

SYNTHESEN MIT VERBINDUNGEN $R_3M-Hg-MR_3$ UND $(R_2M-Hg)_n$ ($M=C, Si, Ge, Sn$)

XI* MERCURIERUNG UND DEMERCURIERUNG MITTELS DI-t-BUTYL-QUECKSILBER, $(CH_3)_3C-Hg-C(CH_3)_3$ ²

U. BLAUKAT³ und W. P. NEUMANN

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund (B.R.D.)

(Eingegangen den 6. Juli 1972)

SUMMARY

$Me_3CHgCMe_3$ (I) adds to strongly polar $C=C$ groups as well as to some $C\equiv C$ and $N=N$ groups resp., forming t-BuHg containing *cis*-products. Its reactivity is higher than that of Et_2Hg and equals that of $Me_3SiHgSiMe_3$ to some extent. In most examples, polar four-center transition states are assumed, but radical reactions occur, too. In the Hg containing adducts investigated, the t-BuHg group can be replaced by the Me_3Sn group easily, by using Me_3SnH . Hg is split off, and $i-C_4H_{10}$ is evolved quantitatively.

ZUSAMMENFASSUNG

$Me_3CHgCMe_3$ (I) addiert sich an stark polare $C=C$ -Gruppen, sowie an eine Anzahl von Verbindungen mit $C\equiv C$ - bzw. $N=N$ -Gruppen. Dabei entstehen t-BuHg-haltige *cis*-Produkte. Seine Reaktivität ist höher als die von Et_2Hg und gleicht bis zum gewissen Grade der von $Me_3SiHgSiMe_3$. In den meisten Beispielen wird ein polarer Vierzentren-Übergangszustand angenommen, aber auch radikalische Reaktionen kommen vor. Bei den hierauf geprüften Hg-haltigen Addukten kann die t-Bu-Hg-Gruppe leicht durch Me_3Sn ersetzt werden, wenn man mit Me_3SnH umsetzt. Hg wird abgeschieden, quantitativ entsteht $i-C_4H_{10}$.

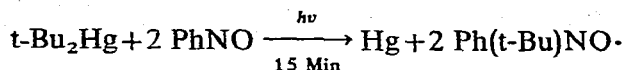
EINLEITUNG

Die vielseitigen Synthesen mit den sterisch gleichartigen Verbindungen $R_3M-Hg-MR_3$ ($M=C, Si, Ge, Sn$) werden in diesem Laboratorium seit längerem untersucht¹. Additionen mit R_3Si-Hg -^{1,4} und R_3Ge-Hg -Verbindungen⁵ warfen nun die Frage nach dem Verhalten der analogen R_3C-Hg -Gruppen auf. Die einfachste Verbindung dieser Art ist $(CH_3)_3C-Hg-C(CH_3)_3$, Di-t-butyl-quecksilber (I). Es wurde trotz der umfangreichen Literatur über Hg-Alkyle bis vor kurzem nur ein-

* Für X. Mitteilung siehe Ref. 1.

malerwähnt⁶, allerdings nur als Öl und ohne genauere Charakterisierung. Tatsächlich ist es, wie wir fanden², farblos, kristallin und lässt sich leicht rein darstellen. Seine Acidolyse entspricht derjenigen von anderen Hg-Dialkylen. Beim Durchleiten von HCl-Gas durch die Lösung von (I) fällt bei 0° sofort (CH₃)₃CHgCl aus. Der Mechanismus dürfte in Analogie zu anderen, gut untersuchten Beispielen ionisch sein⁷.

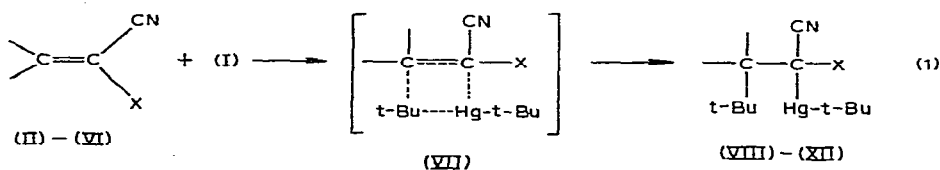
Jedoch kann t-Bu₂Hg auch radikalisch reagieren⁸. O₂ liefert schon bei -100° in Pentan unter Bestrahlung (Tageslichtlampe HPL 125 W) ein Peroxy-Radikal (intensives ESR-Singulett, das bei -20° verschwindet). Bei 20° lassen sich mittels Nitrosobenzol t-Bu-Radikale abfangen zum Nitroxid-Radikal, dessen Struktur⁹ einwandfrei ESR-spektroskopisch gesichert ist:



Auch mit dem Nitron PhCH=N(O)t-Bu werden Abfangprodukte freier Radikale beobachtet.

