

## Umpolungsreaktionen über Radikale: CC-Bindungsbildung zwischen Ketonen und Alkenen

Bernd Giese\* und Ulrich Erfort

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt,  
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 15. Juli 1982

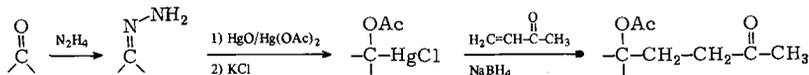
Die aus Ketonen gebildeten Hydrazone **1–11** lassen sich in einer allgemeinen Synthesemethode mit Alkenen **33a–m** zu den Produkten **34–44** umsetzen (Tab. 2 und 3). Entscheidende Zwischenstufen dieser Umpolungsreaktionen sind 1-Acetoxyalkyl-Radikale **49**, die aus den Organoquecksilbersalzen **14–24** durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  entstehen. Diese neue CC-Verknüpfungsreaktion kann auch ohne Isolierung der metallorganischen Verbindungen als Eintopfsynthese erfolgen (Tab. 4). – In Nebenreaktionen entstehen die Reduktionsprodukte **50**, wenn sehr sperrige Ausgangsverbindungen oder wenig reaktive Alkene eingesetzt werden (Tab. 5 und 6).

### Reactions with Umpolung via Radicals: CC-Bond Formation between Ketones and Alkenes

The hydrazones **1–11** from ketones react in a general synthetic procedure with alkenes **33a–m** to yield products **34–44** (table 2 and 3). Important intermediates of these reactions with umpolung are 1-acetoxyalkyl radicals **49** that are formed from organomercuric salts **14–24** by reduction with  $\text{NaBH}_4$ . This new CC-bond formation reaction can be carried out in a one-pot synthesis without isolation of the metalorganic compounds (table 4). – In side reactions the reduction products **50** are formed, if bulky starting compounds or less reactive alkenes are used (table 5 and 6).

Für die Umpolung<sup>1)</sup> des Carbonyl-Kohlenstoffatoms eines Aldehyds von einem Acceptor zu einem Donor gibt es eine Reihe von Methoden. Sie beruhen z. T. darauf, durch Einführung von Schwefel<sup>2)</sup>, Selen<sup>3)</sup>, Nitrilgruppen<sup>4)</sup> oder Heterocyclen<sup>5)</sup> die Abspaltung eines Protons vom Carbonylkohlenstoff des Aldehyds zu erleichtern. In Additionsreaktionen an elektronenarme Alkene wie Methylvinylketon wird dann die Synthese von 1,4-heterosubstituierten Alkenen möglich, wobei sich durch Wahl des Lösungsmittels die Konkurrenz zwischen 1,2- und 1,4-Addition lenken läßt<sup>6)</sup>. Die analoge Umpolung eines Ketons gelingt wegen des fehlenden Wasserstoffatoms am Carbonylkohlenstoff nur durch Spaltung einer Kohlenstoff-Heteroatombindung<sup>4,7)</sup>. Dabei sind 1,4-Additionen an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone bislang nur für Einzelfälle bekannt<sup>8)</sup>.

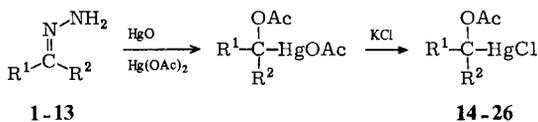
Kürzlich haben wir gefunden, daß die Überführung von Ketonen über Hydrazone in 1-Acetoxyalkylquecksilbersalze und ihre anschließende Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  eine CC-Verknüpfung zwischen dem Carbonylkohlenstoff eines Ketons und dem  $\beta$ -ständigen, vinyllischen C-Atom von elektronenarmen Alkenen ermöglicht<sup>9)</sup>.



Studien zur Anwendungsbreite und zum Mechanismus dieser Umpolungsreaktion sind Gegenstand dieser Arbeit.

## Synthese der Organoquecksilbersalze

In Abänderung der Methode von *Reutov*<sup>10)</sup> wurden die aus Ketonen erzeugten Hydrazone **1–13** mit einem dreimolaren Überschuß einer 2:1-Mischung aus  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  und  $\text{HgO}$  in siedendem Dioxan umgesetzt. Nach Beendigung der  $\text{N}_2$ -Abspaltung fällte man die gebildeten Organoquecksilbersalze als Chloride **14–26** aus.



Die Bildung der Organoquecksilbersalze erfolgt vermutlich über Diazverbindungen, die aus Hydrazonen durch Oxidation mit Quecksilbersalzen entstehen<sup>11)</sup> und leicht mit  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  in die 1-Acetoxyalkylquecksilbersalze übergeführt werden können<sup>12)</sup>. Wegen der raschen Zersetzung von Diazverbindungen durch Säuren wurde die Mercurierung in Gegenwart von  $\text{HgO}$  vorgenommen, das die entstehende Essigsäure zu  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  abfängt. Unter diesen Bedingungen entstanden die Organoquecksilbersalze in 45–72proz. Ausbeuten, wenn Hydrazone mit wenig sperrigen Alkylsubstituenten umgesetzt wurden (s. Tab. 1). Beim Einsatz von Isopropyl- oder *tert*-Butylgruppen sanken die Ausbeuten bis auf 14% ab.

