

Oxymercurierung von Bicyclo[1.1.0]butanen und Benzvalen

Ekkehard Müller

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe 1, Richard-Willstätter-Allee

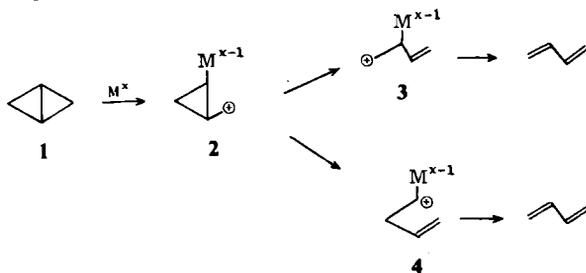
Eingegangen am 7. Oktober 1974

Durch Oxymercurierung von 1,2,2-Trimethylbicyclo[1.1.0]butan (**5**) entstehen Cyclobutyl- (**6a**) und Cyclopropylquecksilberverbindungen (**7a**), die sich mit Natriumborhydrid demercurieren lassen. 2,2,4,4-Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan (**10**) liefert überwiegend ein Oxidationsprodukt (**11**) neben wenig Organoquecksilberverbindung. Oxymercurierungsprodukte des Benzvalens (**19**) erhält man nur in schlechter Ausbeute.

Oxymercuration of Bicyclo[1.1.0]butanes and Benzvalene

The oxymercuration of 1,2,2-trimethylbicyclo[1.1.0]butane (**5**) leads to the formation of cyclobutyl- (**6a**) and cyclopropyl-mercury compounds (**7a**), which are demercuriated by sodium borohydride. 2,2,4,4-tetramethylbicyclo[1.1.0]butane (**10**) reacts mostly to one oxidation product (**11**) and a small quantity of organomercury compound. The oxymercuration products of benzvalene (**19**) however are obtained in poor yields only.

Bicyclo[1.1.0]butanverbindungen sind infolge ihrer großen Ringspannung sehr reaktionsfähig, so z. B. bei Cycloadditionen^{1,2)}, elektrophilen Additionen¹⁻³⁾ und metallkatalysierten Umlagerungen⁴⁾. Die Mechanismen dieser Reaktionen, insbesondere die der metallkatalysierten Umlagerung, haben großes Interesse gefunden⁴⁾. Für letztere wurden unter Korrektur der ur-



$\text{M}^x = \text{z. B.} [\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2, \{\pi\text{-Allyl}\text{-PdCl}\}_2, \text{AgBF}_4, \text{PtO}_2, [\text{C}_6\text{F}_5\text{Cu}]_4$

¹⁾ K. B. Wiberg, *Advan. Alicycl. Chem.* **2**, 185 (1968), dort weitere Lit.

²⁾ H. K. Hall, C. D. Smith, E. P. Blanchard, S. C. Cherkofsky und J. B. Sieja, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 121 (1971).

³⁾ K. B. Wiberg und G. Szeimies, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 571 (1970).

⁴⁾ ^{4a)} P. G. Gassman und T. J. Atkins, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 4597 (1971). — ^{4b)} M. Sakai und S. Masamune, ebenda **93**, 4610 (1971). — ^{4c)} W. G. Dauben und A. J. Kielbania, ebenda **94**, 3669 (1972). — ^{4d)} s. l. c.¹⁰⁾, ebenda. — ^{4e)} L. A. Paquette, S. E. Wilson, R. P. Henzel und G. R. Allen, ebenda **94**, 7761 (1972). — ^{4f)} L. A. Paquette und G. Zon, ebenda **96**, 203, 224, 215 (1973), dort jeweils weitere Lit.

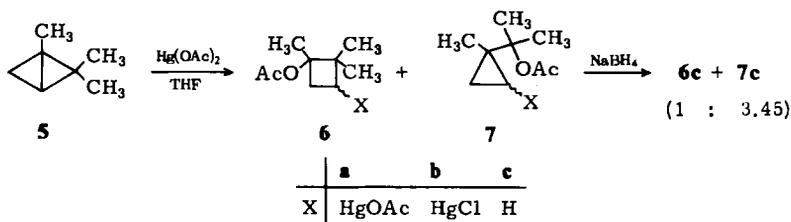
sprünglichen Formulierung als konzertierte Reaktionen Mechanismen mit metallsubstituierten Carbeniumionen vom Typ 2, 3 und 4 als Zwischenstufen vorgeschlagen.