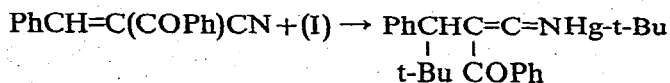
(I) ADDITIONSREAKTIONEN VON (I)

Unpolare Olefine reagieren mit (I) nur sehr träge, uneinheitlich oder gar nicht. Jedoch konnten wir die stark polaren olefinischen Doppelbindungen in Alkylidenmalodinitril- bzw.-cyanessigester-Derivaten [(II)-(VI)] schon bei Raumtemperatur mit (I) umsetzen, s. Gl. (1)*.



Das Quecksilber verbleibt im Molekül. Tabelle 1 enthält die so dargestellten Produkte (VIII) bis (XII). Interessant ist, dass hier eine 1,2-Addition stattfindet und nicht eine 1,4-Addition zum entsprechenden Ketenimin, bei der sich die günstige Hg-N-Bindung ausbilden könnte. Derartige 1,4-Additionen fanden wir mit Organozinnhydriden^{10,11}. Hieraus darf geschlossen werden, dass die Reaktion nach Gl. (1) nicht über freie Ionen verläuft, sondern offenbar über einen polaren 4-Zentren-Mechanismus (VII).

1,4-Addition von (I) ist jedoch nicht prinzipiell auszuschliessen. Dies zeigt eine entsprechende Umsetzung von (I) mit Benzal-cyanacetophenon. Das IR-Spektrum des öligen Reaktionsproduktes weist eine starke Ketenimin-Bande bei 2035 cm⁻¹ auf (Ausgangsverbindung 2180 cm⁻¹).



* Schwächer polare Diester R₂C=C(COOEt)₂ sowie (ROOC)₂C=C(COOR)₂ reagierten thermisch unter denselben Bedingungen nicht. Die Photo-Katalyse wird noch untersucht.

TABELLE 1

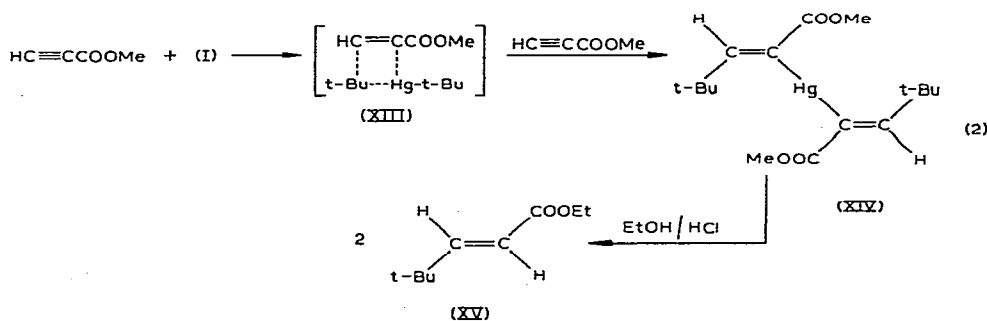
UMSETZUNGEN GEMÄSS GL. (1)