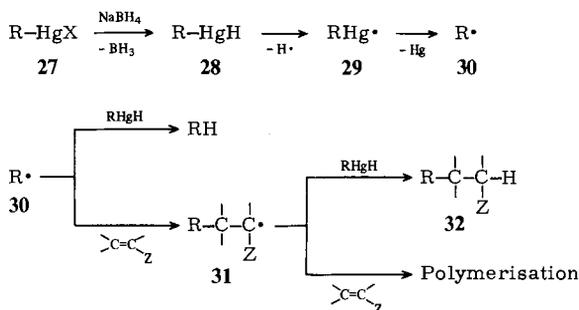
Tab. 1. Synthese der Organoquecksilbersalze **14–26** durch Umsetzung der Hydrazone **1–13** mit  $\text{HgO}/\text{Hg}(\text{OAc})_2$

Hydrazon	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Organoquecksilbersalze	Ausb. (%)
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	14	71
2	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	15	61
3	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	16	44
4	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	17	35
5	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	18	26
6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	19	46
7	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	14
8	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	21	30
9		[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	22	54
10		[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	23	52
11			24	66
12	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	25	73
13	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	26	25

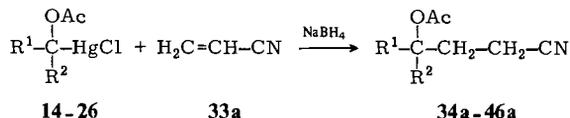
## CC-Verknüpfung

Die Reduktion von Alkylquecksilbersalzen **27** mit  $\text{NaBH}_4$  liefert Alkyl-Radikale **30**, wobei vermutlich Alkylquecksilberhydride **28** und Alkylquecksilber-Radikale **29** als Zwischenstufen auftreten<sup>13)</sup>. In Gegenwart elektronenarmer Alkene können die Alkyl-Radikale **30** zu den Addukt-Radikalen **31** abgefangen werden. Durch anschließende H-Übertragung entstehen die Syntheseprodukte **32**<sup>14)</sup>. Polymerisation tritt nicht ein, weil

im Gegensatz zum nucleophilen Alkyl-Radikal **30** das Addukt-Radikal **31** elektrophile Eigenschaften besitzt<sup>14, 15</sup>.



Diese CC-Verknüpfungsmethode läßt sich auf 1-Acetoxyalkylquecksilbersalze übertragen, wobei 1-Acetoxyalkyl-Radikale als Zwischenstufen auftreten<sup>9</sup>). Um den Einfluß der Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> in den Organoquecksilbersalzen **14**–**26** auf die Ausbeuten an den Produkten **34**–**46** zu untersuchen, wurden reduktive Verknüpfungen mit Acrylonitril (**33a**) durchgeführt. Hierzu löste man die Organoquecksilbersalze **14**–**26** sowie das Acrylonitril in Dichlormethan auf und reduzierte mit NaBH<sub>4</sub>, das in wenig Wasser suspendiert wurde. Die Quecksilberabscheidung war nach wenigen Minuten beendet. Filtration und Destillation lieferte die Produkte **34a**–**46a** in Ausbeuten, die in Tab. 2 zusammengestellt sind.



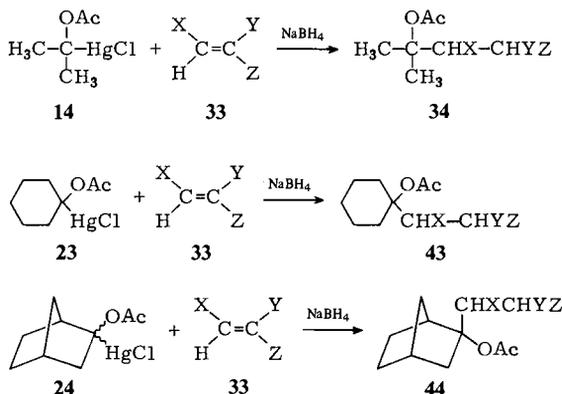
Tab. 2. Synthese der CC-Verknüpfungsprodukte **34a**–**46a** durch reduktive Verknüpfung der Organoquecksilbersalze **14**–**26** mit Acrylonitril (**33a**) bei 20 °C

Organoquecksilbersalze	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Produkt	Ausb. (%)
<b>14</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>34a</b>	70
<b>15</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>35a</b>	65
<b>16</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<b>36a</b>	66
<b>17</b>	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>37a</b>	62
<b>18</b>	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<b>38a</b>	46
<b>19</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>39a</b>	71
<b>20</b>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>40a</b>	33
<b>21</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<b>41a</b>	< 2 <sup>a)</sup>
<b>22</b>		[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	<b>42a</b>	72
<b>23</b>		[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub>	<b>43a</b>	73
<b>24</b>			<b>44a</b>	77
<b>25</b>	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	<b>45a</b>	< 2 <sup>a)</sup>
<b>26</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>46a</b>	< 2 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Die CC-Verknüpfungsprodukte waren nicht nachweisbar.

