methode^[4] führt zu den gleichen Ergebnissen^[10].
3. Da zwei σ -Bindungen gleichzeitig gelöst werden, könnte die Aktivierungsenergie von dyotropen Reaktionen hoch sein. Im Einzelfall sind daher andere Reaktionswege möglicherweise günstiger.

Eingegangen am 27. Dezember 1971 [Z 548a]

[1] Griechisch *dyo* = zwei.

[2] Typ II siehe M. T. Reetz, Angew. Chem. 84, 163 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 2 (1972).

[3] Die Ordnungsbezeichnung entspricht der der sigmatropen Reaktionen^[4].

[4] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969); siehe auch K. Fukui, Accounts Chem. Res. 4, 57 (1971); H. E. Zimmerman, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1563, 1566 (1966); M. J. S. Dewar, Tetrahedron, Suppl. 8, 75 (1966).

[5] Wenn eine (oder beide) der wandernden Gruppen aus einem π -System besteht, kann auch dieses π -System direkt in die Umlagerung einbezogen werden. So kann z.B. ein Allylrest unter Allylumkehr wie bei einer Cope-Umlagerung wandern.

[6] Siehe z. B. U. Wannagat, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1, 13 (1965); C. A. Grob, H. P. Fischer, W. Raudenbusch u. J. Zergenyi, Helv. Chim. Acta 47, 1003 (1964); D. B. Denney, J. Amer. Chem. Soc. 77, 1706 (1955); D. B. Denney u. B. Goldstein, ibid. 79, 4948 (1957); F. T. Smith, J. Chem. Phys. 29, 235 (1958).

[7] J. Mauthner, Monatsh. Chem. 27, 421 (1906).

[8] C. A. Grob u. S. Winstein, Helv. Chim. Acta 99, 782 (1952).

[9] W. W. Miller u. J. H. Richards, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1498 (1969); dort weitere Lit.

[10] M. T. Reetz, unveröffentlicht.

[11] Roald Hoffmann, Cornell University, beschreibt ein ähnliches Phänomen in einer Studie über die Stabilisierung von überbrückten Strukturen des Äthans. Ich danke Prof. Hoffmann für Diskussionen und Übersendung seines Manuskriptes vor der Veröffentlichung in Helv. Chim. Acta.