Verbindung	Reaktionsprodukt	Reaktions-Bedingungen (°C/Stdh.)	Eigen-schaften (Zers. P.)	Ausb. (%)
(CH ₃) ₂ C=C(CN) ₂ (II)	$\begin{array}{c} \text{t-Bu Hg-t-Bu} \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{C}(\text{CN})_2 \end{array}$ (VIII)	25/0.1	Kristalle farblos (141°)	40
(CH ₃) ₂ C=C(CN)COOEt (III)	$\begin{array}{c} \text{t-Bu Hg-t-Bu} \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{C}(\text{CN})\text{COOEt} \end{array}$ (IX)	25/12	Kristalle farblos (107°)	35-40
PhCH=C(CN) ₂ (IV)	$\begin{array}{c} \text{t-Bu Hg-t-Bu} \\ \quad \\ \text{PhCH} - \text{C}(\text{CN})_2 \end{array}$ (X)	20/18	Kristalle farblos (123°)	75 ^a
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH=C(CN) ₂ (V)	$\begin{array}{c} \text{t-Bu Hg-t-Bu} \\ \quad \\ \textit{p}\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH} - \text{C}(\text{CN})_2 \end{array}$ (XI)	80/3	Kristalle farblos (138°)	45 ^a
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ CH=C(CN) ₂ (VI)	$\begin{array}{c} \text{t-Bu Hg-t-Bu} \\ \quad \\ \textit{p}\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH} - \text{C}(\text{CN})_2 \end{array}$ (XII)	20/48	Kristalle farblos (136°)	65 ^a

^a Dargestellt von T. N. Mitchell. Weitere Untersuchungen: T. N. Mitchell, unveröffentlicht.

Das IR-Spektrum des Filtrats aus Reaktion (1) mit (III) zeigt neben (IX) geringe Mengen eines Ketemins and $\nu(\text{C}=\text{C}=\text{N})$: 2035 cm⁻¹.

Auch elektronenarme oder polare Alkine reagieren glatt mit (I). Propiolsäuremethylester setzt sich schon bei Raumtemperatur gemäss Gl. (2) um.



Auch hier entsteht das 1,2-Addukt, und nicht ein ebenfalls denkbares 1,4-Addukt (Hg-Ketenacetal)*. Hieraus darf auf einen 4-Zentren-Übergangszustand (XIII) geschlossen werden. Eine starke Stütze für diesen ist auch die *cis*-Struktur des

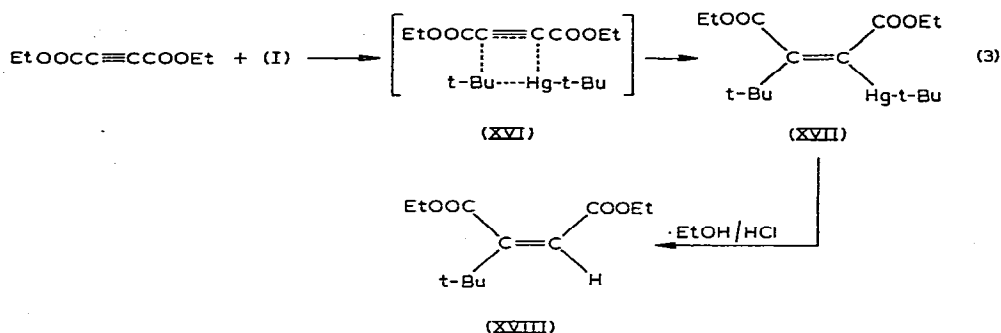
* Die Abwesenheit von Ketenacetal-Banden wurde im IR-Spektrum der Reaktionsgemische sowie aller Fraktionen sichergestellt.

Adduktes (XIV). Diese folgt aus der starken chemischen Verschiebung des Vinylprotonensignals im NMR-Spektrum¹². Das Fehlen der $^{199}\text{Hg}-\text{C}-\text{H}$ -Kopplung des Vinylprotons beweist gleichzeitig, dass Hg α -ständig zur Estergruppe ist. (XIV) ist thermisch und photolytisch nur schwer zu zersetzen, dagegen verläuft die Acidolyse glatt, siehe Gl. (2). Dabei findet keine *cis-trans*-Isomerisierung statt, wie das NMR-Spektrum des *trans*-Produktes (XV) eindeutig erweist.

Temperaturerhöhung auf 60° führt unter Hg-Abscheidung (100%) zur teilweisen Polymerisation des Esters. Hier treten also radikalische Reaktionen als Konkurrenz auf.