Die CC-Verknüpfungsprodukte entstanden in 62–77proz. Ausbeuten, wenn R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sterisch wenig anspruchsvolle Gruppen sind. Vergrößerte man den Substituenten R<sup>2</sup> von CH<sub>3</sub> über C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> und *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> nach *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, dann sank die Bildung der Produkte für R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub> von 70 über 66 und 62 auf 46% ab. Selbst das Organoquecksilbersalz **20** mit R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> bildete die Verbindung **40a** noch in 33proz. Ausbeute. Dagegen konnten CC-Verknüpfungsprodukte nicht mehr nachgewiesen werden, wenn die Edukte zwei *tert*-Butylgruppen tragen (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). Auch acylierte und phenylierte Organoquecksilbersalze (R<sup>2</sup> = COCH<sub>3</sub> und R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) führten nicht zu den entsprechenden Additionsprodukten.

Um den Einfluß der Substituenten am Alken kennenzulernen, wurden die 1-Acetoxyalkylquecksilbersalze **14**, **23** und **24** mit den Alkenen **33** zu den Verbindungen **34**, **43** und **44** umgesetzt (s. Tab. 3).

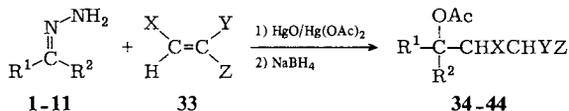


Tab. 3. Reduktive Verknüpfung der 1-Acetoxyalkylquecksilberchloride **14**, **23** und **24** mit den Alkenen **33** zu den Produkten **34**, **43** und **44**

Alken	X	Y	Z	Ausbeuten (%) an Produkten		
				<b>34</b>	<b>43</b>	<b>44</b>
<b>33a</b>	H	H	CN	70	73	77
<b>33b</b>	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	68	55	75
<b>33c</b>	H	H	COCH <sub>3</sub>		43	58
<b>33d</b>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	13	12	17
<b>33e</b>	H	CH <sub>3</sub>	CN		49	58
<b>33f</b>	H	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>			51
<b>33g</b>	H	Cl	CN	72	70	81
<b>33h</b>	H	Cl	Cl		27	31
<b>33i</b>	CN	H	CN	76	69	52
<b>33j</b>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	54	40	61
<b>33k</b>	CH <sub>3</sub>	H	CN			9
<b>33l</b>	O=C-O-C=O	H	H		75	57
<b>33m</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>			16

Die Zunahme der Ausbeuten an den CC-Verknüpfungsprodukten **34**, **43** bzw. **44** von etwa 15 bzw. 30 auf über 75%, wenn Phenyl- bzw. Chlorsubstituenten am Alken durch

Ester oder Nitrilgruppen ersetzt wurden, zeigt, daß die intermediär auftretenden Acetoxyalkyl-Radikale wie die heteroatomfreien Alkyl-Radikale nucleophile Eigenschaften besitzen<sup>15,16</sup>. Daß sich Crotononitril bzw. Methylfumarsäureester nur zu 9 bzw. 16% umsetzen, beruht wohl auf sterischen Effekten<sup>17</sup>. Analog zu Synthesemethoden, bei denen Alkene<sup>18</sup> bzw. Cyclopropane<sup>19</sup> solvomercuriert werden, ließen sich auch Hydrazone ohne Isolierung der Organoquecksilbersalze mit elektronenarmen Alkenen in Eintopfreaktionen verknüpfen.



Hierzu wurden die Hydrazone mit  $\text{HgO/Hg(OAc)}_2$  in siedendem Dioxan umgesetzt, nach Beendigung der  $\text{N}_2$ -Abspaltung ein 10facher Überschuß an Alken **33** zugefügt und mit  $\text{NaBH}_4$  reduziert. Nach dieser Methode fielen die Produkte häufig stark verunreinigt an, so daß vielfach eine chromatographische Reinigung nötig war. Die Gesamtausbeuten dieser Eintopfreaktionen waren deswegen niedriger als bei Synthesen mit Isolierung der 1-Acetoxyalkylquecksilberchloride (s. Tab. 4).

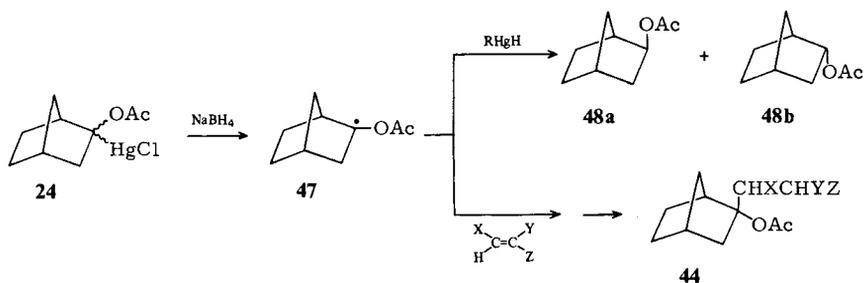
Tab. 4. Auf die Hydrazone bezogene Gesamtausbeuten bei Reaktionen mit (Methode A) und ohne Isolierung der Organoquecksilbersalze (Methode B; Eintopfverfahren)

Hydrazon	Alken	Reaktionsprodukt	Gesamtausbeute (%)	
			Methode A	Methode B
1	33a	34a	50	40
1	33b	34b	50	31
1	33g	34g	51	40
1	33i	34i	54	42
1	33k	34k	38	40
2	33a	35a	40	25
3	33a	36a	25	25
6	33a	39a	40	15
10	33a	43a	40	10
11	33a	44a	51	33

### Nebenprodukte und Folgeprodukte

Als wichtigste Nebenprodukte entstanden bei den Umsetzungen der 1-Acetoxyalkylquecksilbersalze mit  $\text{NaBH}_4$  in Gegenwart der Alkene **33** die H-Einfangsprodukte der Acetoxyalkyl-Radikale. Am Beispiel des Acetoxynorbornylquecksilbersalzes **24** wurde der Anteil der Reduktionsprodukte **48** in Abhängigkeit vom eingesetzten Alken **33** untersucht (s. Tab. 5).

