

RUDOLF CRIGEE, PETER DIMROTH und ROLAND SCHEMPF

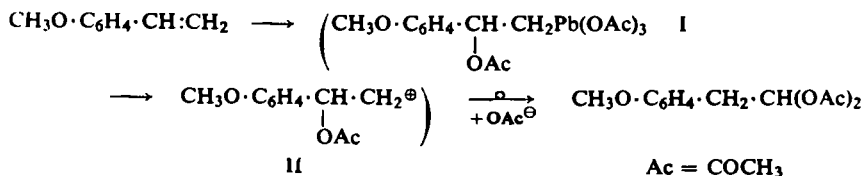
REAKTION QUECKSILBERORGANISCHER VERBINDUNGEN MIT BLEITETRAACETAT

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

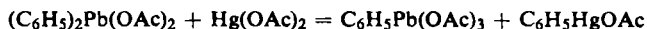
(Eingegangen am 3. April 1957)

Während aromatische Quecksilberverbindungen mit Bleitetraacetat in Arylbleitriacetate übergeführt werden, zerfallen die entsprechenden aliphatischen Bleiverbindungen nach einem ionischen Mechanismus in Blei(II)-acetat und Alkylacetat. Bei diesen Umsetzungen reagiert das $\text{Pb}(\text{OAc})_3^\oplus$ -Kation als elektrophiles Reagens.

Wie vor kurzem¹⁾ gezeigt wurde, reagiert Bleitetraacetat mit *p*-Methoxy-styrol in folgender Weise:



Die als Zwischenprodukt angenommene Bleiverbindung I müßte, da sie nicht isolierbar ist, sehr unbeständig sein und unter Bildung von $\text{Pb}(\text{OAc})_3^\ominus$ -Anion und des Kations II zerfallen. Dem schien die Isolierung des durchaus beständigen Phenylbleitriacetats $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Pb}(\text{OAc})_3$ durch J. M. PANOW und K. A. KOTSCHESKOW²⁾ zu widersprechen. Die russischen Autoren erhielten diese Verbindung bei folgender Reaktion:



Zur Klärung der Verhältnisse oxydierten wir eine Reihe von organischen Quecksilberverbindungen mit Bleitetraacetat. Im Falle von Diphenylquecksilber nahm die Reaktion folgenden Verlauf³⁾:



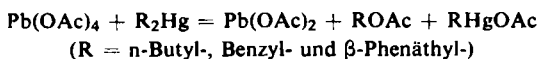
Die Umsetzung vollzieht sich bei Raumtemperatur in Benzollösung in wenigen Stunden; die in 81 % Ausbeute erhaltene Bleiverbindung ist mit dem Präparat der russischen Forscher identisch. In gleicher Weise wurde auch aus Bis-*p*-methoxyphenyl-quecksilber *p*-Methoxy-phenyl-bleitriacetat erhalten.

¹⁾ R. CRIGEE, P. DIMROTH, K. NOLL, R. SIMON und C. WEIS, Chem. Ber. 90, 1070 [1957].

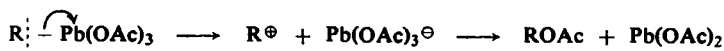
²⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR 85, 1037 [1952]; C. 1953, 1798.

³⁾ M.-M. NAD' und K. A. KOCHESKOV, J. allg. Chem. (russ.) 12, 409 [1942]; C. A. 37, 3068 [1943], hatten schon Bleitetraacetat auf zwei Moll. Diphenylquecksilber einwirken lassen und dabei Diphenylbleidiacetat erhalten.

Beim Versuch der Übertragung der Reaktion auf *aliphatische* Quecksilberverbindungen wurden dagegen in keinem Fall Alkylbleitriacetate gefunden. Vielmehr waren die einzigen Produkte (neben Alkylquecksilberacetat) Bleidiacetat und Alkylacetat:

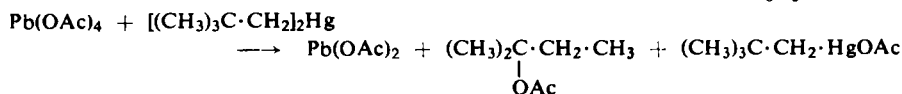
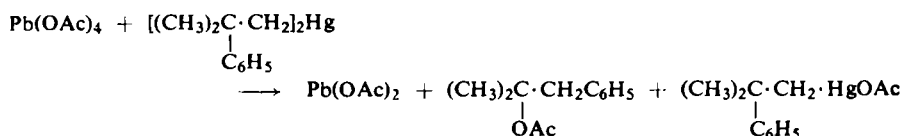


