

## Oxymercurierung von Hexamethyl-dewarbenzol

Ekkehard Müller

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,  
D-7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

Eingegangen am 14. August 1973

Quecksilberacetat greift Hexamethyl-dewarbenzol *endo*-seitig an, in Methanol entsteht eine Methoxybicyclo[3.1.0]hexenylquecksilberverbindung (**4a/4b**), die mit Natriumborhydrid in die entsprechende quecksilberfreie Verbindung (**5a/5b**) überführbar ist. Bei langer Reaktionsdauer entstehen aus **4a/4b** in Methanol umgelagerte, quecksilberfreie Produkte. Die Isolierung von 1-(1-Acetoxyäthyl)-1,2,3,4,5-pentamethyl-2,4-cyclopentadien (**11**) bei der Reaktion von **4a/4b** in Methanol und anschließender Reduktion mit Natriumborhydrid spricht für einen intermediären Quecksilber-carbenkomplex **20**.

### Oxymercuration of Hexamethyl-dewarbenzene

Mercuric acetate attacks hexamethyl-dewarbenzene from the *endo* direction, in methanol a methoxybicyclo[3.1.0]hexenylmercury compound (**4a/4b**) is formed which may be converted with sodium borohydride to the corresponding compound (**5a/5b**) free of mercury. With longer reaction times one obtains rearranged products free of mercury by the reaction of **4a/4b** in methanol. The intermediacy of a mercury-carbene complex **20** is supported by the isolation of 1-(1-acetoxyethyl)-1,2,3,4,5-pentamethyl-2,4-cyclopentadiene (**11**) as product of the reaction of **4a/4b** in methanol and subsequent reduction with sodium borohydride.

Seitdem Hexamethyl-dewarbenzol (**1**) leicht zugänglich ist<sup>1)</sup>, erschienen zahlreiche Arbeiten<sup>2)</sup> über Additionen an dieses gespannte Ringsystem, wobei teils Produkte mit dem gleichen Gerüst, häufiger aber Umlagerungsprodukte erhalten wurden. Die Protonierung<sup>3)</sup> erfolgt sowohl *endo*- wie *exo*-seitig, verschiedene andere Elektrophile<sup>2)</sup> bilden ebenfalls Produkte, die sich durch *endo*- oder *exo*-Angriff ableiten, ohne daß eine plausible Erklärung dafür gegeben werden kann. Bei der Umsetzung von **1** mit Quecksilberacetat (Oxymercurierung) in Tetrahydrofuran/Wasser und Untersuchung der Reaktionsprodukte nach ca. 15–20 h fanden Paquette<sup>4)</sup> und Krow<sup>5)</sup> die Verbindungen **2** und **3**. Für die Bildung der quecksilberfreien, durch

1) W. Schäfer, Angew. Chem. **78**, 716 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 669 (1966).

2) L. A. Paquette, R. J. Haluska, M. R. Short, L. K. Read und J. Clardy, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 529 (1972), siehe dort weitere Lit.; G. Krow und J. Reilly, Tetrahedron Lett. **1972**, 3129; H. Hogeveen und P. W. Kwant, ebenda **1973**, 1351.

3a) H. Hogeveen und H. C. Volger, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **87**, 1042 (1968). —

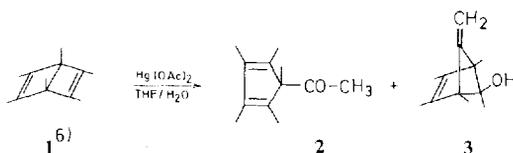
3b) H. Hogeveen und H. C. Volger, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 353 (1969). — 3c) H. Hogeveen und P. W. Kwant, Tetrahedron Lett. **1972**, 5357, 5361. — 3d) R. Criegee und H. Grüner, Angew. Chem. **80**, 447 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 467 (1968). —

3e) L. A. Paquette, G. R. Krow, J. M. Bollinger und G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 7147 (1968).

4) L. A. Paquette, S. A. Lang, M. R. Short, B. Parkinson und J. Clardy, Tetrahedron Lett. **1972**, 3141.

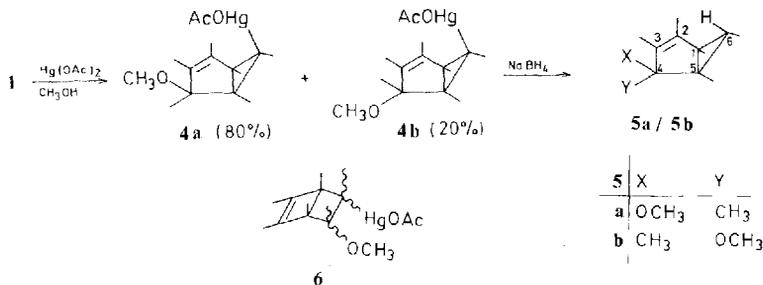
5) G. R. Krow und J. Reilly, Tetrahedron Lett. **1972**, 3133.