Analog zu den Daten von Tab. 3 verringerten sich die gaschromatographisch bestimmten Ausbeuten in Tab. 5 beim Übergang vom Acrylonitril über Dichlorethen zum Crotononitril von 95 über 32 auf 9%. Gleichzeitig stieg die Menge an Reaktionsprodukt **48** von 4 auf 72% an. Die Summe aus den CC-Verknüpfungsprodukten **44** und Reduktionsprodukten **48** lag zwischen 81 und 99%. Nur mit Styrol sank dieser Wert

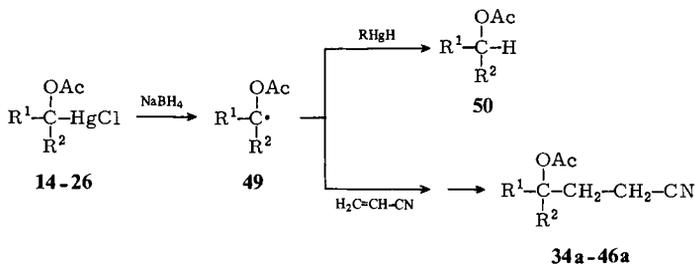


Tab. 5. Gaschromatographisch bestimmte Ausbeuten an CC-Verknüpfungsprodukten **44** und Reduktionsprodukten **48** bei der Umsetzung des Acetoxynorbonylquecksilbersalzes **24** mit NaBH<sub>4</sub> in Gegenwart der Alkene **33**

Alken	Ausb. (%) an CC-Verknüpfungsprodukt <b>44</b>	Reduktionsprodukt <b>48</b>
<b>33a</b>	95	4
<b>33b</b>	81	14
<b>33f</b>	64	28
<b>33h</b>	32	53
<b>33d</b>	17	58
<b>33k</b>	9	72
ohne Alken		83

auf 75% ab. Möglicherweise trat hier zu einem geringen Teil Dimerisation oder Oligomerisation ein. In Abwesenheit von Alkenen entstanden die H-Einfangsprodukte **48a** und **48b** in 83proz. Ausbeute. Diese hohe, in einzelnen Fällen nahezu quantitative Bildung der Produkte **44** + **48** und die Abhängigkeit der Ausbeute an den CC-Verknüpfungsprodukten **44** von der Reaktivität der Alkene<sup>16)</sup> belegt, daß der entscheidende Schritt dieser Synthese die Konkurrenzreaktion des Acetoxyalkyl-Radikals **47** zwischen H-Einfang und Alkenaddition ist.

Die H-Übertragung auf das Norbornyl-Radikal **47** erfolgte zu 80% von der *exo*- und zu 20% von der *endo*-Seite. Dagegen ließ sich im Gaschromatogramm und NMR-Spektrum jeweils nur ein CC-Verknüpfungsprodukt entdecken. Weil die Verbindung **44d** (radikalische Anlagerung an Styrol) identisch ist mit der aus Norbornanon und Phenylethylbromid über Grignard-Reaktion und Acetylierung hergestellten Substanz, kommt den CC-Verknüpfungsprodukten die *exo*-Struktur **44** zu.



Selbst in Anwesenheit des sehr reaktiven Acrylonitrils bildeten sich Reduktionsprodukte **50** in größerem Anteil, wenn die Organoquecksilbersalze sperrige Alkylreste trugen (s. Tab. 6).

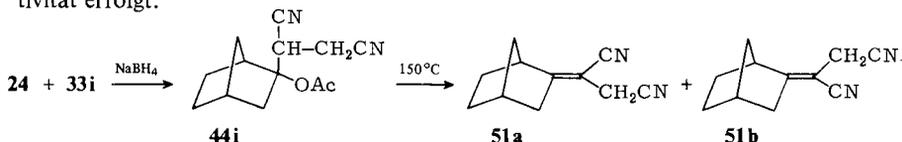
Tab. 6. Anteil der CC-Verknüpfungsprodukte **37a**, **38a**, **40a** und **41a** sowie Reduktionsprodukte **50** bei der Umsetzung der Organoquecksilbersalze **17**, **18**, **20** und **21** mit  $\text{NaBH}_4$  in Gegenwart von Acrylonitril (**33a**)

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. (%)	
		CC-Verknüpfungsprodukt	Reduktionsprodukt <b>50</b>
CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	62	9
CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	46	25
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	32	51
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<2 <sup>a)</sup>	75

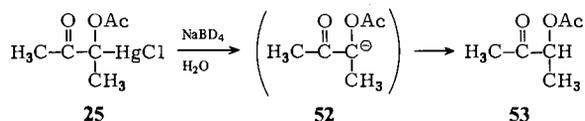
a) Das CC-Verknüpfungsprodukt war nicht nachweisbar.