Solche Metallverbindungen konnten jedoch bisher nicht streng nachgewiesen werden, da die betreffenden Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen (z. B. Pd-C, Rh-C, Ag-C) sehr labil sind⁵⁾. Als wesentlich stabiler bekannt sind dagegen Quecksilber-Kohlenstoff-Bindungen⁶⁾. Es lag daher nahe, durch Umsetzung von 1 mit Quecksilbersalzen Hg-substituierte Carbeniumionen zu erzeugen, welche in nucleophilem Lösungsmittel zu stabilen Organoquecksilberverbindungen abreagieren sollten. Für die elektrophile Addition von Quecksilbersalzen an C=C-Bindungen in einem nucleophilen Lösungsmittel (Oxymercurierung) liegen bereits zahlreiche Untersuchungen vor⁷⁾.

1. 1,2,2-Trimethylbicyclo[1.1.0]butan

Bei einer elektrophilen Addition an 1,2,2-Trimethylbicyclo[1.1.0]butan (5) können grundsätzlich drei Produkttypen entstehen: a) Cyclopropylcarbinylverbindungen durch Öffnen einer peripheren Bindung, b) Cyclobutylverbindungen durch Reaktion der zentralen Bindung (C-1/C-3), c) Homoallylverbindungen durch zweimalige Ringöffnung. Für den Angriff eines Elektrophils gibt es zwei Möglichkeiten, am methylsubstituierten oder am unsubstituierten Brückenkopf-Kohlenstoffatom.

Führt man die Oxymercurierung von 5 in einem nicht-nucleophilen Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran aus, so erhält man in 88proz. Ausbeute als Öl die Organoquecksilberverbindungen 6a und 7a. Das NMR-Spektrum besagt, daß das Hauptprodukt eine Cyclopropylverbindung sein muß, da man ein Multipllett bei $\tau = 9.50$ für Cyclopropanprotonen und Singulets bei $\tau = 8.32$ und 8.38 (diastereotop) für zwei zur Acetatgruppe geminale Methylgruppen findet.



Da sich das Gemisch der Organoquecksilberverbindungen nicht trennen läßt, ist man zur Strukturbestimmung angewiesen auf die Untersuchung der bei der Demercurierung von 6a und 7a entstehenden Verbindungen 6c und 7c. Aus den spektroskopisch nachgewiesenen Konstitutionen von 6c und 7c kann man hier auf das gleiche Kohlenstoffgerüst in den Quecksilberverbindungen 6a und 7a schließen. Von Whitesides wurde nämlich gezeigt⁸⁾, daß die Demercurierung mit Natriumborhydrid eine radikalische Reaktion ist, bei der keine ionischen Umlagerungen wie 1,2-Alkylverschiebungen eintreten. 6c und 7c lassen sich durch präp. Gaschromatographie (PGC) rein isolieren. Die Konstitution von

⁵⁾ G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell und K. Wade, Einführung in die metallorganische Chemie, S. 12, F. Enke Verlag, Stuttgart 1972.

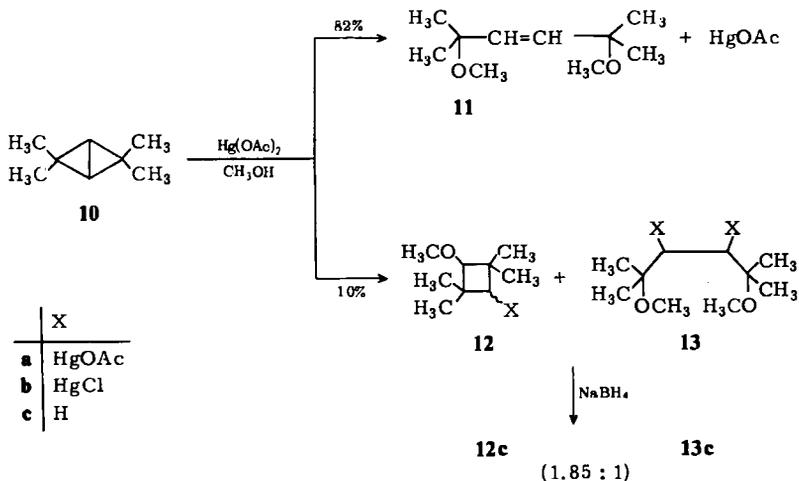
⁶⁾ I. c.⁵⁾, S. 37.