Umlagerung entstandenen Verbindungen **2** und **3** schlagen sie ohne experimentellen Beweis einen Reaktionsmechanismus vor, dessen erster Schritt einen *exo*-seitigen Angriff von Quecksilberacetat an **1** darstellt.



### Oxymercurierung von **1** in Methanol

Um umfassendere Information über den Mechanismus und die Stereochemie der Oxymercurierung von **1** zu erhalten und mit dem Ziel, die primär entstehenden Quecksilberverbindungen zu isolieren, führten wir die Umsetzung folgendermaßen durch: Zieht man nach der Zugabe von Quecksilberacetat zu **1** in Methanol bei 25°C sofort das Lösungsmittel i. Vak. ab, so verschwindet die intermediär auftretende Gelbfärbung der Lösung und man erhält nahezu quantitativ das Adduktgemisch **4a/4b** als farblose Kristalle, frei von Nebenprodukten. Eine Trennung der *endo/exo*-Isomeren **4a/4b**, die im Verhältnis 4:1 anfallen (zur Begründung s. u. bei **5a/5b**), durch Umkristallisation oder Chromatographie gelingt nicht.



Das NMR-Spektrum von **4a/4b** ist sehr linienreich:  $\tau = 7.28$  (s, OCH<sub>3</sub>); 8.12 (s, OAc); 8.26 (m); 8.61 (s); 8.65 (s); 8.93 (s); 8.98 (s) (1:1:1:2:1:1:1) und steht nur mit den Strukturen **4a/4b**, den entsprechenden C-6-*exo*-Isomeren oder **6** in Einklang, nicht aber mit Verbindungen, die sich von anderen Gerüsten größerer Symmetrie (z. B. Bicyclo[2.1.1]hexenyl- oder Cyclopentadienyl-) ableiten.

Die Konfiguration an C-6 in **4a/4b** läßt sich durch NMR-Messungen mit Eu(fod)<sub>3</sub><sup>7)</sup> als Shift-Reagens bestimmen: Eu(fod)<sub>3</sub> assoziiert dabei hauptsächlich mit der Acetat-, kaum mit der Methoxygruppe, wie die starke Verschiebung des OAc-Signals ( $\Delta\nu = 78$  Hz)<sup>8)</sup> gegenüber der des OCH<sub>3</sub>-Signals ( $\Delta\nu = 8$  Hz) zeigt. Die Signalverschiebung der Methylgruppen an C-1 und C-5 (beide am Dreiring,  $\tau = 8.98$ ,  $\Delta\nu = 9$  Hz;

<sup>6)</sup> In dieser und allen folgenden Formeln bedeuten die von den Ringen ausgehenden Striche jeweils Methylgruppen.

<sup>7)</sup> J. K. M. Sanders und D. H. Williams, J. C. S. Chem. Commun. **1970**, 422; R. E. Rondeau und R. E. Sievers, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1522 (1971).

<sup>8)</sup> Die Angaben über die Signalverschiebung ( $\Delta\nu$ ) mit Europiumkomplexen beziehen sich auf die folgenden relativen Molverhältnisse Europiumkomplex/Substanz: **4a/4b** = 0.35, **5a/5b** = 0.50, **12** = 0.30, **13** = 0.36.

$\tau = 8.93$ ,  $\Delta\nu = 6$  Hz) ist geringer als die der Methylgruppen an C-2 und C-3 (beide an der C=C-Bindung,  $\tau = 8.61$ ,  $\Delta\nu = 22$  Hz;  $\tau = 8.26$ ,  $\Delta\nu = 15$  Hz), so daß die Methylgruppen an C-2 und C-3 dem HgOAc-Rest räumlich näher sind als die an C-1 und C-5. Das bedeutet, daß der HgOAc-Rest in **4a/4b** *endo*-ständig ist.

Als weiterer Strukturbeweis für **4a/4b** läßt sich die praktisch quantitative Umsetzung mit Natriumborhydrid zu **5a/5b** unter Substitution von HgOAc gegen H heranziehen (Strukturbeweis für **5a/5b** s.u.).

Es ist bekannt<sup>9)</sup>, daß die Reduktion quecksilberorganischer Verbindungen mit Natriumborhydrid zu den entsprechenden H-substituierten Verbindungen selbst bei „umlagerungsfreudigen“ Systemen ohne Gerüstumlagerung vor sich geht. Die Konfiguration des Kohlenstoffatoms, an dem die Substitution stattfindet, kann sich jedoch ändern<sup>9)</sup>. Eine Gerüstumlagerung bei der Reaktion **4a/4b**  $\rightarrow$  **5a/5b** ist daher recht unwahrscheinlich, und man kann aus der Bildung von **5a/5b** bei bewiesener Struktur **5a/5b** (s.u.) auf das Vorliegen des methoxysubstituierten Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Gerüsts auch in **4a/4b** schließen.