Mit zunehmender Größe der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> nahm der Anteil der Reduktionsprodukte **50** von 9% (R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) über 25% (R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) und 51% (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) auf 75% (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) zu (Tab. 6). Dies zeigt, daß für den Angriff der Radikale **49** an Acrylonitril (**33a**) sterische Effekte eine größere Rolle spielen als für die H-Abstraktionsreaktionen.

Bei der Umsetzung des Norbornylquecksilbersalzes **24** mit Fumarodinitril erfolgte schon während der Destillation die Eliminierung zu einem 1:1-Gemisch der Alkene **51a** und **51b**. Wenn die Esterpyrolyse von **44i** einheitlich (z. B. als *cis*-Eliminierung) abläuft, dann läßt sich aus diesem 1:1-Verhältnis der Alkene schließen, daß der *exo*-Angriff von Fumarodinitril an das 2-Acetoxy-2-norbornyl-Radikal ohne Diastereoselektivität erfolgt.



Bei der Reaktion des acetoxy-substituierten Organoquecksilbersalzes **25** mit  $\text{NaBH}_4$  konnten in Gegenwart von Acrylonitril keine CC-Verknüpfungsprodukte nachgewiesen werden. Vermutlich erfolgt mit diesem Organoquecksilbersalz anstelle eines homolytischen ein heterolytischer Bindungsbruch unter Ausbildung des Anions **52**. Hierfür spricht, daß mit  $\text{NaBD}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  kein Deuterium eingebaut wird. Es konnte nur die un-deuterierte Verbindung **53** nachgewiesen werden, obwohl bei den über Radikale ablaufenden Reaktionen das Wasserstoff- bzw. Deuteriumatom nicht aus dem Lösungsmittel sondern aus dem zugesetzten Hydrid stammt<sup>13)</sup>.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: In CDCl<sub>3</sub>-Lösung, Varian A 60, Varian XL 100. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 125, Beckman Accu Lab 4. – Gaschromatographie: Perkin-Elmer Sigma 3, mit SE-30, Apiezon, Carbowax 20-M, Dexil 300- und Silicon OV-11-Säulen. – Schmelzpunkte: Apparatur nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Organoquecksilbersalze 14–26:* Eine schnell gerührte Suspension von 12.65 g (40.0 mmol) Quecksilberacetat und 4.33 g (20.0 mmol) Quecksilberoxid in 100 ml siedendem Dioxan wurde innerhalb von 10 min mit 20.0 mmol der Hydrazone **1–13**, gelöst in 20 ml Dioxan, versetzt. Nach Abkühlung auf Raumtemp. filtrierte man über eine Glasfritte und destillierte das Dioxan bei etwa 30 °C i. Wasserstrahlvak. ab. Der Rückstand wurde in 40 ml Dichlormethan aufgenommen und unter Rühren zu 80 ml einer 10proz. Kaliumchloridlösung gegeben. Die wäßrige Phase extrahierte man zweimal mit je 40 ml Dichlormethan und wusch die vereinigten organischen Phasen mit Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Destillation des Dichlormethans erhielt man die Organoquecksilbersalze **14–26**, die meist aus Ether/Hexan-Gemischen umkristallisiert wurden. Die Ausbeuten sind in Tab. 1 und die Elementaranalysen sowie physikalischen Daten in Tab. 7 zusammengestellt.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der CC-Verknüpfungsprodukte 34–44 aus den Organoquecksilbersalzen 14–24:* Zu einer Lösung von 2.5–6.0 mmol der 1-Acetoxyalkylquecksilbersalze **14–24** und 3.0–60 mmol des Alkens **33** in 5–10 ml Dichlormethan wurden unter Rühren bei etwa 5 °C 5.0–12 mmol NaBH<sub>4</sub>, aufgenommen in 1–3 ml Wasser, gegeben. Man ließ 30 min bei Raumtemp. reagieren, filtrierte über MgSO<sub>4</sub> und erhielt die CC-Verknüpfungsprodukte **34–44** durch Vakuumdestillation und gegebenenfalls anschließende Säulenchromatographie. Die Ausbeuten finden sich in Tab. 2 und 3, die Analysen und physikalischen Daten der erstmals hergestellten Verbindungen in Tab. 8. Beim Einsatz der Organoquecksilbersalze **17, 18, 20** und **21** wurden die Reduktionsprodukte **50** abgetrennt, s. Tab. 6.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der CC-Verknüpfungsprodukte 34–44 ohne Isolierung der Organoquecksilbersalze:* Zu 6.37 g (20.0 mmol) Hg(OAc)<sub>2</sub> und 2.17 g (10.0 mmol) HgO in 50 ml siedendem Dioxan tropfte man innerhalb von 5 min 10 ml einer Dioxanlösung, die 10.0 mmol des Ketonhydrazons **1–11** enthält. Nach Abkühlen auf 15 °C wurde mit 10–100 mmol an Alken **33** versetzt und unter Rühren 2.27 g (60.0 mmol) NaBH<sub>4</sub>, gelöst in 10 ml Wasser, rasch dazugegeben. Man ließ 30 min bei Raumtemp. reagieren, filtrierte über MgSO<sub>4</sub> und isolierte die CC-Verknüpfungsprodukte **34–44** durch Destillation und gegebenenfalls Säulenchromatographie. Die Ausbeuten enthält Tab. 4, die Analysen und physikalischen Daten der erstmals synthetisierten Verbindungen die Tab. 8.

