

METHOXYMERCURIERUNG VON BULLVALEN UND
BICYCLO [4.2.2] DECA - 2,4,7,9 - TETRAEN

H.-P. Löffler und G. Schröder

Institut für Organische Chemie der Universität (T.H.) Karlsruhe

(Received in Germany 15 April 1970; received in UK for publication 27 April 1970)

Brom ¹ und Chlor ² sowie $\text{H}^{\text{O}}/\text{CH}_3\text{OH}$ ³ addieren sich in 1.4-Stellung an das Vinylcyclopropylsystem des Bullvalens (1). Gerüstumlagerungen sind dabei noch nicht beobachtet worden. N-Chlorsulfonylisocyanat bildet ebenfalls "normale" Additionsprodukte ⁴.

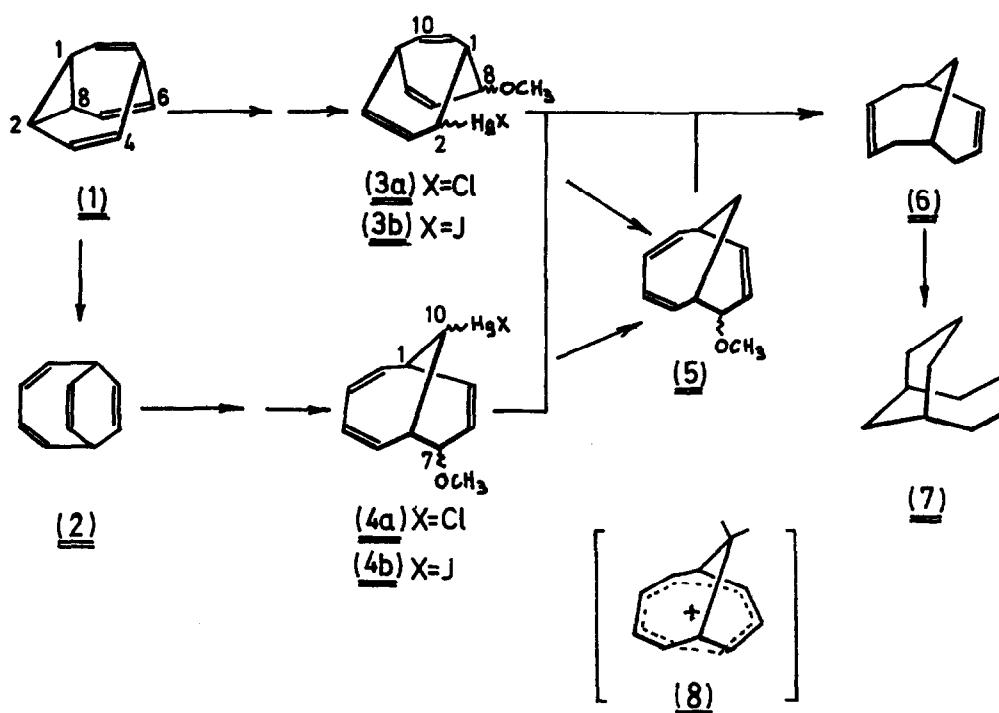
In Gegenwart von Schwermetallsalzen wie Palladium(II)chlorid ⁵ oder Quecksilber(II)halogeniden ⁶ isomerisiert sich (1) glatt zum Bicyclo[4.2.2] decatetraen (2). Es gibt Argumente, die im Fall von PdCl_2 für eine primäre Addition des Schwermetallsalzes in 4.6- bzw. 2.8-Stellung des Divinylcyclopropylsystems von (1) zu sprechen scheinen ⁵.

Um einen tieferen Einblick in den Mechanismus der durch Quecksilber(II)halogenide induzierten Isomerisierung von (1) zu erhalten, untersuchten wir das Verhalten von (1) und (2) gegenüber Quecksilber(II)acetat, einer gegenüber den entsprechenden Halogeniden stärker ionischen Quecksilberverbindung.

(1) und (2) werden bei 20° mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ in Methanol und danach mit KJ (oder NaCl) umgesetzt (beim letzten Schritt wird die Acetoxygruppe am Quecksilber durch Jod (Chlor) ersetzt).