Es ist anzunehmen, daß in allen Fällen die Bleiverbindungen $\text{R}-\text{Pb(OAc)}_3$ Zwischenprodukte sind. Ihren Zerfall in die gefundenen Endprodukte deuten wir mit einer Heterolyse der $\text{R}-\text{Pb}$ -Bindung, verursacht durch die große Elektronenaffinität des Bleis:



Es wäre danach auch die Stabilität der *Aryl*-bleiverbindungen verständlich, da das Phenylkation sich allgemein äußerst ungern bildet. Eine Parallele dazu besteht in der Unbeständigkeit der Alkyl- gegenüber der Stabilität der Aryl-jodoniumsalze.

Um den Zerfallsmechanismus auch experimentell zu stützen, haben wir noch Dineophyl*- und Dineopentyl-quecksilber mit Bleitetraacetat behandelt. In diesen Fällen müßten sich die beim Zerfall auftretenden Carbeniumionen umlagern. Tatsächlich erhält man bei diesen Reaktionen nicht Neophyl- oder Neopentylacetat, sondern die Acetate vom Benzyl-dimethyl-carbinol bzw. dem tert. Amylalkohol:



Daneben findet man die entsprechenden Olefine, nämlich β,β -Dimethyl-styrol bzw. Trimethyläthylen.

Die Bildung der Verbindungen $\text{R}-\text{Pb(OAc)}_3$ aus R_2Hg und Bleitetraacetat kann als elektrophile oder als nucleophile Substitution an R gedeutet werden. Im ersten Fall (A) würde ein Pb(OAc)_3^\ominus -Kation, im zweiten (B) Pb(OAc)_3^\oplus an den organischen Rest treten, während die OAc-Gruppe als Anion bzw. als Kation⁴⁾ an das Quecksilber gebunden würde:



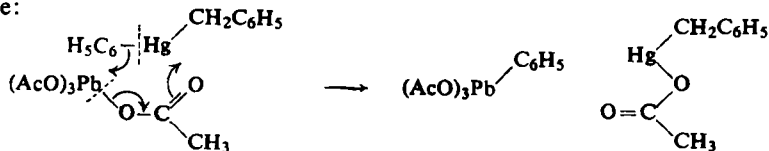
Eine Entscheidung ist durch den Reaktionsverlauf bei Phenylbenzyl-quecksilber möglich. Hier sollte sich Pb(OAc)_3^\ominus mit dem „negativeren“ Phenyl⁵⁾, Pb(OAc)_3^\oplus

* Neophyl = $(\text{CH}_3)_2\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}-\text{CH}_2-$

4) W. A. MOSHER und C. L. KEHR, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3172 [1953].

5) M. S. KHARASCH und A. L. FLENNER, J. Amer. chem. Soc. **54**, 674 [1932].

mit dem „positiveren“ Benzyl verbinden. Nach A sollte also *Phenylbleitriacetat* und *Benzylquecksilberacetat*, nach B *Benzylbleitriacetat* (und daraus spontan *Benzylacetat* und *Blei(II)-acetat*) und *Phenylacetat* entstehen. Gefunden wurde mit 87% Ausbeute das nach A zu erwartende *Phenylbleitriacetat*. *Bleitetraacetat* wirkt also hier als elektrophiles Reagens, wobei die gesamte Reaktion folgendermaßen verlaufen dürfte:



Die Geschwindigkeit, mit der quecksilberorganische Verbindungen mit *Bleitetraacetat* reagieren, ist stark von ihrer Konstitution abhängig. Obwohl keine exakten Messungen durchgeführt wurden, ergibt sich qualitativ folgende Reihenfolge der Radikale mit von links nach rechts abnehmender Geschwindigkeit:



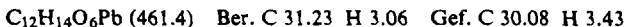
Das ist aber grundsätzlich die gleiche Reihenfolge, die S. WINSTEIN und T. G. TRAYLOR⁶⁾ bei der Spaltung der Quecksilberverbindungen durch Essigsäure fanden. Diese Tatsache spricht auch für einen ähnlichen Mechanismus der beiden Reaktionen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Phenylbleitriacetat

1. Aus *Diphenylquecksilber*: 11.2 g *Diphenylquecksilber*⁷⁾ wurden in 200 ccm absol. Benzol mit 14.2 g *Bleitetraacetat* geschüttelt. Wenige Minuten, nachdem sich die Hauptmenge gelöst hatte, begann eine Kristallabscheidung. Man ließ unter gelegentlichem Umschütteln noch 3 Tage reagieren und saugte dann ab: 8.0 g (75% d. Th.) *Phenylquecksilberacetat*. Schmp. (aus Alkohol) 148–149°. Keine Depression mit einem Vergleichspräparat⁸⁾.