*Allgemeine Vorschrift zur Bestimmung der CC-Verknüpfungsprodukte 44 und Reduktionsprodukte 48 bei der Umsetzung des 2-Acetoxy-2-norbornylquecksilberchlorids (24):* 97 mg (0.25 mmol) **24**, 2.5 mmol an Alken **33** und 0.1–0.2 mmol eines Standards wurden in 0.5 ml Dichlormethan gelöst und mit 19 mg (0.5 mmol) NaBH<sub>4</sub>, aufgenommen in 1 ml H<sub>2</sub>O, versetzt. Nach 5 min filtrierte man über MgSO<sub>4</sub> ab und bestimmte ohne weitere Aufarbeitung die Ausbeuten durch Integration der Gaschromatogramme. Als Standardsubstanzen wurden beim Einsatz von Acrylonitril (**33a**) Essigsäure-cyclohexylester, bei Crotononitril (**33k**) der Methylester **44f** und bei den übrigen Alkenen **33b, 33f, 33h** und **33d** das Nitril **44g** verwendet. Die nach Berücksichtigung der Flächenfaktoren erhaltenen Ausbeuten an CC-Verknüpfungsprodukten **44** und Reduktionsprodukten **48** sind in Tab. 5 zusammengestellt.

*Darstellung von 1-(2-Norbornyliden)-1,2-ethandicarbonitril (51):* Nach 2stdg. Erhitzen von 300 mg (1.3 mmol) 1-(2-Acetoxy-2-norbornyl)-1,2-ethandicarbonitril (**44i**) auf 150 °C wurden 190 mg (85%) des Alkens **51** bei 130 °C Badtemp./0.01 Torr im Kugelrohr destilliert. Gaschromato-

Tab. 7. Schmelzpunkte (°C), IR-Absorptionen (KBr; cm<sup>-1</sup>) und NMR-Daten (δ) sowie Analysen der Organoquecksilbersalze 14–26

	Schmp.	IR ν <sub>C=O</sub>	NMR		Summenformel (Molmasse)	Analyse	
			CH <sub>3</sub> CHg	CH <sub>3</sub> CO		C	H
14	90–92	1710	1.74	2.09	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ClHgO <sub>2</sub> (337.2)	Ber. 17.81 Gef. 17.64	2.69 2.53
15	66–68	1715	1.68	2.09	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ClHgO <sub>2</sub> (351.2)	Ber. 20.52 Gef. 20.27	3.16 3.16
16	45–47	1705	1.70	2.09	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> ClHgO <sub>2</sub> (365.2)	Ber. 23.02 Gef. 23.07	3.59 3.56
17	67–69	1710	1.66	2.12	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> ClHgO <sub>2</sub> (365.2)	Ber. 23.02 Gef. 22.76	3.59 3.60
18	77–79	1710	1.65	2.12	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> ClHgO <sub>2</sub> (379.3)	Ber. 25.34 Gef. 25.37	3.99 3.91
19	57–59	1695		2.12	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> ClHgO <sub>2</sub> (365.2)	Ber. 23.02 Gef. 22.87	3.59 3.40
20	82–84	1700		2.15	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> ClHgO <sub>2</sub> (393.3)	Ber. 27.49 Gef. 27.51	4.36 4.20
21	94–96	1700		2.20	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> ClHgO <sub>2</sub> (421.3)	Ber. 31.36 Gef. 31.45	5.02 5.03
22	60–62	1705		2.05	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> ClHgO <sub>2</sub> (363.2)	Ber. 23.15 Gef. 22.99	3.05 2.94
23	106–108	1690		2.10	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> ClHgO <sub>2</sub> (377.2)	Ber. 25.47 Gef. 25.40	3.47 3.29
24	90–92	1710		2.05	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ClHgO <sub>2</sub> (389.2)	Ber. 27.77 Gef. 27.50	3.37 3.20
25	103–105	1680 1700	1.92	2.23 2.29	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> ClHgO <sub>3</sub> (365.2)	Ber. 19.73 Gef. 19.71	2.48 2.55
26	42–43 (Zers.)		2.05	2.24			

a) Von dieser Substanz konnten keine korrekten Analysenwerte erhalten werden, weil sie sich schon bei Raumtemp. zersetzt.

Tab. 8. Siedepunkte ( $^{\circ}\text{C}$  Badtemp./Torr), IR-Absorptionen (KBr;  $\text{cm}^{-1}$ ) und NMR-Daten ( $\delta$ ) sowie Analysen der CC-Verknüpfungsprodukte 34–44