Die bei der Reduktion von **4a/4b** erhaltene farblose Flüssigkeit besteht aus 2 Isomeren im Verhältnis 4:1, wie im NMR-Spektrum z. B. an zwei Quartetts bei  $\tau = 9.88$  und 9.89 zu erkennen ist. Diesen Isomeren kommt, wie im folgenden gezeigt wird, Struktur **5a** und **5b** zu. Die Hauptkomponente weist folgendes NMR-Spektrum auf:  $\tau = 7.28$  (s, OCH<sub>3</sub>); 8.38 (m); 8.65 (m); 8.94 (s); 9.02 (s); 9.10 (s); 9.13 (d,  $J = 6$  Hz); 9.88 (q,  $J = 6$  Hz) (3:3:3:3:3:3:1). Mit ca. 20% Intensität sind Signale einer isomeren Verbindung bei  $\tau = 8.42$  (m); 8.57 (m); 8.86 (s); 8.98 (s); 9.22 (d,  $J = 6$  Hz); 9.89 (q,  $J = 6$  Hz) zu erkennen. Ein Singulett für eine Methoxygruppe bei  $\tau = 7.28$  ist durch die Hauptkomponente verdeckt, wird aber bei der NMR-Shift-Messung mit Eu(DPM)<sub>3</sub> (s.u.) durch eine geringe Aufspaltung der Methoxygruppe sichtbar. Bei Bicyclo[3.1.0]hexanverbindungen wurden für *endo*-6-H beträchtlich höhere  $\tau$ -Werte gegenüber den *exo*-6-H gefunden<sup>3d,10,11)</sup>. Der hohe  $\tau$ -Wert (9.88 und 9.89) der beiden Quartetts von **5a/5b** zeigt im Vergleich mit den Literaturdaten, daß dieser jeweils einem *endo*-6-H zuzuordnen ist. Dies und Anzahl und Lage der übrigen Signale: 9.13 (Methylgruppe an C-6), 8.38 und 8.65 (Methylgruppen an der C=C-Bindung), 7.28 (Methoxygruppe) bestätigen die vorgeschlagene Struktur **5a/5b**.

Zur eindeutigen Zuordnung der beiden Isomeren, die sich nur durch die *endo/exo*-Stellung der Methoxygruppe unterscheiden können, da das 6-H bei beiden *endo*-ständig ist, wurde eine NMR-Shift-Messung mit Eu(DPM)<sub>3</sub><sup>7)</sup> durchgeführt: Der Europiumkomplex assoziiert dabei an der Methoxygruppe (OCH<sub>3</sub>  $\Delta\nu = 111$  Hz<sup>8)</sup>). Für die Hauptkomponente (80%) gilt:  $\tau = 7.28$ ,  $\Delta\nu = 111$  Hz (OCH<sub>3</sub>);  $\tau = 9.02$ ,  $\Delta\nu = 27$  Hz (1-CH<sub>3</sub>);  $\tau = 8.38$ ,  $\Delta\nu = 25$  Hz (2-CH<sub>3</sub>);  $\tau = 8.65$ ,  $\Delta\nu = 37$  Hz (3-CH<sub>3</sub>);  $\tau = 8.90$ ,  $\Delta\nu = 139$  Hz (4-CH<sub>3</sub>);  $\tau = 9.10$ ,  $\Delta\nu = 42$  Hz (5-CH<sub>3</sub>);  $\tau = 9.13$ ,  $\Delta\nu = 21$  Hz (6-CH<sub>3</sub>);  $\tau = 9.88$ ,  $\Delta\nu = 50$  Hz (6-H). Die Verschiebung des Quartetts von 6-H (50 Hz) ist größer als die der Signale der Methylgruppen an C-6 (21 Hz), C-5 (42 Hz) und C-1 (27 Hz). Dies spricht dafür, daß die Methoxygruppe dem 6-H

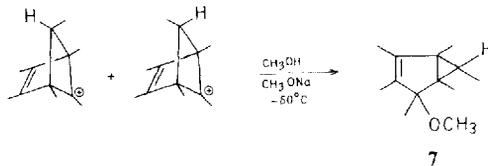
<sup>9)</sup> G. M. Whitesides und J. S. Filippo, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 6611 (1970).

<sup>10)</sup> V. A. Koptjug, L. I. Kuzubova, I. S. Isaev und V. I. Mamatyuk, J. C. S. Chem. Commun. **1969**, 389.

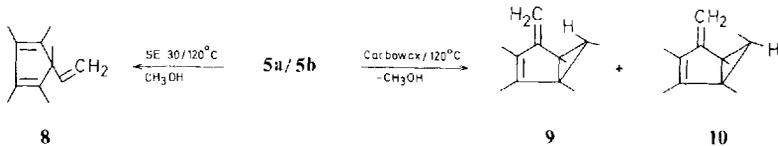
<sup>11)</sup> R. Criegee, H. Grüner, D. Schönleber und R. Huber, Chem. Ber. **103**, 3696 (1970).

räumlich benachbart, d. h. *endo*-ständig ist, und es sich somit bei der Hauptkomponente um **5a** handelt. Für die Nebenkompente (20%), die ein der Hauptkomponente sehr ähnliches NMR-Spektrum aufweist und auf Grund des Quartetts bei  $\tau = 9.89$  sich nicht in der Stereochemie an C-6 unterscheiden kann, ist demnach die Struktur mit *exo*-ständiger Methoxygruppe (**5b**) anzunehmen. Eine genaue Zuordnung mittels Europium-Shift-Messung gelingt nicht wegen starker Überlagerung von Signalen.