Die entstehenden Verbindungen haben die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OCH}_3\text{HgX}^7$; aus (1) entstehen (3a) ($\text{X} = \text{Cl}$, Fp $107 - 109^{\circ}$, 82 %) bzw. (3b) ($\text{X} = \text{J}$, Fp 146° , 80 %); aus (2) (4a) ($\text{X} = \text{Cl}$, Fp $136 - 138^{\circ}$, 77 %) bzw. (4b) ($\text{X} = \text{J}$, Fp 162° , 75 %). Aus (3b) bildet sich mit H_2S in 65 % und mit CH_3MgJ in 24 % (1) zurück; aus (4b) dagegen entsteht (2) unter gleichen Bedingungen nur in 30 bzw. 3 % Ausbeute.

Im NMR-Spektrum (in CDCl_3 , 100 MHz) zeigt (3a) Signale bei 3.8τ (m; 1 H), 4.1τ (strukturiertes m; 5 H), 6.5τ (m) und 6.7τ (s; zusammen 7 H). Symmetrisch um 6.5τ liegen die ^{199}Hg -Satelliten als Multiplett mit $J = 198$ cps ⁸.



Aufgrund der obigen Reaktionen und des NMR-Spektrums postulieren wir für (3) 8-Methoxy-bicyclo [3.3.2] deca-3,6,9-trien-2-yl-quecksilber-halogenid. Typisch für das Bicyclo [3.3.2] deca-3,6,9-triensystem ist das bei relativ niederem Feld (3.8τ) erscheinende olefinische H_{10} -Proton^{4,9}. Im UV-Spektrum (in Äther) absorbiert (3a) bei $\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm}$ (4600). Dieses Ergebnis widerlegt nicht den Strukturvorschlag, da Allyl-quecksilberhalogenide gegenüber den Alkylverbindungen eine deutliche bathochrome Verschiebung zeigen¹⁰.

Im NMR-Spektrum (in CDCl_3 , 60 MHz) von (4a) erscheinen Absorptionsbanden zwischen 3.9τ bis 4.3τ (m mit Schwerpunkt bei 4.1τ ; 6 H), bei 6.3τ (m; 2 H), 6.6τ (s; 3 H), 6.7τ (m; 1 H), 7.4τ (m; 1 H). Symmetrisch um 7.4τ finden sich die ^{199}Hg -Satelliten mit $J=188 \text{ cps}$ ⁸. Der Habitus der olefinischen Protonen in den NMR-Spektren von (4) und (5)¹¹ ist sehr ähnlich. Ferner entspricht das UV-Spektrum (in Äther) von (4a) ebenfalls dem von (5). Man findet für (4a) $\lambda_{\text{max}} = 246 \text{ nm}$ (6600); 254 nm (6450) und $\lambda_{\text{Sch}} = 263 \text{ nm}$ (4350). Wir postulieren für (4) daher 7-Methoxy-bicyclo [4.3.1] deca-2,4,8-trien-10-yl-quecksilberhalogenid. Die Methoxymerkierung von (2) läuft somit unter Gerüstumlagerung ab¹².

Natriumborhydrid demercuriert die Oxy- und Methoxymercurierungsprodukte von Olefinen¹³. Für diese Reaktion wird ein radikalischer Mechanismus diskutiert¹⁴. (3b) und (4b) werden durch NaBH_4 zum gleichen flüssigen Reaktionsprodukt reduziert, dessen Gaschromatogramm ein Gemisch anzeigt, das zu 80 % einer Komponenten zu-

kommt (daneben liegen in etwa gleichen Konzentrationen zwei nicht identifizierte Verbindungen vor). Die Hauptkomponente ist 7-Methoxy-bicyclo [4.3.1] deca-2,4,8-trien (5) ^{7,11}. Im UV- und NMR-Spektrum zeigt (5) deutliche Analogie zu dem von Vogel, Roth und Fus ¹¹ beschriebenen 7-Hydroxyderivat. UV-Spektrum (in n-Hexan): $\lambda_{Sch} = 245$ nm (6100); $\lambda_{max} = 251$ nm (6600); $\lambda_{Sch} = 260$ nm (4450). NMR-Spektrum (in CCl_4 , 100 MHz): Bande zwischen 4.0 bis 4.5 τ (m, mit Schwerpunkt bei 4.3 τ ; 6 H); 6.7 τ (m; 1 H); 6.77 τ (s; 3 H); 7.0 τ (m; 1 H); 7.2 τ (m; 1 H); 7.8 und 8.5 τ (Signale eines weiter aufgespaltenen AB-Systems mit $J_{AB} = 13$ Hz; 2 H).