	Sdp.	$\nu_{\text{C=O}}$	IR	$\nu_{\text{C=N}}$	NMR $\text{CH}_3\text{CO}$	Summenformel (Molmasse)	C	H	N
<b>34g</b>	50/0.01	1730		2240	2.03	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$ (189.6)	Ber. 50.67 Gef. 50.57	6.38 6.37	7.39 7.07
<b>34i</b>	140/0.01	1740		2250	2.06	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (180.2)	Ber. 59.99 Gef. 59.99	6.71 6.66	15.55 15.67
<b>34j</b>	130/0.01	1740			1.98	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (274.3)	Ber. 56.92 Gef. 56.58	8.08 8.18	
<b>35a</b>	55/0.01	1725		2240	2.02	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (169.2)	Ber. 63.88 Gef. 63.65	8.93 9.02	8.28 8.54
<b>36a</b>	70/0.01	1725		2240	2.00	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (183.3)	Ber. 65.54 Gef. 65.28	9.35 9.42	7.64 7.52
<b>37a</b>	70/0.01	1725		2240	2.02	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (183.3)	Ber. 65.54 Gef. 65.25	9.35 9.56	7.64 7.53
<b>38a</b>	80/0.01	1725		2240	2.02	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (197.3)	Ber. 66.97 Gef. 67.05	9.71 9.74	7.10 7.20
<b>39a</b>	70/0.01	1725		2240	2.00	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (183.3)	Ber. 65.54 Gef. 65.31	9.35 9.46	7.64 7.57
<b>40a</b>	90/0.01	1725		2240	2.05	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (211.3)	Ber. 68.21 Gef. 68.40	10.02 10.26	6.63 6.88
<b>42a</b>	80/0.01	1725		2240	2.02	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (181.2)	Ber. 66.27 Gef. 66.26	8.34 8.33	7.73 7.55
<b>43a</b>	80/0.01	1725		2240	2.05	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (195.3)	Ber. 67.66 Gef. 67.62	8.78 8.90	7.17 7.38
<b>43b</b>	100/0.01	1735			2.00	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (228.3)	Ber. 63.14 Gef. 63.32	8.83 8.92	
<b>43d</b>	130/0.01	1720			2.00	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (246.4)	Ber. 78.01 Gef. 77.67	9.00 9.03	
<b>43e</b>	100/0.01	1710		2200	2.06	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (209.3)	Ber. 68.87 Gef. 68.51	9.15 9.28	6.69 6.84
<b>43g</b>	120/0.01	1730		2260	2.07	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ClNO}_2$ (229.7)	Ber. 57.52 Gef. 57.27	7.02 7.00	6.10 5.93
<b>43h</b>	100/0.01	1730			2.03	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (239.2)	Ber. 50.23 Gef. 50.21	6.74 6.89	
<b>43i</b>	62 <sup>a)</sup>	1720		2250 2260	2.12	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (220.3)	Ber. 65.43 Gef. 65.59	7.32 7.28	12.42 12.42

Tab. 8 (Fortsetzung)

	Sdp.	IR		NMR CH <sub>3</sub> CO	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
		$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=N}$			C	H	N
<b>43j</b>	140/0.01	1740		2.03	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> (314.4)	Ber. 61.13 Gef. 61.23	8.34 8.46	8.34 8.46
<b>43l</b>	115 <sup>a)</sup>	1715 1780 1860		2.07	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> (240.3)	Ber. 59.99 Gef. 59.69	6.71 6.89	6.71 6.89
<b>44a</b>	80/0.01	1725	2240	2.05	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> (195.3)	Ber. 67.66 Gef. 67.62	8.78 8.90	7.17 7.38
<b>44b</b>	100/0.01	1730 1745		1.95	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> (240.3)	Ber. 64.98 Gef. 65.17	8.39 8.59	8.39 8.59
<b>44c</b>	80/0.01	1720 1740		2.00	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> (224.3)	Ber. 69.61 Gef. 69.57	8.99 8.98	8.99 8.98
<b>44d</b>	100/0.01	1730		1.96	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> (258.4)	Ber. 79.03 Gef. 78.82	8.58 8.77	8.58 8.77
<b>44e</b>	100/0.1	1730	2240	2.06	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> (221.3)	Ber. 70.56 Gef. 70.52	8.65 8.71	6.33 6.61
<b>44f</b>	100/0.1	1730 1740		2.00	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> (254.3)	Ber. 66.12 Gef. 65.87	8.72 8.92	8.72 8.92
<b>44g</b>	120/0.1	1730	2250	2.07	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>2</sub> (241.7)	Ber. 59.63 Gef. 59.53	6.67 6.87	5.79 5.70
<b>44h</b>	100/0.1	1730		2.04	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (251.2)	Ber. 52.61 Gef. 52.39	6.42 6.44	6.42 6.44
<b>44i</b>	94 <sup>a)</sup>	1740	2260	2.10	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (232.3)	Ber. 67.22 Gef. 67.35	6.94 6.98	12.06 11.96
<b>44j</b>	140/0.01	1730 1740		2.00	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> (326.4)	Ber. 62.56 Gef. 62.57	8.03 8.22	8.03 8.22
<b>44k</b>	100/0.1	1730	2250	2.03	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> (221.3)	Ber. 70.56 Gef. 70.10	8.65 8.87	6.33 6.32
<b>44l</b>	88 <sup>a)</sup>	1720 1780 1860		2.05	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> (252.3)	Ber. 61.90 Gef. 61.25	6.39 6.34	6.39 6.34
<b>44m</b>	150/0.03	1740		2.01	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> (312.4)	Ber. 61.52 Gef. 61.61	7.74 7.97	7.74 7.97

a) Schmelzpunkt.