**5a/5b** wurde erstmals von uns dargestellt. *Hogeveen*<sup>3b)</sup> hat zwar schon durch Abfangen von Bicyclo[2.1.1]hexenyl-Kationen in Methanol/Natriummethylat in mäßiger Reinheit eine Verbindung erhalten, für die er die Struktur **7** (ohne Angabe der Stereochemie) vorschlägt. Diese Verbindung ist jedoch, wie ein Vergleich der NMR-Daten ergibt, nicht mit **5a** oder **5b** identisch, es könnte sich dabei um die *exo*-6-H-Verbindung handeln.



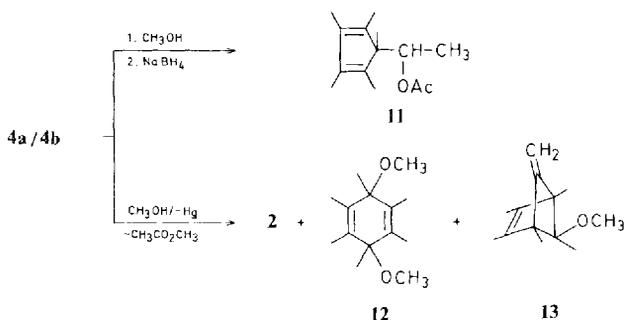
Verbindung **5a/5b** läßt sich i. Vak. unzersetzt destillieren. Beim Versuch einer gaschromatographischen Trennung der Isomeren bei 120°C zersetzt sich **5a/5b** unter Abspaltung von Methanol je nach Art der Säule, an SE 30 nur zu **8**, an Carbowax nur zu **9** und **10** (im Verhältnis 4:1). **8**<sup>3d,12)</sup>, **9**<sup>3d,10,11)</sup> und **10**<sup>3d,10,11)</sup> wurden präparativ abgetrennt und durch Vergleich der NMR-Spektren mit Literaturwerten identifiziert.



### Reaktion von **4a/4b** in Methanol

Wird bei der Darstellung von **4a/4b** aus **1** und Quecksilberacetat nicht unmittelbar nach dem Zusammengeben der Reaktionspartner das Methanol i. Vak. abgesaugt, so scheidet die Lösung von **4a/4b** in Methanol allmählich Quecksilber ab, und man erhält neben **4a/4b** von der Dauer bis zur Aufarbeitung abhängige Mengen neuer Produkte. Zur Untersuchung dieser Folgereaktion wurden von einem Ansatz in bestimmten Zeitabständen Proben entnommen, und diese nach Absaugen des Methanols i. Vak. mit Natriumborhydrid reduziert. Die jeweilige Produktzusammensetzung ergab sich aus den NMR-Spektren. Bei verschiedenen Ansätzen schwankt die Reaktionsgeschwindigkeit von **4a/4b** in Methanol und somit die prozentuale Produktzusammensetzung nach gleicher Zeit, so daß es wenig sinnvoll ist, hier genaue Zahlen anzugeben.

<sup>12)</sup> R. Reinheimer, H. Dielt, J. Moffat, D. Wolff und P. M. Maitlis, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5321 (1968).



Man findet insgesamt folgende Produkte: **5a/5b** (durch Reduktion von **4a/4b** mit Natriumborhydrid), **11** (durch Reduktion einer Quecksilberverbindung mit Natriumborhydrid, s. u.), **2**, **12** und **13**. Ein Kontrollversuch, bei dem die Umsetzung mit Natriumborhydrid unterbleibt, zeigt, daß **2**, **12** und **13** davon unabhängig entstehen, **11** und natürlich auch **5a/5b** erst durch Reduktion mit Natriumborhydrid gebildet werden. Ein weiterer Kontrollversuch, wobei zunächst **4a/4b** durch sofortiges Abziehen des Methanols kristallin und NMR-spektroskopisch rein dargestellt und daraufhin wieder in Methanol gelöst wird, liefert die gleichen Produkte **2**, **12** und **13** bzw. **11**. Damit ist gezeigt, daß **2**, **12** und **13** Folgeprodukte der Reaktion von **4a/4b** in Methanol sind, und **11** durch Reaktion eines anderen Folgeproduktes mit Natriumborhydrid entsteht.

