

## Umlagerungsreaktionen bei der Demercurierung mit Metallhydriden

Ekkehard Müller

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

Eingegangen am 24. März 1976

Die Oxymercurierungsprodukte des Homobarrelens (3) liefern bei der Demercurierung mit Metallhydriden, wie Natriumborhydrid, Lithiumaluminiumhydrid und Tributylzinnhydrid, z. T. umgelagerte Verbindungen mit Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-Gerüst. Der Grad der Umlagerung hängt ab von der Art des Metallhydrids, der Temperatur und dem Lösungsmittel. Ein Radikalmechanismus mit mehrmaliger Homoallylumlagerung wird vorgeschlagen. Bei den analogen Verbindungen des Bicyclo[2.2.2]octadiens findet keine derartige Umlagerung statt.

### Rearrangements on the Demercuration with Metal Hydrides

The products of oxymercuration of homobarrelene (3) partly form rearranged products with the structure of bicyclo[3.2.1]octa-2,6-diene on the demercuration with metal hydrides such as sodium borohydride, lithium aluminium hydride and tributyltin hydride. The extent of rearrangement depends on the metal hydride, the temperature and the solvent. A radical mechanism with repeated homoallyl-rearrangement is proposed. A similar rearrangement, however, does not take place in the case of analogous compounds derived from bicyclo[2.2.2]octadienes.

Eine wichtige präparative Methode ist die Substitution von Quecksilber durch Wasserstoff in den bei der Oxymercurierung entstehenden Organoquecksilberverbindungen. Diese Reaktion, auch Demercurierung<sup>1)</sup> genannt, wird meist mit Natriumborhydrid ausgeführt, seltener mit Natriumamalgam, Lithiumaluminiumhydrid oder Tributylzinnhydrid<sup>2)</sup>. Für die Demercurierung mit Natriumborhydrid wird ein Radikalmechanismus mit Verbindungen des Typs R–HgH als Zwischenstufen vorgeschlagen<sup>2)</sup>. Bei Molekülgerüsten, die sich über kationische Zwischenstufen leicht umlagern, wie z. B. 2-Norbornyl-derivate, findet man bei der Demercurierung mit Natriumborhydrid keine Umlagerung; Allyl- und 2-Norbornenyl-Quecksilberverbindungen hingegen liefern auch umgelagerte Produkte<sup>3)</sup>. Da auch bei radikalischen Reaktionen des Norbornen-2-ylchlorids (1) und Nortricyclenchlorids (2) derartige Umlagerungen<sup>4)</sup> schnell ablaufen, steht dies mit einem radikalischen Mechanismus für die Demercurierung mit Natriumborhydrid im Einklang.

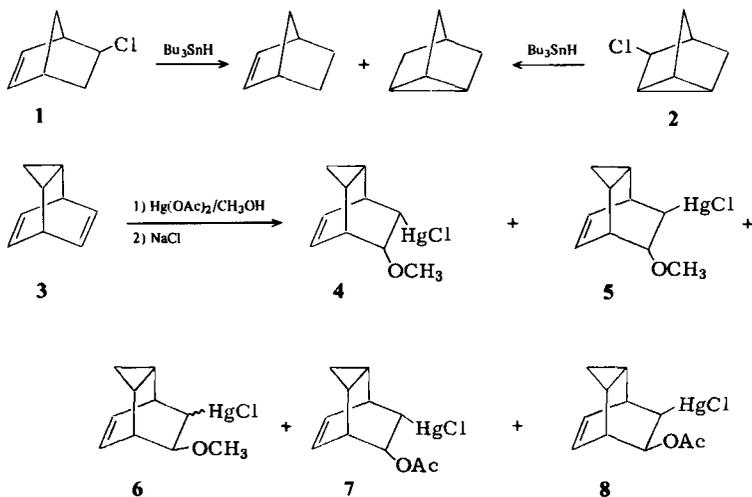
<sup>1)</sup> W. Kitching, *Organomet. Chem. Rev.* **3**, 61 (1968), dort weitere Lit.