graphie und  $^{13}\text{C}$ -NMR zeigen das Vorliegen eines 1:1-Gemisches an, das vermutlich aus den *E/Z*-isomeren Alkenen **51a** und **51b** besteht. – IR: 1650 (C=C), 2220, 2260  $\text{cm}^{-1}$  (C $\equiv$ N). –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 2.58 (mc, 1H, CH), 3.24 (d, 2H, CH $_2$ ,  $J$  = 12.0 Hz). –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 18.9 bzw. 19.1 (CH $_2$ ), 27.2 bzw. 27.8 (CH $_2$ ), 27.4 (CH $_2$ ), 36.0 bzw. 36.5 (CH), 39.4 bzw. 39.6 (CH $_2$ ), 38.4 bzw. 40.7 (CH $_2$ ), 43.4 bzw. 46.4 (CH), 91.7 bzw. 92.4 (vinylisches C), 115.2 bzw. 116.8 (vinylisches C), 173.3 bzw. 173.5 (C $\equiv$ N).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$  (172.2) Ber. C 76.71 H 7.02 N 16.27 Gef. C 76.41 H 7.16 N 16.24

*Reduktion des 1-Acetoxy-1-acetyethylquecksilberchlorids (25)*: Eine Lösung von 730 mg (2.00 mmol) **25** in 2.5 ml Dichlormethan wurde mit 80 mg (2.0 mmol) NaBD $_4$ , aufgenommen in 0.5 ml H $_2$ O, versetzt. Filtration über MgSO $_4$  und Destillation lieferten 200 mg (77%) undeutertes 3-Acetoxy-2-butanon (**53**), dessen spektroskopische Daten mit den Literaturwerten<sup>20)</sup> übereinstimmen.

- 1) Zum Begriff Umpolung: *D. Seebach*, *Angew. Chem.* **91**, 259 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 239 (1979).
- 2) *E. J. Corey* und *D. Seebach*, *Angew. Chem.* **77**, 1134 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 1075 (1965); *D. Seebach*, *Synthesis* **1969**, 17.
- 3) *D. Seebach* und *A. K. Beck*, *Angew. Chem.* **86**, 859 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 806 (1974); *A. Anciaux*, *A. Eman*, *W. Dumont* und *A. Krief*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1617.
- 4) *G. Stork* und *L. Maldonado*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5286 (1971); *K. Deuchert*, *U. Hertenstein* und *S. Hünig*, *Synthesis* **1973**, 777; *H. Stetter* und *M. Schreckenberg*, *Angew. Chem.* **85**, 89 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 81 (1973).
- 5) *H. Stetter* und *H. Kuhlmann*, *Synthesis* **1975**, 379; *H. Stetter*, *Angew. Chem.* **88**, 695 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 639 (1976); *H. Stetter* und *A. Mertens*, *Chem. Ber.* **114**, 2479 (1981).
- 6) *S. Hünig* und *G. Wehner*, *Chem. Ber.* **113**, 302 (1980); *L. Wartski*, *M. El Bouz*, *J. Seyden-Penne*, *W. Dumont* und *A. Krief*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1543.
- 7) *W. Dumont*, *P. Bayet* und *A. Krief*, *Angew. Chem.* **86**, 857 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 804 (1974); *S. M. Makarochkina* und *A. P. Tomilov*, *Zh. Obshch. Khim.* **44**, 2566 (1974) [*Chem. Abstr.* **82**, 97610c (1975)].
- 8) *D. van Ende* und *A. Krief*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 457.
- 9) *B. Giese* und *U. Erfort*, *Angew. Chem.* **94**, 133 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 130 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 250.
- 10) *A. N. Nesmeyanov*, *O. A. Reutov* und *A. S. Loseva*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **111**, 835 (1956) [*Chem. Abstr.* **51**, 9535a (1957)]; *A. N. Nesmeyanov*, *O. A. Reutov*, *A. S. Loseva* und *M. Y. Khorlina*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1959**, 50 [*Chem. Abstr.* **53**, 14965 (1959)].
- 11) *M. Regitz*, *Diazoalkane*, Thieme, Stuttgart 1977.
- 12) *L. Hellermann* und *D. Newman*, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2859 (1932); *A. S. Gudkova*, *M. Ya. Alleinikova* und *O. A. Reutov*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1966**, 1165 [*Chem. Abstr.* **65**, 16999a (1966)].
- 13) *F. G. Bordwell* und *M. C. Douglass*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 993 (1966); *G. M. Whitesides* und *J. San Filipino*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6611 (1970); *R. P. Quirk* und *R. E. Lea*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 1925.
- 14) *B. Giese* und *J. Meister*, *Chem. Ber.* **110**, 2588 (1977).
- 15) *B. Giese* und *J. Meister*, *Angew. Chem.* **89**, 178 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 178 (1977); *T. Caronna*, *A. Citterio*, *M. Ghirardini* und *F. Minisci*, *Tetrahedron* **33**, 793 (1977); *J. Sorba*, *J. Fossey* und *D. Lefort*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, 967.
- 16) *B. Giese*, *G. Kretschmar* und *J. Meixner*, *Chem. Ber.* **113**, 2787 (1980); *B. Giese* und *J. Meixner*, *Chem. Ber.* **114**, 2138 (1981).
- 17) *B. Giese* und *S. Lachhein*, *Angew. Chem.* **93**, 1016 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 967 (1981).
- 18) *B. Giese* und *K. Heuck*, *Chem. Ber.* **114** 1572 (1981).
- 19) *B. Giese* und *W. Zwick*, *Chem. Ber.* **115**, 2526 (1982).
- 20) *M. Okano* und *T. Aratoni*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 2811.