⁷⁾ W. Kitching, Organomet. Chem. Rev. 3, 61 (1968), dort weitere Lit.

⁸⁾ G. M. Whitesides und J. S. Filippo, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6611 (1970).

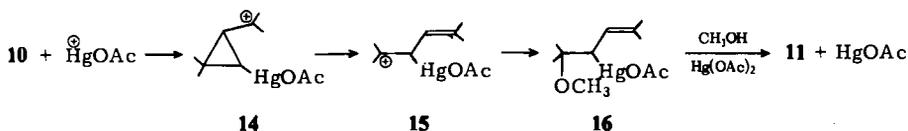
2. 2,2,4,4-Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan

Die Oxymercurierung von 2,2,4,4-Tetramethylbicyclo[1.1.0]butan (**10**) verläuft anomal. Man findet nur in 10proz. Ausbeute Organoquecksilberverbindungen, als Hauptreaktion (82% Ausbeute) läuft die Oxidation von **10** mit Quecksilberacetat zu **11** ab.



Die Konstitution der Verbindungen **11** und **13c** (s. u.), die zwar schon dargestellt, aber nicht in reiner Form erhalten worden waren¹¹⁾, ließ sich durch Analysen und Spektren sichern: Das NMR-Spektrum von **11** zeigt Singulets bei $\tau = 4.52$ für die Olefinprotonen, bei $\tau = 6.95$ für die Methoxy- und 8.80 für die Methylgruppen. Ob *cis*- oder *trans*-Anordnung an der Doppelbindung vorliegt, geht aus dem IR-Spektrum nicht eindeutig hervor.

Für die Bildung von **11** ist folgender Mechanismus wahrscheinlich:



Normalerweise werden Hg-substituierte Carbeniumionen vom Typ **14** in Methanol abgefangen, aber, bedingt durch die beiden Methylgruppen am Dreiring, läuft die Umlagerung von **14** zur Homoallylverbindung **15** schneller als die Abfangreaktion mit Methanol. Auch mit Methanol/ H^+ reagiert **15** im Gegensatz zu anderen Bicyclo[1.1.0]butanen nicht zu Cyclopropan- oder Cyclobutan-derivaten sondern nur zu acyclischen Verbindungen¹²⁾. Die Allylquecksilberverbindung **16**, die aus **15** mit Methanol entsteht, spaltet leicht, wie bei anderen Allylquecksilberverbindungen beschrieben¹³⁾, den Quecksilberrest ab, wobei **11** als Endprodukt entsteht.

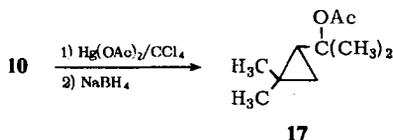
¹¹⁾ Y. S. Zalkind und I. P. Khasowa, Zh. Obshch. Khim. **18**, 2135, und zwar 2136, 2141 (1948) [C. A. **43**, 3782e (1949)].

¹²⁾ L. A. Paquette, R. P. Henzel und S. E. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 7780 (1972).

¹³⁾ Z. Rappoport, P. D. Sleezer, S. Winstein und W. G. Young, Tetrahedron Lett. **1965**, 3719.

Die nur zu 10% anfallenden Organoquecksilberverbindungen **12a** und **13a** ergeben nach Demercurierung mit Natriumborhydrid **12c** und **13c** im Verhältnis 1.85:1. **12c** ist nach dem NMR-Spektrum eine Cyclobutylverbindung, man findet keine Signale für Cyclopropan- oder Olefinprotonen. Die Zahl der Signale (Singulets bei $\tau = 8.91$ und 8.95 für je 2 Methylgruppen) spricht für eine Symmetrieebene; das zur Methoxygruppe geminale Proton erscheint als Singulett bei $\tau = 6.93$.