Das braune Filtrat wurde i. Vak. auf etwa 80 ccm eingengt und zur Abscheidung des restlichen *Phenylquecksilbersalzes* tropfenweise mit 1 n HCl i. Methanol versetzt, solange sich ein Niederschlag bildete. Nun filtrierte man das *Phenylquecksilberchlorid* ab und dampfte das Filtrat i. Vak. zur Trockne: 11.8 g (81.5%) rohes *Phenylbleitriacetat*. Zur Reinigung löste man in 50 ccm absol. Chloroform, kochte mit Tierkohle auf, filtrierte von geringen Mengen beim Erkalten ausgeschiedenem *Phenylquecksilberchlorid* ab und versetzte mit Petroläther bis zur beginnenden Kristallisation. Voluminöse Drusen vom Schmp. 103–105°. Keine Depression mit einem authent. Präparat²⁾.



2. Aus *Phenyl-benzyl-quecksilber*: 14.7 g *Phenyl-benzyl-quecksilber*⁹⁾ wurden in 500 ccm absol. Benzol mit 18.0 g *Bleitetraacetat* mehrere Stunden geschüttelt. Am anderen Tage wurde die Lösung i. Vak. eingengt. Dabei schieden sich 10.2 g (73%) *Benzylquecksilberacetat* vom Schmp. 125–126° (aus Äthanol) ab¹⁰⁾. Der Rest wurde mit methanol. Salzsäure

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **77**, 3747 [1955].

⁷⁾ Org. Syntheses, Sammelband 1, deutsche Übersetzung, S. 222.

⁸⁾ J. L. MAYNARD, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1510 [1924].

⁹⁾ S. HILPERT und G. GRÜTTNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 910 [1915].

¹⁰⁾ P. WOLFF, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 64 [1913].

als Benzylquecksilberchlorid gefällt. Das Filtrat lieferte nach dem Verdampfen des Lösungsmittels 16.1 g (87.3%) rohes *Phenylbleitriacetat*. Schmp. (aus Chloroform-Petroläther) 103–105°, keine Depression mit dem nach 1. hergestellten Produkt.

Diphenylbleidiacetat: 1.9 g *Phenylbleitriacetat* ließ man in 50 ccm absol. Benzol mit 1.4 g *Diphenylquecksilber* reagieren. Nach 1 Woche wurde das Benzol abgedunstet und der Rückstand aus Äthanol fraktioniert kristallisiert. Im ganzen wurden erhalten 1.2 g *Phenylquecksilberacetat*, Schmp. (aus Alkohol) 149°, keine Depression mit einem nach MAYNARD⁸⁾ hergestellten Vergleichspräparat, sowie 1.2 g (64%) *Diphenylbleidiacetat* vom Schmp. und Misch-Schmp. 198–199°¹¹⁾.

p-Methoxyphenyl-bleitriacetat: 20.7 g *Bis-p-methoxyphenyl-quecksilber*¹²⁾ wurden 2 Stdn. mit 22.5 g *Bleitetraacetat* in 500 ccm absol. Benzol geschüttelt. Nach 2 Tagen saugte man ab: 15.8 g (86%) *p-Methoxyphenyl-quecksilberacetat*, Schmp. (aus Äthanol) 178–179°. Identisch mit einem Produkt von O. DIMROTH¹³⁾. Die braune Mutterlauge wurde eingengt, mit methanol. Salzsäure vom Rest der Quecksilberverbindung befreit und nach dem Filtrieren zur Trockne gedampft. Das rohe *p-Methoxyphenyl-bleitriacetat* (Ausb. 22.1 g = 90% d. Th.) wurde aus Benzol unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig vorsichtig umkristallisiert (bei zu langem Erwärmen tritt Zersetzung ein). Filzige Nadeln vom Schmp. 135–140° (Zers.).