Neben dem Geschehen gemäss Gl. (2) findet untergeordnet eine Substitution des Alkin-Wasserstoffs durch Mercuri-Gruppen unter Entwicklung von Isobutan statt. Diese Komplikation entfällt beim Phenyl-Derivat $\text{PhC}\equiv\text{CCOOEt}$, aus dem ein Bis-Addukt entsteht, offenbar analog zu (XIV).

Aus Acetylendicarbonsäure-diäthylester und (I) entsteht, wenn man im Mol-Verhältnis 1/1 arbeitet, schon bei 0° glatt das Addukt (XVII), s. Gl. (3).

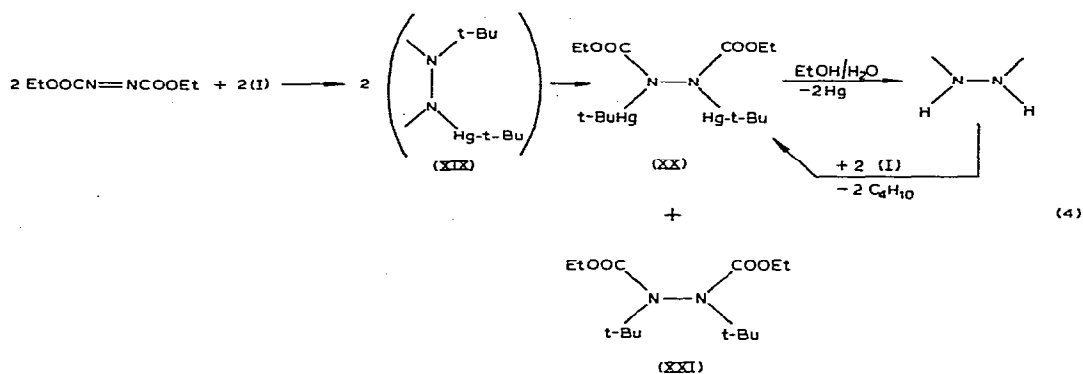


Da auch hier ein 1,2-Addukt entsteht, und nicht ein ebenfalls denkbare 1,4- oder 1,6-Addukt, darf wieder ein 4-Zentren-Übergangszustand (XVI) angenommen werden. Hierfür spricht auch, dass nach Hydrolyse ein *cis*-Produkt, *t*-Butyl-maleinsäureester (XVIII), entsteht, woraus man auf eine *cis*-Konfiguration des Adduktes (XVII) schliessen darf. Ein radikalischer Reaktionsmechanismus ist hier auch deshalb auszuschliessen, weil während des Ablaufes der Reaktion nach Gl. (3) keinerlei ESR-Signal zu beobachten ist. Das Addukt (XVII) zersetzt sich bei 80° rasch unter Abscheidung von Hg.

Azodicarbonsäure-diäthylester reagiert mit (I) rasch und vollständig schon bei -10° , siehe Gl. (4). Statt des erwarteten 1/1-Adduktes (XIX) erhielten wir jedoch vollständig, offenbar durch Disproportionierung, ein Gemisch aus (XX) und (XXI). Die Struktur von (XX) ist auch dadurch gesichert, dass es auf unabhängigem Wege aus dem Hydrazoester und (I) erhältlich ist*.

Dass (I) mit Azoverbindungen radikalisch reagieren kann, folgt auch aus seiner Umsetzung mit Azobenzol. Bei schwachem Erwärmen tritt keine Reaktion ein, wohl aber unter Belichtung mit einer Tageslicht-Lampe schon bei Raumtemperatur. Es tritt ein starkes ESR-Signal auf. Deshalb möchten wir auch für die Bildung von (XX) aus dem Azoester in Gl. (4) einen radikalischen Mechanismus mit in Betracht ziehen.

* Diese Reaktion ähnelt der bekannten¹³ Umsetzung von Säureamiden mit Aryl_2Hg .



Die Carbonylbande in (XX) liegt mit 1620 cm^{-1} ungewöhnlich niedrig. Hieraus folgt eine Wechselwirkung der Carbonylgruppen mit Hg-Liganden. Eine andere Alternative, das Vorliegen einer Azinstruktur mit $t\text{-BuHgO}$ -Gruppen, ist wegen der dann notwendigen anderen Absorption der Äthylprotonen im NMR-Spektrum auszuschliessen. Dies haben wir anhand von Vergleichssubstanzen, insbesondere $(\text{EtO})_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{OEt})_2$ ¹⁴, überprüft.