Untersucht man die Menge an **11**, die durch Reaktion von **4a/4b** in Methanol bei 25°C mit anschließender Aufarbeitung mit Natriumborhydrid entsteht, so findet man: Sie steigt nach ca. 5–10 min rasch auf ca. 10% an, bleibt dann in etwa konstant, d. h., Bildung und Weiterreaktion halten sich die Waage, und sinkt nach 1–2 h wieder stark ab. Verfolgt man parallel die Konzentration an **12**, so findet man ebenfalls nach ca. 10 min einen starken Anstieg, gefolgt von einem Abfall nach 3–4 h. Die Konzentration von **2** und **13** hingegen nimmt ab etwa 15 min beginnend während der Reaktion beständig zu. Nach 10–15 h ist das Ausgangsmaterial **4a/4b** völlig in **2** und **13** und eventuell geringe Mengen **12** umgewandelt, der bei der Reaktion entstehende Essigsäure-methylester ist gaschromatographisch nachweisbar. Ein Zusatz von Quecksilberacetat oder Temperaturerhöhung beschleunigt die Reaktion von **4a/4b** in Methanol.

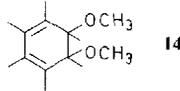
Durch Fraktionieren und anschließendes mehrfaches Sublimieren oder besser durch präparative Gaschromatographie lassen sich **2**, **11**, **12** und **13** rein isolieren. **2**<sup>13)</sup> und **11**<sup>14)</sup> wurden durch Vergleich der NMR-Spektren mit Literaturwerten nachgewiesen, **12** und **13** sind bisher unbekannte Verbindungen.

**12** zeigt ein sehr einfaches NMR-Spektrum:  $\tau = 7.22$  (s, 2 OCH<sub>3</sub>); 8.32 (s, 4 CH<sub>3</sub> an C=C); 8.90 (s, 2 CH<sub>3</sub>). Bei der NMR-Shift-Messung mit Eu(fod)<sub>3</sub> tritt nur eine starke Verschiebung des OCH<sub>3</sub>-Signals auf ( $\Delta\nu = 91$  Hz)<sup>8)</sup>, ferner der Signale bei  $\tau = 8.90$ ,  $\Delta\nu = 110$  Hz;  $\tau = 8.32$ ,  $\Delta\nu = 52$  Hz, aber keinerlei Aufspaltung ein. Wenn sie isomeren Verbindungen mit anderem Kohlenstoffgerüst zuzuordnen wären,

<sup>13)</sup> H. N. Junker, W. Schäfer und H. Nidenbrück, Chem. Ber. **100**, 2508 (1967).

<sup>14)</sup> B. L. Booth, R. N. Haszeldine und M. Hill, J. Chem. Soc. A **1969**, 1299.

sollten die Signale, die zufällig gleiche  $\tau$ -Werte haben, durch den Europiumkomplex verschieden stark verschoben werden und somit eine Aufspaltung erfahren. Auch Struktur **14** ist auszuschließen, da sie infolge der geringeren Symmetrie ebenfalls eine Signalaufspaltung aufweisen sollte. Ob die Methoxygruppen in **12** *cis* oder *trans* angeordnet sind, muß offen bleiben.

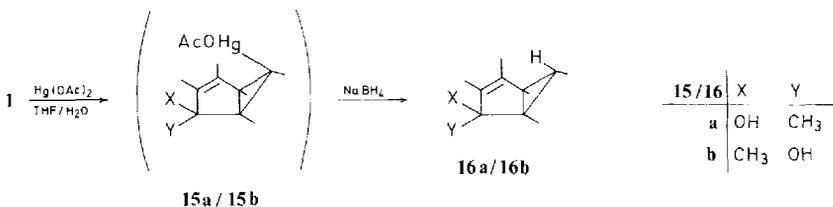


Die Struktur der Methoxyverbindung **13** läßt sich herleiten aus der großen Ähnlichkeit des NMR-Spektrums mit dem der analogen, bereits bekannten Hydroxyverbindung<sup>4,5</sup>. **13** weist ein Singulett auf für die olefinische =CH<sub>2</sub>-Gruppe bei  $\tau \approx 5.60$ , für die Methoxygruppe bei 6.70, ferner Singulets für 2-Methylgruppen bei 7.78 und für 3 Methylgruppen bei 7.82. Die sterische Anordnung der Methoxygruppe folgt aus NMR-Shift-Messungen mit Eu(fod)<sub>3</sub>: Hierbei wird außer dem OCH<sub>3</sub>-Signal ( $\Delta\nu = 296$  Hz)<sup>8</sup> das CH<sub>2</sub>-Signal sehr stark ( $\Delta\nu = 338$  Hz) verschoben, das Singulett bei 7.78 schwächer ( $\Delta\nu = 102$  Hz), das Signal bei 7.82 spaltet auf in Singulets für 2 Methylgruppen ( $\Delta\nu = 37$  Hz) und 1 Methylgruppe ( $\Delta\nu = 30$  Hz). Die starke =CH<sub>2</sub>-Signalverschiebung beweist eine räumliche Nähe der =CH<sub>2</sub>- und der Methoxygruppe und somit die *anti*-Stellung der Methoxygruppe (bezüglich der C<sub>2</sub>-Brücke). Bemerkenswert ist, daß sich das =CH<sub>2</sub>-Signal sogar etwas mehr als das Methoxy-Signal verschiebt und daß die Signallage der zur Methoxygruppe geminalen, einzelnen Methylgruppe am geringsten verändert wird. Die Ursache dafür dürfte in unterschiedlicher sterischer Abschirmung und damit eingeschränkter Annäherungsmöglichkeit des Europiumkomplexes liegen.

