

Acetoxymercurierung von Cyclopropanen und CC-Verknüpfung mit Alkenen

Bernd Giese* und Wolfgang Zwick

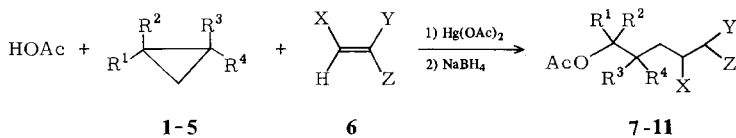
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 17. August 1982

Acetoxymercuration of Cyclopropanes and CC-Bond Formation with Alkenes

In one-pot syntheses acetic acid, cyclopropanes **1–5**, and alkenes **6** form products **7–11** (Table 1). This CC-bond formation occurs *via* acetoxymercuration of cyclopropanes **1–5** and reductive coupling with alkenes **6**.

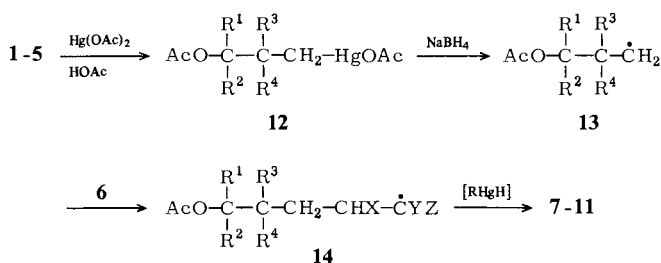
Kürzlich berichteten wir über eine Synthesemethode, in der Methanol, substituierte Cyclopropane und elektronenarme Alkene unter gleichzeitiger Öffnung des Dreiringes miteinander verknüpft wurden¹⁾. Dabei entstanden Ether, die sich nur unter stark sauren Bedingungen öffnen lassen. Wir haben jetzt eine Methode ausgearbeitet, die in der ringöffnenden CC-Verknüpfung von Cyclopropanen **1–5** mit Alkenen **6** die Ester **7–11** liefert, die für Folgereaktionen am Sauerstoff besser geeignet sind.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X, Y, Z s. Tab. 1
1, 7	C ₆ H ₅	H	H	H	
2, 8	C ₆ H ₁₃	H	H	H	
3, 9	H	[CH ₂] ₄		H	
4, 10	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	
5, 11	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	

Die Verknüpfung der drei Komponenten erfolgt durch Mercurierung der Cyclopropane **1–5** in Essigsäure und nachfolgende Umsetzung mit NaBH₄ in Gegenwart der Alkene **6**. Als Zwischenstufen treten hierbei Organoquecksilbersalze **12** auf²⁾, deren Reduktion die Radikale **13** liefert. Die Produkte **7–11** entstehen vermutlich in einer Addition der Radikale **13** an die Alkene **6** und anschließender H-Übertragung auf **14** durch ein Alkylquecksilberhydrid³⁾. Dabei greift das elektrophile Quecksilberacetat das am wenigsten substituierte C-Atom des Cyclopropanes²⁾ und das nucleophile Radikal **13** das am wenigsten substituierte C-Atom des Alkens an⁴⁾.

Die Reaktionen wurden ohne Isolierung der Organoquecksilbersalze als Eintopfsynthesen durchgeführt. Dabei entstanden die Produkte **7–11** in Ausbeuten, die in Tab. 1 zusammengestellt sind.



Tab. 1. Ausbeuten an Reaktionsprodukten 7–11 durch Acetoxymyrcurierung der Cyclopropane 1–5 und reduktive Verknüpfung mit Alkenen 6 in Eintopfsynthesen