Das recht einfache NMR-Spektrum (Singulets bei $\tau = 6.90$ für die Methoxy-, bei 8.60 für die Methylen- und 8.90 für die Methylgruppen) beweist neben Analysendaten die Konstitution **13c**.

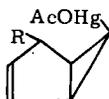
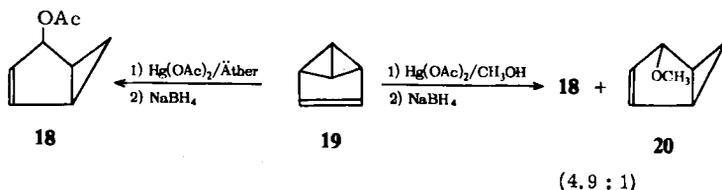


In Tetrachlorkohlenstoff läuft die Oxymymercurierung von **10** glatt unter Spaltung von nur *einer* Dreiringbindung ab, nach Demercurierung mit Natriumborhydrid entsteht Verbindung **17**, allerdings nicht völlig rein erhaltlich, da sie sich beim Versuch der gaschromatographischen Reinigung zersetzt. Von den in Frage kommenden Isomeren ist nur **17** mit dem NMR-Spektrum vereinbar: 2 Singulets bei $\tau = 8.44$ und 8.55 für zwei (diastereotope) Methylgruppen, geminal zum Acetatrest; zwei Singulets bei $\tau = 8.80$ und 8.97 für zwei Methylgruppen am Dreiring; Multipllett bei $\tau = 9.0$ – 9.75 für Cyclopropanprotonen.

Das bei der Oxymymercurierung von **10** zu formulierende Ion **14** liegt offenbar in Tetrachlorkohlenstoff weniger frei vor, d. h., die Umlagerung **14** \rightarrow **15** erfolgt wesentlich langsamer, es entstehen Cyclopropylquecksilberverbindungen.

3. Benzvalen

Benzvalen (**19**) stellt ein besonders reaktionsfähiges Bicyclo[1.1.0]butan dar. Die Oxymymercurierung von **19** liefert allerdings nur geringe Ausbeuten an den erwarteten Produkten, da sich die entstandenen Organoquecksilberverbindungen sehr schnell unter Abscheidung von Quecksilber zersetzen.



21: R = OAc, OCH₃

Bei der Umsetzung von Benzvalen mit Quecksilberacetat in Äther nach sofortiger Demercurierung mit Natriumborhydrid entsteht das Bicyclo[3.1.0]hexenylacetat **18**.

in 15proz. Ausbeute, in Methanol als Lösungsmittel erhält man **18** und die Methoxyverbindung **20**. Als Zwischenstufe sind Quecksilberverbindungen des Typs **21** zu formulieren. Der Vergleich der NMR-Daten mit Literaturwerten der bereits beschriebenen Verbindungen¹⁴⁾ zeigt, daß es sich bei **18** um die *endo*- und bei **20** um die *exo*-Verbindung handelt.

Auf eine weitere mechanistische Diskussion sei verzichtet, da die entsprechenden experimentellen Nachweise fehlen. Bei den überbrückten Bicyclo[1.1.0]butanen erhält man auf Grund der Stereochemie der Produkte weitere mechanistische Aussagen bezüglich der Oxymercurierung (siehe nachstehende Mitteil.¹⁵⁾).

Experimenteller Teil

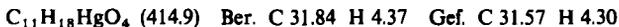
NMR-Spektren: Varian A 60 (TMS als innerer Standard), IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrometer 421, GC-Trennung am Varian Aerograph S 700 oder 90 P.

Die Ausgangsverbindungen **5**⁹⁾, **10**²⁾, Benzvalen¹⁶⁾, sowie **7c**⁹⁾ und **9c**¹⁰⁾ wurden nach bekannten Verfahren dargestellt. Durch Vergleich ihrer IR- und NMR-Spektren mit Literaturwerten bzw. authent. Proben wurden folgende Verbindungen identifiziert: **7c**⁹⁾, **9c**¹⁰⁾, **18**¹⁴⁾, **20**¹⁴⁾.