Mit Natrium in flüssigem Ammoniak entsteht aus (3 b), (4 b) und (5) in guter Ausbeute (65-85 %) Bicyclo [4.3.1] deca-3,7-dien (6) $Fp\ 51^\circ$ ^{7,11}, dessen Hydrierung über Pt/C (in CH_3OH) reines Bicyclo [4.3.1] decan (7), $Fp\ 95^\circ$ ^{7,11}, hervorbringt.

Bei der Bromierung von (2) fällt das (4) entsprechende Dibromid an (70 %) ¹⁵. Wir vermuten, daß die unter Umlagerung ablaufenden elektrophilen Additionen von Hg(II)acetat und Brom an (2) die Zwischenstufe eines Überbrückten Bishomotropyliumions (8) einschließen, wobei wir über das relative Gewicht der für (8) in Frage kommenden Grenzstrukturen noch keine Aussage machen können ¹⁶.

Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung unserer Untersuchungen.

Literatur

- 1 J.F.M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen und G. Schröder, Chem. Ber. **98**, 3385 (1965)
- 2 J.F.M. Oth, R. Merényi, H. Rötteler und G. Schröder, Tetrahedron Letters **1968**, 3941
- 3 H.-P. Löffler und G. Schröder, Chem. Ber. **103**, 0000 (1970)
- 4 L.A. Paquette, S. Kirschner und J.R. Malpass, J. Amer. chem. Soc. **91**, 3970 (1969)
- 5 E. Vedejs, ebenda **90**, 4751 (1968)
- 6 H.-P. Löffler und G. Schröder, Angew. Chem. **80**, 758 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 736 (1968)
- 7 Es liegen zufriedenstellende C, H-Analysenwerte vor.
- 8 Die Kopplung mit ¹⁹⁹Hg ist nicht zu beobachten im Spektrum der analogen Jod-Verbindung (3 b) bzw. (4 b)

- 9 J.N. Labows, Jr., J. Meinwald, H. Rötteler und G. Schröder, J. Amer. chem. Soc. 89, 612 (1967)
- 10 M.M. Kreevoy, P.J. Steinwand und Th. S. Straub, J. org. Chemistry 31, 4291 (1966)
- 11 Bicyclo[4.3.1] deca-2,4,7-trien und einige seiner Derivate wurden kürzlich von E. Vogel, W.R. Roth und M. Fus beschrieben; Dissertation M. Fus, Universität Köln 1968. Ein Exemplar der Dissertation M. Fus wurde uns dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.
- 12 Umlagerungen während der Oxy- und Methoxymerkurierung von Olefinen sind relativ selten, s. z.B.: V. I. Sokolov, N.B. Rodina und O.A. Reutov, J. Organometallic Chem. 17, 477 (1969); E. J. Corey und R.S. Glass, J. Amer. chem. Soc. 89, 2600 (1967); K.C. Pande und S. Winstein, Tetrahedron Letters 1964, 3393
- 13 F.G. Bordwell und M.L. Douglass, J. Amer. chem. Soc. 88, 993 (1966); H.C. Brown, Ph. Geoghegan, Jr., ebenda 89, 1522 (1967)
- 14 D.J. Pasto und J.A. Gontarz, J. Amer. chem. Soc. 91, 719 (1969); G.A. Gray und W.R. Jackson, ebenda, 91, 6205 (1969).
- 15 J. Thio, Diplomarbeit Universität (TH) Karlsruhe 1970
- 16 In der Dissertation M. Fus¹¹ werden eine Reihe von nicht erfolgreichen Versuchen zum Nachweis von (8) beschrieben. So zeigt z.B. protonisiertes Bicyclo[4.3.1] deca-2,4,8-trien-7-on keine Neigung zu einer Homokonjugation.