<sup>2)</sup> G. M. Whitesides und J. S. Filippo, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6611 (1970); F. R. Jensen, J. J. Miller, S. J. Cristol und R. S. Beckley, *J. Org. Chem.* **37**, 4341 (1972); H. C. Brown und J. H. Kawakami, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 8665 (1973).

<sup>3)</sup> G. A. Gray und W. R. Jackson, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6205 (1969); M. L. Bullpitt und W. Kitching, *J. Organomet. Chem.* **46**, 21 (1972).

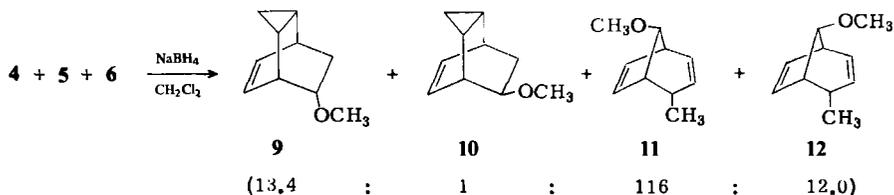
<sup>4)</sup> C. R. Warner, R. J. Strunk und H. G. Kuivila, *J. Org. Chem.* **31**, 3381 (1966); S. J. Cristol und R. W. Gleason, ebenda **34**, 1762 (1969).

Bei der Oxymercurierung von Homobarrelen (3) in Methanol entstehen die Organoquecksilberverbindungen 4, 5, 6, 7 und 8<sup>5)</sup>.



Durch präp. Dünnschichtchromatographie erhält man 4 und 5 getrennt (beide sind mit etwas 6 verunreinigt) und ein Gemisch 7 und 8. Führt man die Reaktion in Eisessig statt in Methanol durch, so findet man nur ein Gemisch von 7 und 8<sup>5)</sup>.

Verwendet man Natriumborhydrid für die Demercurierung von 4 und 5 (jeweils durch 6 verunreinigt), vom Gemisch oder auch von den getrennten Verbindungen ausgehend, so entstehen – im Gegensatz zur Demercurierung mit Natriumamalgam<sup>5)</sup> – neben den bereits beschriebenen Verbindungen 9 und 10 auch Produkte mit umgelagertem Molekülgerüst:



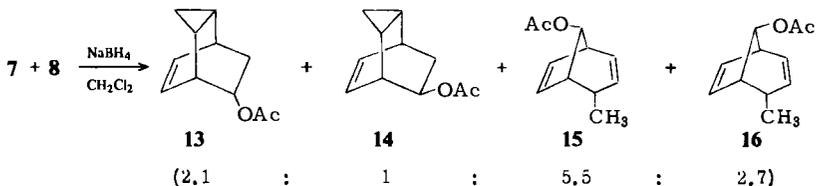
Die Strukturzuordnung von 11 und 12 stützt sich im wesentlichen auf NMR-Entkopplungs- und Europium-Shift-Messungen. Von allen in Frage kommenden Molekülgerüsten ist nur das von 11 bzw. 12 mit den Messungen in Einklang zu bringen. Die *anti*-Stellung der Methoxygruppe in 11 läßt sich bei der Shift-Messung an der starken Verschiebung der Protonen der 2er-Brücke ( $\Delta\nu = 135, 156$  Hz)<sup>6)</sup> gegenüber denen der 3er-Brücke ( $\Delta\nu = 61, 76$  Hz) erkennen. Bei 12 werden dagegen die Signale der 3er-Brücke ( $\Delta\nu = 119, 202$  Hz)<sup>6)</sup> stärker verschoben als die der 2er-Brücke ( $\Delta\nu = 77, 80$  Hz), die Methoxygruppe ist daher hier *syn*-ständig. Modellbetrachtungen lassen ferner eine

<sup>5)</sup> E. Müller, Chem. Ber. 109, 3793 (1976), vorstehend.