$C_{13}H_{16}O_7Pb$ (491.5) Ber. C 31.77 H 3.29 O 22.80 Gef. C 31.80 H 3.74 O 23.0

Bei 1 stdg. Kochen von *p-Methoxyphenyl-bleitriacetat* in Eisessig wurde in 70-proz. Ausbeute *Anisol* gebildet (Sdp.₁₀ 48–51°, n_D^{20} 1.5160. IR-Spektrum identisch mit dem eines Vergleichspräparats). Das als zweites Produkt zu erwartende *Bleitetraacetat* konnte nicht isoliert oder nachgewiesen werden.

Oxydation von Dibenzylquecksilber: 16.1 g *Dibenzylquecksilber*⁹⁾ ließ man in 400 ccm absol. Benzol mit 18.9 g *Bleitetraacetat* 2 Wochen bei Zimmertemperatur reagieren. (Bei 80° war die Reaktion in 3 Stdn. beendet.) Nach dem Abfiltrieren von 13.3 g (97%) *Blei(II)-acetat* wurde auf 30 ccm eingengt. Beim Erkalten schieden sich 11.0 g (75%) *Benzylquecksilberacetat* vom Schmp. 126–127° (aus Alkohol) ab. Der Rückstand der Mutterlauge wurde mit Wasserdampf destilliert, Aus dem Destillat ließen sich auf übliche Weise 4.7 g (75%) *Benzylacetat* isolieren: Sdp.₂₀ 95–105°, n_D^{20} 1.5105; IR-Spektrum identisch mit dem eines synthet. Produkts.

Bis-[-phenäthyl]-quecksilber: 85 g β -*Phenyläthylchlorid*¹⁴⁾ wurden grignardiert und mit 68 g *Quecksilber(II)-chlorid* umgesetzt. Beim Einengen der Ätherlösung schieden sich 3.1 g *Phenäthyl-quecksilberchlorid* in metallglänzenden Blättchen vom Schmp. 165–168° ab¹⁵⁾. Das Filtrat hinterließ nach dem völligen Abdampfen des Lösungsmittels 72 g eines Öls, das weder zu destillieren noch zu kristallisieren war.

Daß dieses Öl überwiegend aus *Bis-phenäthyl-quecksilber* bestand, folgte aus seiner Umsetzung mit einer siedenden benzolischen Quecksilber(II)-chloridlösung, bei der mit 85% Ausbeute *Phenäthyl-quecksilberchlorid* (s. o.) entstand.

[-Phenäthyl]-quecksilberacetat: 5.6 g des öligen *Bis-phenäthyl-quecksilbers* wurden in 50 ccm Benzol mit 4.35 g *Quecksilber(II)-acetat* 1 Stde. gekocht. Nach dem Vertreiben des Benzols wurde der Rückstand auf Ton gestrichen. Das Rohprodukt, 3.5 g (35%), gab beim Umkristallisieren aus Petroläther filzige Nadeln vom Schmp. 84.5°.

$C_{10}H_{12}O_2Hg$ (364.8) Ber. C 32.91 H 3.31 O 8.77 Gef. C 33.23 H 3.97 O 8.5

¹¹⁾ A. POLIS, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 3333 [1887].

¹²⁾ F. F. BLICKE und F. D. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 51, 3479 [1929].

¹³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2867 [1902].

¹⁴⁾ A. M. WARD, J. chem. Soc. [London] 1927, 453.

¹⁵⁾ M. S. KHARASCH und A. L. FLENNER, J. Amer. chem. Soc. 54, 674 [1932].

Die Verbindung ließ sich mit einer CaCl_2 -Lösung in Phenäthyl-quecksilberchlorid umwandeln.

Oxydation von Bis-[β -phenäthyl]-quecksilber: 7.0 g der öligen Quecksilberverbindung wurden in 100 ccm Benzol mit 7.7 g *Bleitetraacetat* 24 Stdn. geschüttelt und danach 4 Wochen unter gelegentlichem Schütteln aufbewahrt. Von 5.8 g (95%) *Blei(II)-acetat* wurde nun abgesaugt und das Filtrat stark eingengt. Dabei schieden sich 3.7 g (60%) *Phenäthyl-quecksilberacetat* ab: Schmp. (aus Petroläther) $83-84^\circ$, keine Depression mit obigem Produkt. Die Mutterlauge wurde mit Wasserdampf destilliert und lieferte dabei 2.0 g (72%) [β -Phenäthyl]-acetat vom Sdp.₁₃ $111-113^\circ$, n_D^{20} 1.5010. Nach IR-Spektrum und Verseifungszahl besteht Identität mit einem synthet. Produkt.