### Oxymercurierung von **1** in Tetrahydrofuran/Wasser

Nachdem sich bei der Oxymercurierung von **1** in Methanol die Organoquecksilberverbindungen **4a/4b** isolieren lassen, wurde versucht, auch bei der Oxymercurierung von **1** in Tetrahydrofuran/Wasser durch schnelle Aufarbeitung analoge Quecksilberverbindungen zu erhalten.

Nach der Zugabe von Quecksilberacetat zur Lösung von **1** in Tetrahydrofuran/Wasser gelingt es nicht trotz schnellstem Absaugen des Lösungsmittels i. Vak., eine Organoquecksilberverbindung zu isolieren: sie zersetzt sich rasch unter Abscheidung von Quecksilber. Gibt man jedoch — ohne das Lösungsmittel abzusaugen — sofort Natriumborhydrid zu, so erhält man Verbindung **16a/16b**. Man darf daraus in Analogie zur Umsetzung **4a/4b** → **5a/5b** auf das Abfangen einer Quecksilberverbindung **15a/15b** schließen.

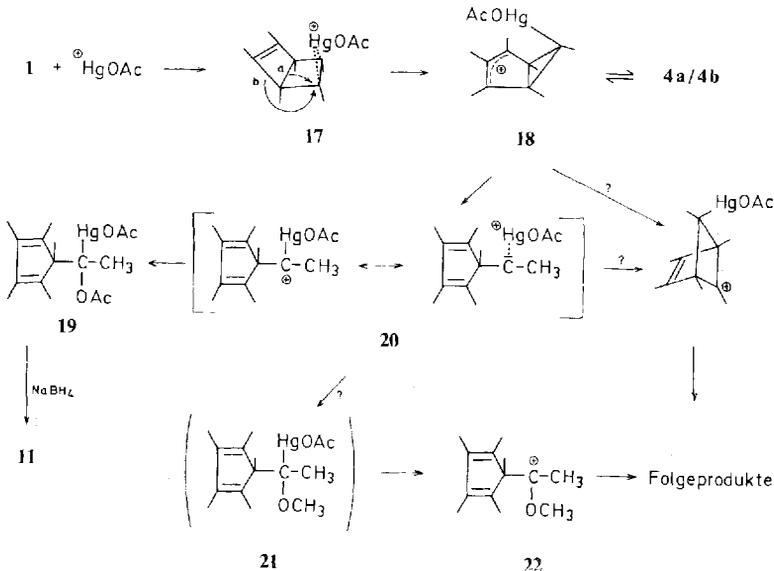


Das NMR-Spektrum von **16a/16b** ähnelt dem der entsprechenden Methoxyverbindung **5a/5b**: charakteristisches Quartett für das *endo*-6-H bei  $\tau = 9.85$  ( $J = 6.5$  Hz); Dublett für die Methylgruppe an C-6 bei 9.10 ( $J = 6.5$  Hz); Multipletts für die Methylgruppen an der C=C-Bindung: 8.41 und 8.52; Singulets für die übrigen Methylgruppen bei 8.90, 8.96 und 9.00, für OH bei 8.25. Mit ca. 20% Intensität ist ein weiteres Quartett bei 9.86 zu erkennen: es liegt hier wie bei **5a/5b** ein Isomerengemisch **16a/16b** (4:1) vor, das sich durch die *endo/exo*-Anordnung der Hydroxygruppe unterscheidet.

**15a/15b** zersetzt sich in Tetrahydrofuran/Wasser sehr rasch. Reduziert man mit Natriumborhydrid nach 1–2 min Reaktionsdauer, so findet man neben **16a/16b** zusätzlich **11**. Nach 10stdg. Reaktion in Wasser/Tetrahydrofuran ist **15a/15b** unter Quecksilberabscheidung völlig zersetzt zu **2** und **3**. Diese Produkte wurden schon von *Paquette*<sup>4)</sup> und *Krow*<sup>5)</sup> gefunden (s. o.).