<sup>6)</sup> Die Angaben über die Signalverschiebung ( $\Delta\nu$ ) beziehen sich auf die folgenden relativen Molverhältnisse Europiumkomplex/Substanz: 11 und 12 = 0.21, 15 = 0.28, 16 = 0.14.

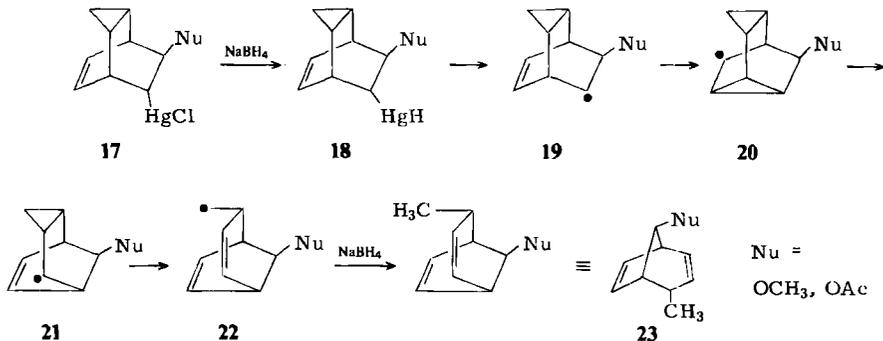
größere Kopplungskonstante des  $-O-CH$ -Protons für eine *syn*- als für eine *anti*-ständige Methoxygruppe erwarten, was sich auch experimentell bestätigt:  $J(-O-CH) = 4.5$  Hz in **12**,  $0.5$  Hz in **11**. Die NMR-Shift-Messungen zeigen ferner, daß die Methylgruppe sowohl in **11** wie **12** die *endo*-Position einnimmt, da bei beiden Verbindungen das Signal für das  $CH_3-CH$ -Proton ( $\Delta\nu = 85$  bzw.  $52$  Hz) stärker verschoben wird als das der Methylgruppe ( $\Delta\nu = 46$  bzw.  $27$  Hz).

Auch bei der Demercurierung des Gemischs der Acetoxyverbindungen **7** und **8** mit Natriumborhydrid erhält man Verbindungen mit umgelagertem Molekülgerüst (**15** und **16**) neben nichtumgelagerten (**13** und **14**).



Aus der Ähnlichkeit der NMR-Spektren mit denen der entsprechenden Alkohole<sup>7)</sup> sowie der Umwandlung in diese mit Lithiumaluminiumhydrid folgt die Konstitution von **13** und **14**. Ebenso wie bei den analogen Methoxyverbindungen ist für **15** und **16** auf Grund der NMR-Spektren und Doppelresonanzmessungen nur dieses Molekülgerüst möglich. Die Stereochemie ergibt sich ebenfalls analog zu den Methoxyverbindungen aus NMR-Shift-Messungen. Im NMR-Spektrum von **15** werden die Protonensignale der 2er-Brücke ( $\Delta\nu = 77, 78$  Hz)<sup>6)</sup> stärker verschoben als die der 3er-Brücke ( $\Delta\nu = 21, 37$  Hz), bei Verbindung **16** ist es umgekehrt ( $\Delta\nu_{2er} = 30, 32$  Hz,  $\Delta\nu_{3er} = 57, 77$  Hz); es handelt sich somit bei **15** um die *anti*- und bei **16** um die *syn*-Verbindung. Da sowohl im Spektrum von **15** wie in dem von **16** das Signal der Methylgruppe schwächer verschoben wird ( $\Delta\nu = 22$  bzw.  $40$  Hz) als das des vicinalen, allylständigen Protons ( $\Delta\nu = 52$  bzw.  $135$  Hz), muß bei beiden Verbindungen die Methylgruppe *endo*-ständig sein.