Oxydation von Di-n-butyl-quecksilber: In gleicher Weise wurden aus 15.8 g *Dibutylquecksilber* und *Bleitetraacetat* in Benzollösung nach 4 Tagen 16.1 g *Blei(II)-acetat* und 15.6 g rohes *n-Butyl-quecksilberacetat*¹⁶⁾, Schmp. (aus Petroläther) $54-56^\circ$, isoliert. Die Mutterlauge wurde an einer 20-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert und ergab dabei 4.0 g (69%) *n-Butylacetat* vom Sdp.₇₅₀ $121-123^\circ$, n_D^{20} 1.3960.

Di-neophyl-quecksilber: Darstellung analog dem Verfahren von H. GILMAN und R. E. BROWN¹⁷⁾, wie bei Bis-[β -phenäthyl]-quecksilber beschrieben, in einer Stufe aus *Neophylchlorid*¹⁸⁾ und *Quecksilber(II)-chlorid* mit 70% Ausbeute. Schmp. $24-26^\circ$. Identisch mit dem Produkt von WINSTEIN und TRAYLOR⁶⁾.

Neophyl-quecksilberacetat: 7.0 g *Di-neophyl-quecksilber* wurden mit 4.8 g *Quecksilber(II)-acetat* 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde aus Petroläther in groben Nadeln erhalten. Schmp. $67.5-68^\circ$. Ausb. 8.8 g (75% d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Hg}$ (392.9) Ber. C 36.68 H 4.10 O 8.14 Gef. C 37.02 H 4.37 O 7.9

Mit alkohol. Calciumchloridlösung entsteht Neophyl-quecksilberchlorid vom Schmp. 81^{+6} .

Oxydation von Di-neophyl-quecksilber: 23.4 g *Di-neophyl-quecksilber* ließ man in 500 ccm absol. Benzol mit 22.5 g *Bleitetraacetat* 3 Monate lang unter gelegentlichem Umschütteln reagieren. Nach Absaugen des entstandenen *Blei(II)-acetats* (theoret. Menge) wurde an einer 50-cm-Füllkörperkolonne auf 50 ccm eingengt und mit Petroläther bis zur Trübung versetzt. Im Eisschrank schieden sich auf Impfen 11.0 g (56%) *Neophyl-quecksilberacetat* ab. Schmp. und Misch-Schmp. $67-68^\circ$.

Die Mutterlaugen wurden mit Wasserdampf destilliert und das Destillat nach der üblichen Aufarbeitung fraktioniert. Erhalten wurden

0.8 g (12%) β,β -*Dimethyl-styrol*, Sdp.₁₀ $58-60^\circ$, n_D^{20} 1.5155

2.6 g (26%) *Dimethyl-benzyl-carbinol-acetat*, Sdp.₁₀ $101-105^\circ$, n_D^{20} 1.4980

Das Olefin scheint auf Grund der physikalischen Daten, insbesondere des UV- und IR-Spektrums, mit dem isomeren 2-Methyl-3-phenyl-propen-(1) verunreinigt zu sein. Das tertiäre Acetat wurde durch sein IR-Spektrum mit einem synthet. Vergleichspräparat identifiziert.

Di-neopentyl-quecksilber: *Neopentylalkohol* wurde nach J. HOFFMAN und C. E. BOORD¹⁹⁾ aus Diisobutylen und Wasserstoffperoxyd hergestellt. Dabei kam es einmal zu einer spontanen Explosion der als Nebenprodukt erhaltenen Acetonperoxyde²⁰⁾. Es ist notwendig, die noch feuchten Peroxyde sofort in Alkohol zu lösen und zu vernichten. Die Überführung in

¹⁶⁾ K. H. SLOTTA und K. R. JACOBI, J. prakt. Chem. [2] 120, 296 [1929].

¹⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. 52, 3315 [1930]. ¹⁸⁾ Org. Syntheses 32, 90 [1952].

¹⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 77, 3139 [1955].