Cyclopropan	Alken	X	Y	Z	% Ausb.
1	6a	H	H	CN	62
	6b	H	CH ₃	CN	41
	6c	H	Cl	CN	65
	6d	CO ₂ C ₂ H ₅	H	CO ₂ C ₂ H ₅	50
	6e	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	45
2	6a	H	H	CN	40
	6d	CO ₂ C ₂ H ₅	H	CO ₂ C ₂ H ₅	40
3	6a	H	H	CN	65
	6b	H	CH ₃	CN	46
	6c	H	Cl	CN	81
	6d	CO ₂ C ₂ H ₅	H	CO ₂ C ₂ H ₅	75
	6e	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	46
4	6a	H	H	CN	45
	6d	CO ₂ C ₂ H ₅	H	CO ₂ C ₂ H ₅	41
5	6a	H	H	CN	40

Die Abstufung der Ausbeuten folgt im wesentlichen der Reaktivität von Alkenen in Additionsreaktionen mit nucleophilen Alkyl-Radikalen⁹. So entstehen aus Acrylonitril (6a) die Produkte 7a–11a zu 40–65%. Eine elektronenspendende Methylgruppe am Alken führt zur Absenkung und ein elektronenziehendes Chloratom zur Erhöhung der Produktbildung. Fumarester reagiert ähnlich gut wie Acrylonitril, wobei der Übergang zum Mesaconester wieder mit einer Verringerung der Ausbeute einhergeht.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: In CDCl₃-Lösung, Varian A60, Varian XL100. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 125.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 7–11: 3.0 mmol Cyclopropan 1–5 und 1.05 g (3.3 mmol) Quecksilberacetat wurden in 10 ml Essigsäure 18–48 h auf 75 °C erhitzt. Nach Abdestillieren der Essigsäure i. Vak. versetzte man mit 15–60 mmol an Alken 6a–d, gelöst in 10 ml Dichlormethan, und reduzierte mit 250 mg (6.6 mmol) NaBH₄, das in 1 ml Wasser suspendiert war. Innerhalb von 20–60 min hatte sich das rasch ausgefallene Quecksilber zu einer Kugel vereinigt. Filtrieren über MgSO₄, Trocknen der organ. Phase und Destillation lieferte die Reaktionsprodukte 7–11 (Ausbeuten in Tab. 1).

Meist genügte Destillation, um analysenreine Produkte zu erhalten. Elementaranalysen und physik. Daten stehen in Tab. 2 und 3. Die Ansatzgröße kann um das 30fache vergrößert werden, ohne daß sich die Ausbeuten wesentlich ändern.