### Mechanistische Betrachtungen

Untersucht man bei der Einwirkung von Quecksilberacetat auf **1** in Methanol das Reaktionsprodukt bzw. die Zusammensetzung des Produktgemisches mit der Zeit, so ergibt sich folgendes Bild (siehe Formelschema):



Als Primärprodukt entsteht **4a/4b**, in methanolischer Lösung bilden sich dann aus **4a/4b** Folgeprodukte. Der erste Schritt der Folgereaktion dürfte in der Abspaltung der Methoxygruppe von **4a/4b** unter Rückbildung des Kations **18** bestehen; Bicyclo-[3.1.0]hexenyl-Kationen sind als bei  $-40^\circ\text{C}$  stabile Verbindung bekannt<sup>10,15)</sup>. In

<sup>15)</sup> R. F. Childs und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 7144 (1968).

Methanol bewirken Quecksilbersalze ein saures Medium<sup>16)</sup>. Daher kann **4a/4b** als Organoquecksilberacetat in Methanol die Spaltung der Allyläthergruppierung in **4a/4b** autokatalysieren. In CCl<sub>4</sub>-Lösung dagegen ist **4a/4b** beständig. Sehr wahrscheinlich läuft die weitere Reaktion über die Umlagerung **18** → **20** ab; dafür spricht, daß nach ca. 5 min Reaktionszeit und anschließender Reduktion mit Natriumborhydrid außer **5a/5b** nur **11** gefunden wird. Da bei der Reduktion quecksilberorganischer Verbindungen mit Natriumborhydrid keine Umlagerungen bekannt sind<sup>9)</sup>, stellt die Bildung von **11** einen recht verlässlichen Nachweis für **20** dar. Für die weitere Umwandlung von **20** in **2**, **12** und **13** sind mehrere Reaktionsfolgen möglich, auf explizite Ausführung wird verzichtet.

Bemerkenswert ist der indirekte Nachweis von **20**, einem Quecksilber-Carboniumion bzw. Carbenkomplex (Metall-Carboniumionen bzw. Carbenkomplexe werden bei metallkatalysierten Umlagerungen diskutiert<sup>17)</sup>). **21**, ein zu erwartendes Abfangprodukt von **20** mit Methanol, kann nicht nachgewiesen werden; entweder es wird entgegen der Erwartung nicht gebildet, oder **21** reagiert sehr schnell zu **22** weiter.

Es ist verständlich, daß die Weiterreaktion von **15a/15b** in Wasser/Tetrahydrofuran wesentlich schneller abläuft als die von **4a/4b** in Methanol, da im ersten Fall die bei der Reaktion entstehende Essigsäure autokatalysiert, im zweiten Fall dagegen statt Essigsäure Essigsäure-methylester entsteht. Außerdem spielt die unterschiedliche Dielektrizitätskonstante eine Rolle.

Auf Grund der Isolierung der primären Oxymercurierungsprodukte **4a/4b** ist es nun auch möglich, die Stereochemie des Angriffs von Quecksilberacetat an **1** direkt zu bestimmen. Wie oben gezeigt wurde, ist in **4a/4b** der Quecksilber-Rest *endo*-ständig. Das ist nur möglich, wenn der Angriff von Quecksilberacetat an **1** *endo*-seitig erfolgt. Damit sind frühere, unbewiesene Formulierungen eines *exo*-Angriffs<sup>4,5)</sup> widerlegt. Die Bevorzugung des *endo*-Angriffs, obwohl sterisch ungünstiger, läßt sich leicht verstehen: der elektrophile Angriff erfolgt an der elektronenreichsten Molekülseite, auch die Stabilisierung des intermediären Quecksilberkomplexes durch die zweite Doppelbindung kann eine Rolle spielen. Die weitere Reaktion von **17** über **18** ausschließlich zu **4a/4b** zeigt, daß in **17** stereospezifisch Bindung a (nicht b) wandert. Eine mögliche Erklärung dafür wäre ein überbrücktes Mercuriniumion **17**, bei dem die dem Hg<sup>⊕</sup> diametral entgegengesetzte Bindung (a ~) sich verschiebt.

Herrn Dr. H. Röttele danke ich für Aufnahmen von 100-MHz-NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60 oder Jcol JNM-MH 100 Gerät mit TMS als innerem Standard aufgenommen, die GC-Trennung erfolgte am Autoprep S 700.

*4-Methoxy-1,2,3,4,5,6-hexamethylbicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-ylquecksilberacetat (4a/4b)*: Zu 1.60 g (10 mmol) **1** in 15 ml absol. Methanol gibt man 3.10 g (10 mmol) Quecksilberacetat und zieht nach kurzem Schütteln schnell das Methanol i. Vak. ab: 4.40 g (97%) farblose Kristalle, umkrist. aus CCl<sub>4</sub>, Schmp. 101 °C (Zers.).

<sup>16)</sup> E. Müller, Tetrahedron Lett. **1973**, 1201.

<sup>17)</sup> P. Gassman und Th. J. Atkins, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4597 (1971); P. Gassman und F. J. Williams, ebenda **94**, 7733 (1972); L. A. Paquette, S. E. Wilson und R. P. Henzel, ebenda **94**, 7771 (1972).