Mit der Annahme eines radikalischen Mechanismus<sup>2)</sup> für die Demercurierung mit Natriumborhydrid läßt sich die Bildung der umgelagerten Produkte wie folgt erklären:



<sup>7)</sup> W. Kirmse und K. H. Wahl, Chem. Ber. **107**, 2768 (1974).

Aus Produkten des Typs 17 mit *endo*-ständigem Nucleophil entsteht 23 mit *syn*-ständigem Nucleophil, die analogen *exo*-Verbindungen liefern die entsprechenden *anti*-Produkte. Durch Zerfall der Alkyl-HgH-Verbindung 18 entsteht das Radikal 19, das sich durch Homoallyl-Cyclopropylcarbinyllumlagerung in 20 umwandelt. Derartige radikalische Umlagerungen können sehr schnell ablaufen, wie bei Norbornenylverbindungen gezeigt wurde<sup>3,4</sup>). 20 lagert sich nochmals nach dem gleichen Reaktionstyp zu 21 um, dies wiederum unter stereospezifischer Ringöffnung zu 22. Durch Abfangreaktion mit dem Metallhydrid entsteht das Endprodukt 23. Man findet keine Spur von Produkten, die gebildet werden durch die andere, prinzipiell auch mögliche Ringöffnung von 21, und die sich von Homoallylradikalen mit sekundärem Radikalzentrum ableiten. Für die stereospezifische Ringöffnung des Cyclopropylcarbinylnradikals 21 zu dem Homoallylradikal 22 mit primärem Radikalzentrum findet man in der Literatur<sup>8)</sup> weitere Beispiele ähnlicher stereoselektiver Reaktionen.

Die prozentuale Zusammensetzung (gaschromatographisch bestimmt) des bei der Demercurierung erhaltenen Gemischs 9, 10, 11 und 12 hängt stark von der Art des Metallhydrids und der Temperatur ab, wie aus Tab. 1 zu entnehmen ist.

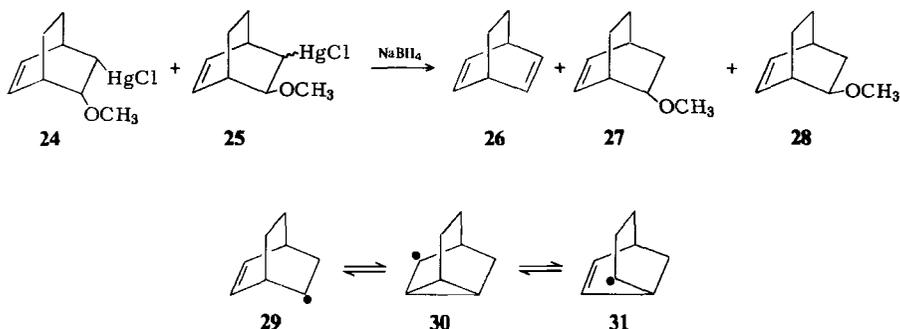
Tab. 1. Demercurierung des Gemischs 4, 5 und 6 mit Metallhydriden

Metallhydrid Reaktionsbedingungen	Prozentuale Zusammensetzung des Reaktionsgemischs			
	11	12	9	10
NaBH <sub>4</sub> /CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /0°C	81.5	8.4	9.4	0.7
NaBH <sub>4</sub> /THF/0°C	71.5	7.0	20.2	1.3
LiAlH <sub>4</sub> /Äther/20°C	77.0	8.7	13.2	1.1
LiAlH <sub>4</sub> /Äther/-80°C	11.3	1.5	79.2	8.0
Bu <sub>3</sub> SnH/Benzol/20°C	75.7	9.7	13.0	1.6
Ph <sub>3</sub> SnH/Benzol/20°C	55.7	7.2	33.4	3.7