Umsetzung von **5** mit $Hg(OAc)_2$ in THF: 0.39 g (4 mmol) **5** in 10 ml absol. THF werden 10 min mit 1.27 g (4 mmol) $Hg(OAc)_2$ gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 1.45 g (88%) farbloses Öl (**6a** und **7a**).

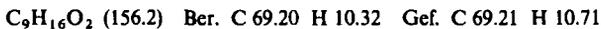
NMR (CCl_4): τ = 8.10 (s, 6H, OAc); 8.32 (s, 3H); 8.38 (s, 3H); 8.81 (s, 3H); 9.50 (m, 2H, Cyclopropan).

3-Acetoxy-2,2,3-trimethylcyclobutylquecksilberacetat (**6a**) und 2-(2-Acetoxy-2-methyläthyl)-2-methylcyclopropylquecksilberacetat (**7a**) (Gemisch):



Demercurierung von **6a/7a**: Zu 1.45 g **6a/7a** in 10 ml Methylenchlorid tropft man bei 0°C unter Rühren die Lösung von 0.70 g $NaBH_4$ in 20 ml 1.5 N NaOH, rührt noch 10 min, trennt die organische Phase ab und destilliert das Methylenchlorid ab. Trennung durch PGC (2 m SE 30, 70°C, 250 ml H_2 /min) liefert ca. 80% **6c** und **7c** im Verhältnis 1 : 3.45.

1-Acetoxy-1,2,2-trimethylcyclobutan (**6c**): Farblose Flüssigkeit. – NMR (CCl_4): τ = 7.65 bis 8.78 (m, 4H, CH_2); 8.09 (s, 3H, OAc); 8.55 (s, 3H, $-O-C-CH_3$); 8.90 (s, 3H, CH_3); 8.96 (s, 3H, CH_3).



Umsetzung von **5** mit $Hg(OAc)_2$ in Methanol: Man setzt 4 mmol **5** und 4 mmol $Hg(OAc)_2$ wie oben, jedoch in Methanol, um und erhält 1.50 g (97%) farbloses Öl der Organoquecksilberverbindungen **6a**, **8a** und **9a**. – NMR (CCl_4): τ = 6.87 (s, 3H, OCH_3); 7.40–8.75 (m, 2H, CH_2); 8.10 (s und m, 3H und 1H, OAc und CH); 8.75 (s, 3H); 8.78 (s, 3H); 8.95 (s, 3H). Löst man das Öl in 20 ml Methanol und rührt nach Zugabe von 20 ml gesättigter NaCl-Lösung noch 10 min, so erhält man nach Extraktion mit CCl_4 und anschließendem Einengen 1.0 g (65%) **8b** als farblose Kristalle vom Schmp. 96°C. – NMR (CCl_4): τ = 6.88 (s, 3H, OCH_3); 7.50 (m, 2H, CH_2); 7.90 (pseudo-q, 1H, CH); 8.74 (s, 6H, CH_3); 8.92 (s, 3H, CH_3).

¹⁴⁾ L. Kaplan, D. J. Rausch und K. E. Wilzbach, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 8638 (1972); F. Fahrenhorst und A. F. Bickel, Tetrahedron Lett. **1966**, 5911; J. A. Berson und N. M. Hasty, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1549 (1971).

¹⁵⁾ E. Müller, Chem. Ber. **108**, 1401 (1975), nachstehend.

¹⁶⁾ T. J. Katz, E. J. Wang und N. Acton, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3782 (1971).

Nach *Demercurierung* des gesamten Gemisches in CH_2Cl_2 mit NaBH_4 , wie oben beschrieben, und Auftrennung durch PGC (2 m SE 30, 60°C , 250 ml H_2/min) erhält man in 85proz. Ausbeute **8c** (13 min), **9c** (14.5 min), **6c** (35 min) im Verhältnis 13.5 : 1 : 4.07.

