

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 <sup>1</sup> und Chlor <sup>2</sup> sowie  $H^{\oplus}/CH_3OH$  <sup>3</sup> addieren sich in 1.4-Stellung an das Vinylcyclopropylsystem des Bullvalens (1). Gerüstumlagerungen sind dabei noch nicht beobachtet worden. N-Chlorsulfonylsiocyanat bildet ebenfalls "normale" Additionsprodukte <sup>4</sup>.

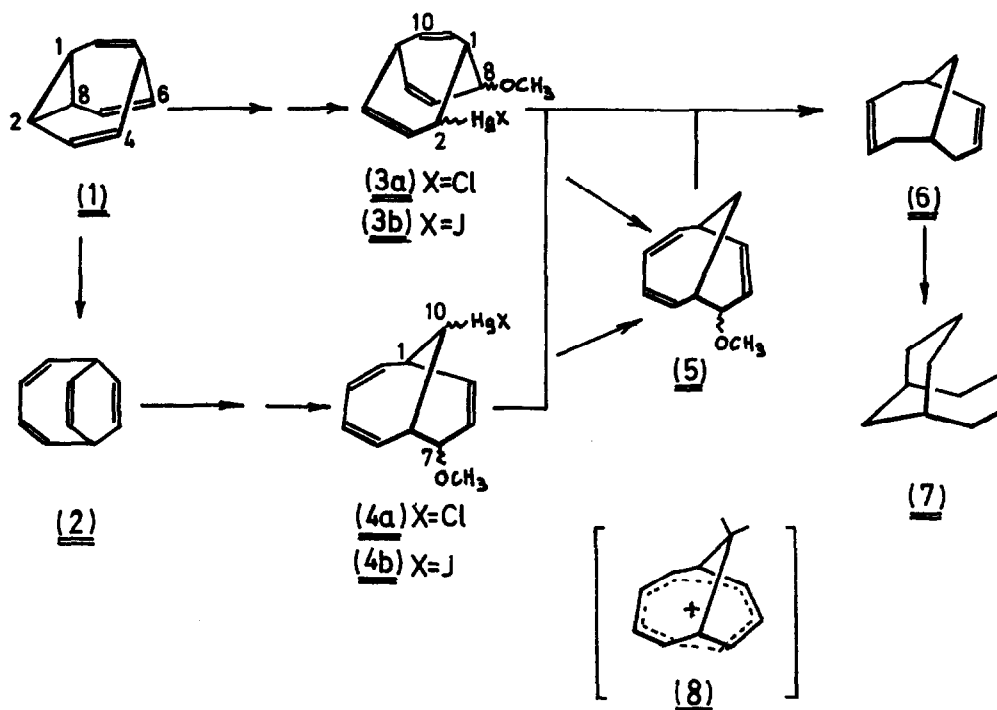
In Gegenwart von Schwermetallsalzen wie Palladium(II)chlorid <sup>5</sup> oder Quecksilber(II)halogeniden <sup>6</sup> isomerisiert sich (1) glatt zum Bicyclo[4.2.2] decatetraen (2). Es gibt Argumente, die im Fall von  $PdCl_2$  für eine primäre Addition des Schwermetallsalzes in 4.6- bzw. 2.8-Stellung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

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  $Hg(OAc)_2$  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  $C_{10}H_{10}OCH_3 \cdot HgX$  <sup>7</sup>; aus (1) entstehen (3a) (X = Cl, Fp 107 - 109°, 82 %) bzw. (3b) (X = J, Fp 146°, 80 %); aus (2) (4a) (X = Cl, Fp 136 - 138°, 77 %) bzw. (4b) (X = 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 3.8  $\tau$  ( $m$ ; 1 H), 4.1  $\tau$  (strukturiertes  $m$ ; 5 H), 6.5  $\tau$  ( $m$ ) und 6.7  $\tau$  ( $s$ ; zusammen 7 H). Symmetrisch um 6.5  $\tau$  liegen die <sup>199</sup>Hg-Satelliten als Multipllett mit  $J = 198$  cps <sup>8</sup>.



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 (3.8  $\tau$ ) erscheinende olefinische  $\text{H}_{10}$ -Proton<sup>4,9</sup>. 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 zeigen<sup>10</sup>.

Im NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz) von (4a) erscheinen Absorptionsbanden zwischen 3.9  $\tau$  bis 4.3  $\tau$  (m mit Schwerpunkt bei 4.1  $\tau$ ; 6 H), bei 6.3  $\tau$  (m; 2 H), 6.6  $\tau$  (s; 3 H), 6.7  $\tau$  (m; 1 H), 7.4  $\tau$  (m; 1 H). Symmetrisch um 7.4  $\tau$  finden sich die  $^{199}\text{Hg}$ -Satelliten mit  $J=188 \text{ cps}$ <sup>8</sup>. Der Habitus der olefinischen Protonen in den NMR-Spektren von (4) und (5)<sup>11</sup> 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 Methoxymerkurierung von (2) läuft somit unter Gerüstumlagerung ab<sup>12</sup>.

Natriumborhydrid demercuriert die Oxy- und Methoxymerkurierungsprodukte von Olefinen<sup>13</sup>. Für diese Reaktion wird ein radikalischer Mechanismus diskutiert<sup>14</sup>. (3b) und (4b) werden durch  $\text{NaBH}_4$  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)<sup>7,11</sup>. Im UV- und NMR-Spektrum zeigt (5) deutliche Analogie zu dem von Vogel, Roth und Fus<sup>11</sup> beschriebenen 7-Hydroxyderivat. UV-Spektrum (in n-Hexan):  $\lambda_{\text{Sch}} = 245 \text{ nm}$  (6100);  $\lambda_{\text{max}} = 251 \text{ nm}$  (6600);  $\lambda_{\text{Sch}} = 260 \text{ nm}$  (4450). NMR-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ , 100 MHz): Bande zwischen 4.0 bis 4.5  $\tau$  (m, mit Schwerpunkt bei 4.3  $\tau$ ; 6 H); 6.7  $\tau$  (m; 1 H); 6.77  $\tau$  (s; 3 H); 7.0  $\tau$  (m; 1 H); 7.2  $\tau$  (m; 1 H); 7.8 und 8.5  $\tau$  (Signale eines weiter aufgespaltenen AB-Systems mit  $J_{\text{AB}} = 13 \text{ Hz}$ ; 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°<sup>7,11</sup>, dessen Hydrierung über Pt/C (in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) reines Bicyclo [4.3.1] decan (7), Fp 95°<sup>7,11</sup>, hervorbringt.

Bei der Bromierung von (2) fällt das (4) entsprechende Dibromid an (70 %)<sup>15</sup>. Wir vermuten, daß die unter Umlagerung ablaufenden elektrophilen Additionen von  $\text{Hg(II)acetat}$  und Brom an (2) die Zwischenstufe eines überbrückten Bishomotropyliumions (8) einschließen, wobei wir über das relative Gewicht der für (8) infrage kommenden Grenzstrukturen noch keine Aussage machen können<sup>16</sup>.

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. Röttle 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 <sup>199</sup>Hg ist nicht zu beobachten im Spektrum der analogen Jod-Verbindung (3 b) bzw. (4 b)

- 9 J. N. Labows, Jr., J. Meinwald, H. Röttle 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. Fus<sup>11</sup> 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.