Aus der Tabelle geht hervor, daß bei tiefer Temperatur bevorzugt nicht-umgelagertes Produkt gefunden wird, die Cyclopropylcarbinyln-Homoallyl-Umlagerung läuft unter diesen Bedingungen langsam ab. Man sieht ebenfalls, daß mit dem stärkeren Radikalfänger Triphenylzinnhydrid mehr nicht-umgelagertes Produkt entsteht als mit dem etwas schwächeren Tributylzinnhydrid. Diese verschiedenen Faktoren (Temperatur, Art des Metallhydrids und des Lösungsmittels) beeinflussen die Abfanggeschwindigkeit der intermediären Radikale und wirken sich so auf den Grad der stattfindenden Umlagerung aus.

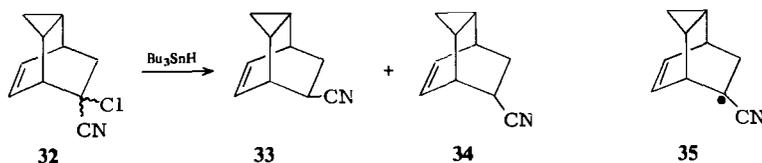
Die in der Reaktionsfolge 19 → 22 formulierten Radikalumlagerungen sind möglicherweise Gleichgewichtsreaktionen, der hohe Prozentsatz an Umlagerungsprodukt ist mit der damit verbundenen Molekülelentspannung zu erklären. Die Oxymymercurierungsprodukte des Bicyclo[2.2.2]octadiens (24 und 25)<sup>5)</sup> lagern sich bei der Demercurierung mit Natriumborhydrid nicht um, man erhält die gleichen Produkte 26, 27 und 28<sup>5)</sup> wie bei der Demercurierung mit Natriumamalgam.

<sup>8)</sup> E. C. Friedrich, J. Org. Chem. 34, 528 (1969); E. C. Friedrich und R. L. Holmstead, ebenda 36, 971 (1971); 37, 2546 (1972); 37, 2550 (1972).



Da die Molekülgeometrie von **24** bzw. **25** der von **4** bzw. **5** und **6** sehr ähnlich ist, ist anzunehmen, daß auch hier Radikallagerungen des Typs  $\mathbf{29} \rightleftharpoons \mathbf{30} \rightleftharpoons \mathbf{31}$  stattfinden. Die im Vergleich zu **21** geringere Stabilität von **31** bewirkt, daß **31** höchstens in sehr geringer Konzentration im Rahmen eines Gleichgewichts vorliegt und die isolierten Produkte ausschließlich durch Abfangreaktionen von **29** gebildet werden.

Auch bei der Umsetzung der Chlornitrile **32** mit Tributylzinnhydrid erhält man keine umgelagerten Produkt, es entstehen **33** und **34**.



Das intermediäre Radikal **35** ist offenbar durch die  $\text{CN}$ -Gruppe so stark stabilisiert, daß es die Homoallyl-Umlagerung nicht oder nur in sehr geringem Umfang im Rahmen eines Gleichgewichts eingeht.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Varian A 60 oder Jeol JNM-MH 100-Gerät (TMS als innerer Standard), IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrometer 421, GC-Trennung: Varian Aerograph S 700 oder 90 P.

Die Herstellung der Organoquecksilberverbindungen wurde in der vorstehenden Mitteilung<sup>5)</sup> beschrieben,  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ <sup>9)</sup>,  $\text{Ph}_3\text{SnH}$ <sup>9)</sup> und **32**<sup>10)</sup> wurden nach bekannten Verfahren hergestellt. Die Verbindungen **9**<sup>7)</sup>, **10**<sup>7)</sup>, **33**<sup>10)</sup> und **34**<sup>10)</sup> wurden durch Vergleich ihrer IR- und NMR-Spektren mit Literaturwerten bzw. authent. Proben identifiziert.