1-Methoxy-1,2,2-trimethylcyclobutan (8c): Farblose Flüssigkeit. – NMR (CCl_4): $\tau = 6.96$ (s, 3H, OCH_3); 7.96–8.74 (m, 4H); 8.83 (s, 3H, $\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$); 8.94 (s, 3H, CH_3); 9.04 (s, 3H, CH_3).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ (128.2) Ber. C 74.94 H 12.58 Gef. C 75.26 H 12.49

Umsetzung von 10 mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ in Methanol: 1.10 g (10 mmol) **10** in 10 ml Methanol werden mit 3.18 g $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 0.5 min gerührt, die flüchtigen Anteile dann i. Vak. abgesaugt und daraus mittels PGC (2 m SE 30, 100°C , 300 ml H_2/min) 1.40 g (82%) **11** isoliert. Aus dem Rückstand gewinnt man durch Extraktion mit CHCl_3 0.4 g (10%) farbloses Öl von Organoquecksilberverbindungen. (Der verbleibende Rest ist Quecksilber(I)-acetat.)

*Demercurierung mit NaBH_4 in CH_2Cl_2 wie oben und Auftrennung durch PGC (2 m SE 30, 100°C , 300 ml H_2/min) liefert: **12c** (4 min), **13c** (23 min) in 82proz. Ausb. im Verhältnis 1.85 : 1.*

2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyl-3-hexen (11): Farblose Flüssigkeit. NMR (CCl_4): $\tau = 4.52$ (s, 2H); 6.95 (s, 6H, OCH_3); 8.80 (s, 12H, 4 CH_3). – IR: 3025, 2820, 975, 740 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (172.3) Ber. C 69.71 H 11.70 Gef. C 69.42 H 11.90

2-Methoxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan (12c): Farblose Flüssigkeit. NMR (CCl_4): $\tau = 6.74$ (s, 3H, OCH_3); 6.93 (s, 1H, $-\text{OCH}-$); 8.70 (m, 2H); 8.91 (s, 6H); 8.95 (s, 6H).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ (142.2) Ber. C 76.02 H 12.76 Gef. C 76.00 H 12.95

2,5-Dimethoxy-2,5-dimethylhexan (13c): Farblose Flüssigkeit. NMR (CCl_4): $\tau = 6.90$ (s, 6H, OCH_3); 8.60 (s, 4H, CH_2); 8.90 (s, 12H, CH_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (174.3) Ber. C 68.90 H 12.73 Gef. C 69.06 H 12.86

Umsetzung von 10 mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ in CCl_4 : 0.33 g (3 mmol) **10** in 10 ml CCl_4 werden mit 0.96 g (3 mmol) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 5 min geschüttelt. Nach Abfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. bleiben 1.10 g (85%) Organoquecksilberverbindung als farbloses Öl zurück. Durch *Demercurierung* mit NaBH_4 in CH_2Cl_2 , wie oben beschrieben, entstehen daraus 0.45 g (80%) **17**.

2-(2,2-Dimethylcyclopropyl)-2-methyl-äthylacetat (17): Farblose Flüssigkeit. NMR (CCl_4): $\tau = 8.09$ (s, 3H, OAc); 8.44 (s, 3H); 8.55 (s, 3H); 8.80 (s, 3H); 8.97 (s, 3H); 9.00–9.75 (m, 3H). Eine analysenreine Probe konnte nicht erhalten werden.

Umsetzung von Benzvalen (19) mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$: Zur Lösung von 1.20 g (15 mmol) **19** in 100 ml Äther gibt man 100 ml Methanol, 0.10 g Natriummethylat und 4.80 g (15 mmol) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ und saugt sofort i. Vak. das Lösungsmittel ab. Nach dem Lösen in CH_2Cl_2 und *Demercurierung* mit Natriumborhydrid, wie oben beschrieben, ergibt die Vakuumdestillation bei 3 Torr und $40-50^\circ\text{C}$ Badtemp. 0.2 g (10%) schwach gelbe Flüssigkeit. Bei der Auftrennung durch PGC (2 m Carbowax, 60°C , 250 ml H_2/min) erhält man: **20** (13 min) und **18** (78 min) im Verhältnis 1 : 4.9. Führt man die gleiche Reaktion jedoch ohne Methanol- und Natriummethylatzusatz aus, so erhält man nur **18** (Ausb. 0.3 g = 15%).