²⁰⁾ Vgl. auch M. S. NEWMAN und T. FUKUNAGA, J. Amer. chem. Soc. 77, 6073 [1955].

Neopentylbromid geschah nach L. H. SOMMER²¹⁾, die Umsetzung mit Quecksilberchlorid nach F. C. WHITMORE und Mitarbb.²²⁾. Hierbei entstand als Nebenprodukt eine erhebliche Menge *Neopentyl-quecksilberchlorid*, Schmp. 117–118° (aus Äthanol), das analog dem Verfahren von H. GILMAN und G. F. WRIGHT²³⁾ mit Hydrazinhydrat in methanol. Natronlauge ebenfalls in *Di-neopentyl-quecksilber* (Sdp._{3,5} 70–71°, Schmp. 39–40°) übergeführt wurde.

Neopentyl-quecksilberacetat: 0.58 g *Di-neopentyl-quecksilber* in 20 ccm Äthanol wurden mit 5.4 g *Quecksilberacetat* unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde aus Petroläther kristallisiert: Kurze Prismen, Schmp. 71–71.5°. Ausb. 0.8 g.

$C_7H_{14}O_2Hg$ (330.8) Ber. C 25.42 H 4.26 O 9.67 Gef. C 25.71 H 4.75 O 8.2

Mit $CaCl_2$ wurde *Neopentyl-quecksilberchlorid* erhalten.

Oxydation von Di-neopentyl-quecksilber: 25.7 g *Di-neopentyl-quecksilber* wurden mit 33.7 g *Bleitetraacetat* in 250 ccm absol. Benzol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und noch heiß vom *Blei(II)-acetat* (24.5 g) abgesaugt, wobei zwischen Saugflasche und Pumpe eine Kühlfalle geschaltet wurde. Filtrat und Kondensat wurden mit einer guten Füllkörperkolonne auf 75 ccm eingengt, wobei alles unter 80° Siedende gesondert aufgefangen wurde. Der Rest des Lösungsmittels wurde i. Vak. abdestilliert und durch starkes Kühlen quantitativ aufgefangen. Hieraus ließen sich durch Fraktionierung i. Vak. 2.5 g (26%) *tert.-Amylacetat* vom Sdp.₆₆ 58–65°, n_D^{20} 1.4050, gewinnen. Identifizierung durch Vergleich von Refraktion und IR-Spektrum mit einem synthet. Präparat. Das Spektrum von *Neopentylacetat* ist recht verschieden.

Aus dem unter 80° siedenden Anteil konnten mit Brom 0.7 g *Trimethyläthylen-dibromid* hergestellt und durch Fraktionierung isoliert werden. Sdp.₁₀ 48–50°, n_D^{20} 1.5055. Auch hier stimmte das IR-Spektrum mit dem eines synthet. Vergleichspräparats überein. Aus den Verdampfungsrückständen konnten 24.0 g rohes *Neopentyl-quecksilberacetat* isoliert werden. Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Petroläther 69–70°.

HEINZ PAUL und IRMGART WENDEL

Über Bicyclo-[0.3.3]-octane, II¹⁾

SYNTHESE VON 1-ALKYL-BICYCLO-[0.3.3]-OCTANONEN-(2)

Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

(Eingegangen am 5. April 1957)

α -[Cyclopentanonyl-(2)]-acylessigsäureester liefern bei der Ketonspaltung semicyclische 1.4-Diketone, die durch innermolekulare Kondensation unter Cyclopentenonringschluß 1-Alkyl-bicyclo-[0.3.3]-octen-(1)-one-(2) ergeben. Hydrierungen liefern die 1-Alkyl-bicyclo-[0.3.3]-octanone-(2).

Eine einfache und ergiebige Synthese von 1-Alkyl-bicyclo-[0.3.3]-octanonen-(2) ist bisher nicht bekannt¹⁾. Sie gelingt ausgehend von semicyclischen 1.4-Diketonen, die dazu auf folgendem Wege erhalten werden:

²¹⁾ L. H. SOMMER, H. D. BLANKMAN und P. C. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 803 [1954].

²²⁾ J. Amer. chem. Soc. **61**, 1585, 1591 [1939].

²³⁾ J. Amer. chem. Soc. **55**, 3308 [1933]; vgl. auch G. F. WRIGHT, Canad. J. Chem. **30**, 275 [1952].

¹⁾ I. Mitteil.: H. PAUL, Chem. Techn. **8**, 189 [1956].