**Demercurierung von 4 (mit 6 verunreinigt) mit  $\text{NaBH}_4$** : Zu 1.16 g (3 mmol) **4**, gelöst in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , tropft man bei  $0^\circ\text{C}$  unter Rühren die Lösung von 0.50 g  $\text{NaBH}_4$  in 20 ml 2 N  $\text{NaOH}$  zu, trennt nach 5 min Rühren die organische Phase ab und erhält nach Destillation des Lösungsmittels 0.34 g (75%) farblose Flüssigkeit. Die Trennung mittels präparativer Gaschromatographie (PGC) (6 m Carbowax,  $130^\circ\text{C}$ , 250 ml  $\text{H}_2/\text{min}$ ) ergibt: **9**<sup>7)</sup> (9.4%, 25.5 min), **10**<sup>7)</sup> (0.7%, 19 min), **11** (81.5%, 14.5 min) und **12** (8.4%, 11 min). Von **5** (mit **6** verunreinigt) ausgehend erhält man die gleichen Ergebnisse.

<sup>9)</sup> A. E. Finholt, A. C. Bond, K. E. Wilzbach und H. I. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2692 (1947).

<sup>10)</sup> P. K. Freeman, D. M. Balls und D. J. Brown, J. Org. Chem. **33**, 2211 (1968).

*8-anti-Methoxy-endo-4-methylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien* (11): Farblose Flüssigkeit. — NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 3.80 (m, 1H); 4.05 (m, 1H); 4.50 (m, 1H); 5.00 (m, 1H); 6.30 (s, 1H, —O—CH); 6.78 (s, 3H); 7.30 (m, 1H); 7.45 (m, 1H); 7.65 (m, 1H); 9.13 (d,  $J$  = 7 Hz, 3H). — MS:  $m/e$  = 150.

*8-syn-Methoxy-endo-4-methylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien* (12): Farblose Flüssigkeit. — NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 3.71 (dd,  $J$  = 3.5, 6 Hz, 1H); 4.25 (m, 1H); 4.39 (dd,  $J$  = 3.5, 6 Hz, 1H); 4.78 (m, 1H); 6.18 (t,  $J$  = 4.5 Hz, 1H, —O—CH); 6.71 (s, 3H); 7.52 (m, 3H); 9.12 (d,  $J$  = 7 Hz, 3H). — MS:  $m/e$  = 150.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O (150.2) Ber. C 79.95 H 9.39

11: Gef. C 79.70 H 9.18

12: Gef. C 80.01 H 9.25

*Demercurierung von 7 und 8 mit NaBH<sub>4</sub>*: Zu 1.24 g (3 mmol) des Gemischs 7/8, gelöst in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, tropft man bei 0°C unter Rühren die Lösung von 0.50 g NaBH<sub>4</sub> in 20 ml 2 N NaOH, trennt nach 5 min Rühren die organische Phase ab und erhält nach Destillation des Lösungsmittels 0.45 g (85%) farblose Flüssigkeit. Die Trennung mittels PGC (6 m Carbowax, 160°C, 250 ml H<sub>2</sub>/min) ergibt: 13 (18.7%, 24.5 min), 14 (8.8%, 22.5 min), 15 (48.5%, 15 min) und 16 (24.0%, 12.5 min).

*exo-6-Acetoxy-exo-tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-8-en* (13): Farblose Flüssigkeit. — NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 4.22 (m, 2H); 5.10 (m,  $J$  = 8.5, 3 Hz, 1H, —O—CH); 7.15 (m, 2H); 7.83 (m, 1H); 8.09 (s, 3H); 8.80 (m, 1H); 9.10 (m, 2H); 9.78 (m, 2H).

*endo-6-Acetoxy-exo-tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-8-en* (14): Farblose Flüssigkeit. — NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 4.20 (m, 2H); 5.35 (m,  $J$  = 9, 3 Hz, 1H, —O—CH); 7.12 (m, 2H); 8.01 (s, 3H); 8.15 (m, 1H); 8.78 (m, 1H); 8.95 (m, 2H); 9.99 (m, 2H).