Die Umsetzung von (XX) mit Me_3SnH im Verhältnis 1/1 liefert nur (XXIII) neben nichtumgesetztem (XX). $\text{EtCOOC}-\text{N}(-\text{Hg}-t\text{-Bu})-\text{N}(-\text{SnMe}_3)-\text{COOEt}$ entsteht nicht. Hiermit stimmt überein, dass die Addition von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{Hg}-\text{GeMe}_3$ an Azoester nur die symmetrischen Addukte liefert, nicht jedoch $\text{EtOOC}-\text{N}(-\text{SiMe}_3)-\text{N}(\text{GeMe}_3)-\text{CO}_2\text{Et}$ ²⁰. Gemäss (7) setzt sich jedoch (XX) mit einer Mischung aus $\text{Me}_3\text{SnH}/\text{Et}_3\text{SnH}$ (1/1) sowohl zu den symmetrischen wie zum unsymmetrischen Bisstannylhydrazoester annähernd statistisch (1/2/1) um. Dies konnten wir massenspektrometrisch nachweisen (zum Prinzip dieser Demercurierungen siehe Abschnitt 2).

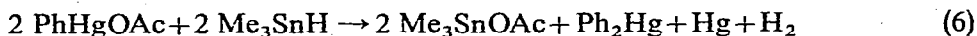
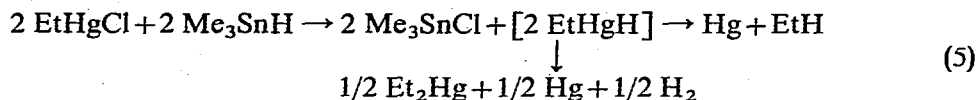
(I) erweist sich als beträchtlich reaktiver im Vergleich zu den übrigen Hg-Dialkylen, wie z.B. HgEt_2 : So gelang es uns nicht, HgEt_2 oder HgPh_2 gemäss (1)–(3) umzusetzen. Auch lässt sich eine Umsetzung gemäss (4) mit HgEt_2 nur erheblich langsamer (24 Stdn./25°) durchführen als mit (I). Die gleiche Abstufung lässt sich bei der Umsetzung von R_2Hg [$\text{R} = t\text{-Bu, Et, (Me}_3\text{Si)}_2\text{N, Ph}$] mit Trialkylzinnhydrid feststellen¹⁵. (I) nähert sich somit dem Verhalten von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{Hg}-\text{SiMe}_3$ *. Eine vollständige Erklärung für die überraschend hohe Reaktivität haben wir noch nicht. Denkbar ist eine Reaktivitätserhöhung durch den verstärkten induktiven Effekt der $t\text{-Bu}$ -Gruppen sowie durch die bei anderen Hg-Dialkylen mit verzweigten Alkylresten beobachtete Aufweitung der C–Hg-Bindung⁷, (siehe auch Stabilität und Bildungstendenz von $t\text{-Bu}$ -Radikalen bzw. -Carboniumion^{16,17}).

(2) DEMERCURIERUNG VON $t\text{-BuHgX}$ MITTELS ORGANOZINNHYDRIDEN

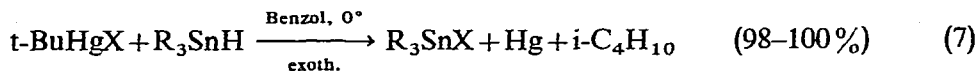
Die Umsetzung von Organoquecksilber-Verbindungen mit negativem Rest RHgX mit Organozinnhydriden verläuft meist unter Demercurierung (des negativen Restes) und Symmetrisierung des entstehenden Organoquecksilber-hydrides bzw.

* Orientierende Versuche zeigten, dass Benzochinon, *o*- und *p*-Naphthochinon sowie Chloranil in Lösung schon bei 0–20° mit (I) zu tiefgrünen Lösungen reagieren. Vorgänge und Produkte sind noch zu klären.

auch uneinheitlich. Dies gilt z. B. für $\text{EtHgCl}^{18,19}$ und PhHgOAc^{20} , siehe Gl. (5) und (6).