*4-Methoxy-1,2,3,4,5,6-hexamethylbicyclo[3.1.0]hex-2-en (5a/5b)*: Zu 4.40 g **4a/4b**, wie oben dargestellt und in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst, gibt man innerhalb 15 s bei 0°C 2.00 g Natriumborhydrid in 20 ml 10proz. NaOH, nimmt mit Äther auf, trennt die äther. Phase ab und saugt den Äther i. Vak. ab: 1.80 g (95%) **5a/5b**, farblose Flüssigkeit, Sdp. 55°C/0.7 Torr.

$C_{13}H_{22}O_2$  (194.3) Ber. C 80.33 H 11.41 Gef. C 80.05 H 11.21

*PGC von 5a/5b (unter Zersetzung)*

1. Auf einer 2-m-Säule Carbowax auf Chromosorb A, 120°C, 250 ml N<sub>2</sub>/min erhält man: Methanol (12.0 min), **10** (25 min), **9** (40 min). Verhältnis **10/9** = 1:4.

2. Auf einer 2-m-Säule SE 30 auf Chromosorb A (alkal.), 120°C, 250 ml N<sub>2</sub>/min erhält man: Methanol (3.5 min), **8** (16.5 min).

NMR (CCl<sub>4</sub>): **8**: τ = 5.00 (s, 3H); 8.25 (s, 6H); 8.37 (s, 6H); 9.05 (s, 3H). **9**: 5.44 (s, 2H); 8.28 (m, 3H); 8.48 (m, 3H); 8.88 (s, 3H); 8.98 (s, 3H); 9.07 (d, *J* = 6 Hz, 3H); 9.43 (q, *J* = 6 Hz, 1H). **10**: 5.22 (s, 1H); 5.40 (s, 1H); 8.32 (m, 3H); 8.40 (m, 3H); 8.82 (s, 6H); 9.36 (s+m, 3+1H). **8**<sup>3d,12</sup>, **9**<sup>3d,10,11</sup> und **10**<sup>3d,10,11</sup> wurden durch Vergleich der NMR-Spektren mit den Lit.-Werten identifiziert.

*Reaktion von 4a/4b in Methanol*: Man stellt 4.40 g **4a/4b** wie oben dar, zieht aber erst nach 15 min das Methanol i. Vak. ab, löst den Rückstand in 10 ml Tetrahydrofuran und gibt bei 0°C 2.00 g Natriumborhydrid in 20 ml 10proz. NaOH zu. Man schüttelt mit Äther aus, trennt den Äther ab und destilliert bei 0.4 Torr. Durch anschließende PGC (2-m-Carbowax, 180°C, 250 ml N<sub>2</sub>/min) erhält man: **10** (15%, 12 min), **9** (56%, 20 min), **2** (8%, 41 min), **12** (12%, 56 min), **11** (10%, 74 min), **13** (5%, 180 min). Im abdestillierten Lösungsmittel sind Essigsäure-methylester durch IR und GC (2-m-Säule SE 30, 30°C) und Säurespuren (pH-Indikator) nachweisbar.

**2**<sup>13</sup> [NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 8.15 (s); 8.31 (s); 8.51 (s); 8.98 (s)] und **11**<sup>14</sup> [NMR (CCl<sub>4</sub>): 4.91 (q); 8.00 (s); 8.25 (s); 9.08 (s); 9.32 (d)] wurden durch Vergleich der NMR-Spektren mit den Lit.-Werten identifiziert.

*3,6-Dimethoxy-1,2,3,4,5,6-hexamethyl-1,4-cyclohexadien (12)*: Schmp. 137–138°C. — IR (KBr): 2820, 1080 cm<sup>-1</sup>.

$C_{14}H_{24}O_2$  (224.3) Ber. C 74.97 H 10.79 Gef. C 74.96 H 10.72

Katalytische Hydrierung mit Pd/C in Essigester gibt Hexamethylbenzol und Methanol.

*5-Methoxy-1,2,3,4,5-pentamethyl-6-methylenbicyclo[2.1.1]hex-2-en (13)*: Schmp. 59°C. Sublimation bei 80°C/0.4 Torr. — MS: 192.

$C_{13}H_{20}O$  (192.3) Ber. C 81.17 H 10.48 Gef. C 80.71 H 10.31

*4-Hydroxy-1,2,3,4,5,6-hexamethylbicyclo[3.1.0]hex-2-en (16a/16b)*: Zu 0.50 g **1** in 10 ml Tetrahydrofuran/Wasser (1:1) gibt man bei 20°C unter intensivem Rühren 0.70 g Quecksilberacetat, darauf bei 0°C innerhalb 15 s 0.5 g Natriumborhydrid in 20 ml 10proz. NaOH. Nach 1 min wird mit Äther extrahiert, dieser abgetrennt und destilliert: 0.07 g (30%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 50°C/0.4 Torr. — IR (Film): Breite Bande bei 3450 cm<sup>-1</sup>.

$C_{12}H_{20}O$  (180.3) Ber. C 79.95 H 11.18 Gef. C 80.30 H 10.98

[314/73]