Tab. 2. Siedepunkte und Elementaranalysen der Produkte 7–11

		Sdp. (°C)/ Torr	Summenformel (Molmasse)		Analyse		
				C	H	N	
7a	6-Acetoxy-6-phenylhexannitril	120/0.07	C ₁₄ H ₁₇ NO ₂ (231.3)	Ber. 72.70 Gef. 72.51	7.41 7.32	6.05 6.22	
7b	6-Acetoxy-2-methyl-6-phenylhexannitril	140/0.07	C ₁₅ H ₁₉ NO ₂ (245.3)	Ber. 73.44 Gef. 73.26	7.80 7.85	5.71 5.68	
7c	6-Acetoxy-2-chlor-6-phenylhexannitril	125/0.1	C ₁₄ H ₁₆ ClNO ₂ (265.7)	Ber. 63.28 Gef. 63.02	6.07 6.19	5.27 5.21	
7d	5-Acetoxy-5-phenyl-1,2-pentandicarbonsäure-diethylester	145/0.1	C ₁₉ H ₂₆ O ₆ (350.4)	Ber. 65.13 Gef. 65.12	7.48 7.66		
7e	6-Acetoxy-6-phenyl-2,3-hexandicarbonsäure-diethylester	150/0.1	C ₂₀ H ₂₈ O ₆ (364.4)	Ber. 65.91 Gef. 66.00	7.74 7.83		
8a	6-Acetoxydodecannitril	100/0.08	C ₁₄ H ₂₅ NO ₂ (239.4)	Ber. 70.25 Gef. 70.06	10.53 10.47	5.85 5.54	
8d	5-Acetoxy-1,2-undecandicarbonsäure-diethylester	140/0.1	C ₁₉ H ₃₄ O ₆ (358.5)	Ber. 63.66 Gef. 63.82	9.56 9.70		
9a	<i>trans</i> -2-Acetoxy-1-cyclohexanbutannitril	120/0.1	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂ (209.3)	Ber. 68.87 Gef. 68.55	9.15 9.13	6.69 6.69	
9b	<i>trans</i> -2-Acetoxy- α -methyl-1-cyclohexanbutannitril	125/0.1	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂ (223.3)	Ber. 69.92 Gef. 70.03	9.48 9.42	6.27 6.09	
9c	<i>trans</i> -2-Acetoxy- α -chlor-1-cyclohexanbutannitril	135/0.08	C ₁₂ H ₁₈ ClNO ₂ (243.7)	Ber. 59.13 Gef. 58.97	7.44 7.60	5.75 5.60	
9d	3-(<i>trans</i> -2-Acetoxy-cyclohexyl)-1,2-propandicarbonsäure-diethylester	140/0.1	C ₁₇ H ₂₈ O ₆ (328.4)	Ber. 62.17 Gef. 61.20	8.59 8.65		
9e	1-(<i>trans</i> -2-Acetoxy-cyclohexyl)-2,3-butandicarbonsäure-diethylester	145/0.1	C ₁₈ H ₃₀ O ₆ (342.4)	Ber. 63.14 Gef. 63.25	8.83 8.80		
10a	6-Acetoxy-5,6-dimethylheptannitril	95/0.07	C ₁₁ H ₁₉ NO ₂ (192.3)	Ber. 66.97 Gef. 66.78	9.71 9.96	7.10 6.81	
10d	5-Acetoxy-4,5-dimethyl-1,2-hexandicarbonsäure-diethylester	130/0.08	C ₁₆ H ₂₈ O ₆ (316.4)	Ber. 60.74 Gef. 60.49	8.92 9.00		
11a	6-Acetoxy-5,5,6-trimethylheptannitril	110/0.1	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂ (211.3)	Ber. 68.21 Gef. 68.35	10.02 10.10	6.63 6.61	

Tab. 3. ¹H-NMR- und IR-Daten der Produkte 7–11

	¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS), δ	IR (Film) cm ⁻¹
7a	1.1–2.1 (m, 6H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 2.04 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.26 (mc, 2H, CH ₂ CN), 5.74 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 1H), 7.32 (s, 5H, C ₆ H ₅)	2250 (C≡N), 1740 (C=O)
7b	1.1–2.2 (m, 6H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 1.24 (d, <i>J</i> = 6.0 Hz, CH ₃), 2.04 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.50 (mc, 1H, CHCN), 5.75 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 1H), 7.32 (s, 5H, C ₆ H ₅)	2240 (C≡N), 1740 (C=O)

Tab. 3 (Fortsetzung)

	¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS), δ	IR (Film) cm ⁻¹
7c	1.4–2.3 (m, 6H, CH ₂ CH ₂ CH ₂), 2.07 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 4.41 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 1H, CHCN), 5.78 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 1H), 7.33 (s, 5H, C ₆ H ₅)	2250 (C≡N), 1740 (C=O)
7d	1.1–2.2 (m, 4H, CH ₂ CH ₂), 1.22 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 6H, 2CH ₃), 2.05 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.35–3.05 (m, 3H, CHCH ₂), 4.13, 4.16 (q, <i>J</i> = 7.0 Hz, je 2H, CO ₂ CH ₂), 5.77 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 1H), 7.33 (s, 5H, C ₆ H ₅)	1740 (C=O)
7e	1.12 (d, <i>J</i> = 7.0 Hz, 3H, CH ₃), 1.21 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 6H, 2CH ₃), 1.3–2.0 (m, 4H, CH ₂ CH ₂), 2.03 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.45–2.95 (m, 2H, CHCH), 4.11, 4.14 (q, <i>J</i> = 7.0 Hz, je 2H, CO ₂ CH ₂), 5.76 (mc, 1H, CH), 7.34 (s, 5H, C ₆ H ₅)	1740 (C=O)
8a	0.6–1.9 (m, 19H), 2.02 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.33 (t, <i>J</i> = 6.5 Hz, 2H, CH ₂ CN), 4.88 (mc, 1H, CH)	2250 (C≡N), 1740 (C=O)
8d	0.7–1.8 (m, 17H), 1.26 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 6H, 2CH ₃), 2.03 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.37–2.92 (m, 3H, CHCH ₂), 4.15, 4.18 (q, <i>J</i> = 7.0 Hz, je 2H, CO ₂ CH ₂), 4.85 (mc, 1H, CH)	1740 (C=O)
9a	0.7–2.2 (m, 13H), 2.05 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.2–2.5 (m, 2H, CH ₂ CN), 4.54 (mc, 1H, CHOAc)	2245 (C≡N), 1730 (C=O)
9b	0.8–2.2 (m, 13H), 1.30 (d, <i>J</i> = 7.0 Hz, 3H, CH ₃), 2.04 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.55 (mc, 1H, CHCN), 4.48 (mc, 1H, CHOAc)	2240 (C≡N), 1740 (C=O)
9c	0.7–2.4 (m, 13H), 2.05 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 4.49 (t, <i>J</i> = 6.4 Hz, 1H, CHCN), 4.54 (mc, 1H, CHOAc)	2250 (C≡N), 1740 (C=O)
9d	0.7–2.2 (m, 11H), 1.22, 1.24 (s, <i>J</i> = 7.0 Hz, je 3H, CH ₃), 2.00 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.35–3.02 (m, 3H, CHCH ₂), 4.07, 4.11 (q, <i>J</i> = 7.0 Hz, je 2H, CO ₂ CH ₂), 4.44 (mc, 1H, CHOAc)	1740 (C=O)
9e	0.7–2.2 (m, 1H), 1.13 (d, <i>J</i> = 7.0 Hz, 3H, CH ₃), 1.24 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 6H, 2CH ₃), 2.02 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.47–3.00 (m, 2H, CHCH), 4.10 (q, <i>J</i> = 7.0 Hz, 4H, 2CO ₂ CH ₂), 4.43 (mc, 1H, CHOAc)	1740 (C=O)
10a	0.89 (d, <i>J</i> = 6.5 Hz, 3H, CH ₃), 1.0–2.2 (m, 5H, CHCH ₂ CH ₂), 1.38, 1.42 (s, je 3H, CH ₃), 1.96 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.2–2.5 (m, 2H, CH ₂ CN)	2250 (C≡N), 1735 (C=O)
10d	0.91, 0.94 (d, <i>J</i> = 6.8 Hz, 3H, CH ₃), 1.24, 1.27 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, je 3H, CH ₃), 1.38, 1.42 (s, je 3H, CH ₃), 1.50–2.30 (m, 3H, CHCH ₂), 1.94, 1.97 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.35–3.00 (m, 3H, CHCH ₂), 4.15, 4.18 (q, <i>J</i> = 7.0 Hz, je 2H, CO ₂ CH ₂)	1735 (C=O)
11a	0.94 (s, 6H, 2CH ₃), 1.4–1.8 (m, 4H, CH ₂ CH ₂), 1.50 (s, 6H, 2CH ₃), 1.98 (s, 3H, CH ₃ CO ₂), 2.35 (mc, 2H, CH ₂ CN)	2250 (C≡N), 1735 (C=O)

¹) B. Giese und W. Zwick, Chem. Ber. **115**, 2526 (1982).

²) K. P. Zeller, H. Straub und H. Leditschke in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/2b, Thieme, Stuttgart 1974.

³) Es ist anzunehmen, daß die Reaktion analog dem in Lit.¹⁾ beschriebenen Mechanismus abläuft.

⁴) B. Giese und J. Meixner, Tetrahedron Lett. **1977**, 2779.

⁵) B. Giese und J. Meixner, Angew. Chem. **92**, 215 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 206 (1980); B. Giese und J. Meixner, Polym. Bull. **2**, 805 (1980).