Setzen wir jedoch $t\text{-BuHgCl}$ mit R_3SnH um, so beobachteten wir keinerlei Symmetrisierung, sondern ausschliesslich einen Ablauf gemäss Gl. (7):



Die Aufarbeitung und Isolierung der Produkte ist damit recht einfach. In den bisher untersuchten Beispielen gelang es, diese Umsetzung auch auf kompliziertere Verbindungen $t\text{-BuHgX}$ zu übertragen, wie sie unter Abschnitt 1 beschrieben sind, siehe Tabelle 2. Auch hier ergibt sich eine glatte Verdrängung des Hg-Restes durch den Stannylrest und damit eine neue Möglichkeit der Stannylierung.

TABELLE 2

UMSETZUNGEN GEMÄSS GL. (7)

Verbindung $t\text{-BuHgX}$	R_3SnH	Reaktionsprodukt R_3SnX
$t\text{-BuHgCl}$	Me_3SnH	Me_3SnCl
XVII	Me_3SnH	$\text{EtOOC}(t\text{-Bu})\text{C}=\text{C}(\text{SnMe}_3)\text{COOEt}$ (XXII)
XX	$2 \text{Me}_3\text{SnH}$	$\text{EtOOC}(\text{Me}_3\text{Sn})\text{N}-\text{N}(\text{SnMe}_3)\text{COOEt}$ (XXIII)

Mit dem Mechanismus von Umsetzungen, die zu Gl. (7) analog sind, haben sich bereits andere Autoren befasst. So wird einerseits das intermediäre Auftreten von RHgH gefordert^{7,21}, andererseits ist aber auch eine elektrophile Reaktion mit einem 4-Zentren-Mechanismus^{7,22} in Betracht zu ziehen. Wir werden nähere Angaben zum Mechanismus anlässlich unserer Untersuchungen mit Stannyl-quecksilber-Verbindungen¹⁵ machen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuche wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Argonatmosphäre durchgeführt. Bezüglich Einzelheiten und Analytik siehe frühere Mitteilungen dieser Reihe¹. Elementaranalysen waren durch hohen Hg-Gehalt sowie Luftempfindlichkeit der Produkte beeinträchtigt*.

Darstellung von (I)

220 g (0.8 Mol) HgCl_2 , trocken und feinpulverisiert, rührt man bei -10° unter

* Tatsächliche Ausbeuten sind in der Regel weit höher als die isolierten. Es wurde sichergestellt, dass die Mutterlaugen keine weiteren Produkte enthalten.

Argon innerhalb 2 Stdn. in 3.2 Mol äther. $t\text{-BuMgCl}$ (600 ml Äther, über $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ getrocknet), durch Glaswolle filtriert. Nach 12-stdg. Rühren bei $20\text{--}25^\circ$ tropft man bei -10° 500 ml H_2O -gesättigten Äther und dann, unter intensivem Rühren, eiskalte gesättigte Seignettesalz-Lösung bis zur deutlichen Phasentrennung²⁴. Die ätherische Phase wird abgehebert, die wässrige 3 mal mit je 150 ml Äther gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 und Filtrieren (Argon-Glasfritte) destilliert man den Äther bei 50 mmHg ab und zieht den farblosen, festen Rückstand mehrmals mit absol. Hexan (insgesamt 2 l) aus. Es hinterbleibt $t\text{-BuHgCl}$. Zur Entfernung letzter Spuren davon gibt man zur Hexan-Lösung wenige ml Et_2NH und 2 g Cu-Pulver²³. Nach 24 stdg. Rühren wird filtriert und das Hexan im Vakuum entfernt. Ausb. 206.6 g (82.0%), Schmp. $58\text{--}60^\circ$, Zers. $128\text{--}130^\circ$ (Aufschäumen). (Gef.: C, 30.06; H, 5.65; Hg, 63.0. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Hg}$ (314.8) Ber.: C, 30.52; H, 5.76; Hg, 65.5). NMR in Benzol gegen TMS: τ 8.8 (Singulett), $J(^{199}\text{Hg}-\text{CH}_\beta)$ 104 Hz.