*8-anti-Acetoxy-endo-4-methylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien* (15): Farblose Flüssigkeit. — NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 3.80 (dd, 1H); 4.08 (m, 1H); 4.49 (dd, 1H); 4.92 (m, 1H); 5.01 (s, 1H); 7.32 (m, 3H); 8.08 (s, 3H); 9.11 (d,  $J$  = 7 Hz, 3H). — IR (CCl<sub>4</sub>): 3060, 3020, 1730, 1240, 1050, 1030 cm<sup>-1</sup>. — MS:  $m/e$  = 178.

*8-syn-Acetoxy-endo-4-methylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien* (16): Farblose Flüssigkeit. — NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  = 3.67 (dd, 1H); 4.10 (m, 1H); 4.34 (m, 1H); 4.68 (m, 1H); 5.00 (t,  $J$  = 4.5 Hz, 1H); 7.35 (m, 2H); 8.03 (s, 3H); 8.70 (m, 1H); 9.10 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 3H). — IR (CCl<sub>4</sub>): 3060, 3020, 1735, 1240, 1050 cm<sup>-1</sup>. — MS:  $m/e$  = 178.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (178.2) Ber. C 74.12 H 7.92

13: Gef. C 74.03 H 8.02

15: Gef. C 74.20 H 8.05

14: Gef. C 74.27 H 7.99

16: Gef. C 73.80 H 8.10

*Reduktion von 13 bzw. 14 mit LiAlH<sub>4</sub>*: 0.09 g (0.5 mmol) 13 in 20 ml Äther werden mit 0.1 g LiAlH<sub>4</sub> 30 min unter Rückfluß erhitzt. Die nach Hydrolyse und Abziehen des Äthers i. Vak. erhaltene Flüssigkeit ist lt. NMR-Spektrum mit dem beschriebenen<sup>7)</sup> entsprechenden Alkohol identisch. Analoges gilt für Verbindung 14.

*Umsetzung von 4 (mit 6 verunreinigt) mit Metallhydriden (LiAlH<sub>4</sub>, Bu<sub>3</sub>SnH, Ph<sub>3</sub>SnH)*: Zu 0.39 g (1 mmol) 4 (mit 6 verunreinigt), gelöst in dem in Tab. 1 angegebenen Lösungsmittel, wird bei der angegebenen Temperatur 1.2 mmol Metallhydrid gegeben und 30 min gerührt. Bei Verwendung von LiAlH<sub>4</sub> hydrolysiert man anschließend, bei Verwendung der Organozinnhydride werden die Produkte i. Vak. umkondensiert. Mittels GC-Analyse ergibt sich die prozentuale Zusammensetzung des Gemischs.

*Demercurierung von 24 (mit 25 verunreinigt) mit NaBH<sub>4</sub>*: 1.11 g (3 mmol) 24 (mit 25 verunreinigt)<sup>5)</sup> werden wie oben beschrieben mit NaBH<sub>4</sub> demercuriert. Man erhält 0.35 g farblose

Flüssigkeit, die auf Grund des NMR-Spektrums und der GC-Analyse aus 9.0% **26**<sup>5)</sup>, 87.9% **27**<sup>5)</sup> und 3.1% **28**<sup>5)</sup> besteht.

*Umsetzung von 32 mit Bu<sub>3</sub>SnH:* 1.80 g (10 mmol) **32** werden mit 2.91 g (10 mmol) Bu<sub>3</sub>SnH und 30 mg Azoisobutyronitril in 30 ml Benzol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Benzols und Umkondensieren bei 0.4 Torr/80°C Badtemp. erhält man **33**<sup>10)</sup> und **34**<sup>10)</sup> als farblose Flüssigkeit.

[123/76]