Photolyse von (I)⁸

Eine $2.5 \cdot 10^{-2}$ mol. Lösung von (I) in abs. Pentan wird bei -100° mit einer Tageslichtlampe (Typ HPL 125 N) im ESR-Gerät bestrahlt. Nach ca. 30 Sec tritt ein deutliches Singulett auf, dessen Intensität in 5 Min ansteigt und dann konstant bleibt. Wiederholung mit einer $3.5 \cdot 10^{-3}$ mol. Lösung führt zum gleichen Singulett. Bei -50° klingt es rasch ab, bei -20° wird kein Radikalsignal mehr beobachtet (rasche Hg-Abscheidung). g -Faktor 2.015, es handelt sich um das Radikal $t\text{-Bu-O-O}^\cdot$.

Umsetzungen mit (I) (Siehe hierzu auch Tabelle 1)

(I) mit (II)

Zu 3.15 g (10 mMol) (I) in Hexan werden bei 20° 1.06 g (10 mMol) (II) getropft. Nach wenigen Minuten fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abgenutscht und durch mehrmaliges Aufschlänmen in abs. Hexan gereinigt wird. Er zersetzt sich bei 20° unter Argon allmählich zu braunem Öl unter Hg-Abscheidung. IR-Absorptionen (cm^{-1}) 2170 ($\text{C}\equiv\text{N}$), keine $\text{C}=\text{C}$ -Bande. (Gef.: C, 38.41; H, 5.26; Hg, 48.2. $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{-Hg}$ (420.9) Ber.: C, 39.90; H, 5.46; Hg, 47.7).

(I) mit (III)

Zu 2.08 g (6.6 mMol) (I) in Hexan werden bei 20° 1.02 g (6.6 mMol) (III) gegeben. Nach 12-stdg. Rühren wird ein farbloser Niederschlag abgenutscht und mehrmals mit abs. Hexan gewaschen. IR-Absorptionen (cm^{-1}) 2175 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1645 (CO_2Et). Im Filtrat: 2035 (Ketenimin). (Gef.: C, 38.80; H, 6.18; Hg, 42.0. $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{NHg}$ (468.0) Ber.: C, 41.05; H, 6.25; Hg, 42.86).

(I) mit Propylidenessigester bzw. Äthylentetracarbonsäureester

Jeweils äquimolare Mengen werden zusammengeschmolzen und 48 Stdn. gerührt. Es erfolgt keine Umsetzung.

(I) mit Propiolsäuremethylester

1.68 g (20 mMol) Ester werden bei 0° zu 3.15 g (10 mMol) (I) in Hexan getropft. Nach 2 Stdn. wird auf 20° erwärmt. Nach 14 Tagen hat sich neben wenig Hg ein farbloser Niederschlag abgeschieden. Es wird abgefiltert und der Niederschlag mehrmals mit wenig kaltem Hexan und dann mit 2 ml abs. Et_2O gewaschen. Schmp. 95° , Sdp.

ca. 250° (Zers.). Reinausbeute an (XIV) 1.62 g (34%). (Gef.: C, 39.67; H, 5.59; Hg, 40.72. $C_{16}H_{20}O_4Hg$ (483.0) Ber.: C, 39.80; H, 5.43; Hg, 41.43). Mol.-Gew. 505 (Knauer-Osmometer, $T = 60^\circ$, Benzol); NMR-Spektrum: (DMSO- d_6 , gegen TMS) drei Singulett, C=C-H: τ 2.28; CH_3 : τ 6.37; t-Bu: τ 8.79; Integration: Ber.: 2/6/18, Gef.: 2/6.5/19. Im eingeeengten Filtrat wird Mercuripropiolester IR-spektroskopisch nachgewiesen ($\nu = 2155\text{ cm}^{-1}$) (Vergl. $(MeOOC-C\equiv C)_2Hg$ $\nu = 2155\text{ cm}^{-1}$; auf unabhängigen Wege dargestellt)¹⁵.

Acidolyse

250 mg (XIV) werden mit 5 ml EtOH/HCl (1/1) 1 Std. am Rückfluss gekocht. Aufarbeitung liefert ein Öl, das mittels präp. GC gereinigt wird. (Autoprep. 700; SE 30, 6 m; Inj. 180°, Säule 140°; 200 ml H_2 /Min). NMR-Spektrum ($CDCl_3$ gegen TMS) C=C-H: τ 3.02 und τ 4.25 (Dubletts), $-CH_2-$: τ 5.82 (Quartett), $-CH_3$: τ 8.7 (Triplet); t-Bu: τ 8.92 (Singulett). Integration: Ber. 1/1/2/3/9, Gef. 1/1/2/3/8. Die Verwendung von EtOH/HCl bedingte gleichzeitig Umsetzung zum Et-Ester.

(I) mit Acetylendicarbonsäure-diäthylester

Zu 6.3 g (20 mMol) (I) in Hexan werden bei 0° 3.40 g (20 mMol) Diester gegeben. Die Lösungsmittel wird nach 8 Stdn. entfernt. Nach 10 Tagen ist neben Spuren von Hg ein dickflüssiges Öl entstanden. Das Produkt wird aufgeteilt: (a) Bei 80° fällt unter gleichzeitiger Polymerisation des Öls Hg aus (100%). (b) Durch 1 Std. Kochen am Rückfluss mit 10 ml EtOH/HCl (1/1) wird (XVII) hydrolysiert. Es wird aufgearbeitet und mittels präp. GC (Autoprep 700; SE 30, 6 m; Inj. 230°, Säule 180°; 200 ml H_2 /Min) von Verunreinigungen abgetrennt. (Gef.: C, 62.57; H, 8.79. $C_{12}H_{20}O_4$ (228.3) Ber.: C, 63.14; H, 8.83). NMR-Spektrum ($CDCl_3$ gegen TMS): C=C-H: τ 3.82 (Singulett), $-CH_2-$: τ 5.78 (Quartett), $-CH_3$: τ 8.68 (Triplet), t-Bu: τ 8.72 (Singulett); Integration: Ber. 1/4/6/9, Gef. 1/4.1/17 (Summe).

(I) mit Azocarbonsäure-diäthylester

Zu 3.15 g (10 mMol) (I) in Hexan werden bei -10° langsam 1.74 g (mMol) Ester getropft. Unter Aufsieden fällt momentan ein farbloser Niederschlag aus. Nach 2 Stdn. Rühren bei 20° wird dieser unter Argon abgenutscht und mehrmals mit abs. Hexan ausgewaschen. Ausb. 2.4 g (XX) (70% d. Th.), Zers. P. 193°. (Gef.: C, 24.84; H, 4.23, Hg, 56.5. $C_{14}H_{28}N_2O_4Hg_2$ (689.6) Ber.: C, 24.40; H, 4.12; Hg, 58.2). Mol.-Gew. 690 (MS*); IR-Spektrum: 1620 cm^{-1} (CO_2Et). NMR-Spektrum (in CH_2Cl_2 gegen TMS): CH_2 : τ 8.76 (Triplet), CH_3 : τ 5.95 (Quartett), t-Bu: τ 8.5 (Singulett). Integration: Ber. 4/6/18, Gef. 4/6/18; $J(^{199}Hg-CH_3)$ 215 Hz. Das Filtrat enthält (XXI) und etwas (XX). Farbloses Öl nach Eindampfen, $\nu(COOEt) = 1705\text{ cm}^{-1}$.

(I) mit Hydrazoester

3.15 g (10 mMol) (I) werden mit 0.9 g (ca. 5 mMol) Hydrazodicarbonsäure-diäthylester in Benzol 12 Stdn. auf 80° erhitzt. Der Niederschlag wird abgenutscht und nochmals mit abs. Et_2O gewaschen. IR-Spektrum: $\nu = 1620$, sowie 1695 und 1755 cm^{-1} . Nach erneutem Waschen mit abs. Et_2O werden 0.71 g (20.5%) an reinem (XX) isoliert.

* MS, Massenspektroskopie.

Hydrolyse von (XX)

0.15 g (0.21 mMol) (XX) werden 4 Stdn. mit 2 ml EtOH/H₂O (1/1) am Rückfluss gekocht. Die Lösung wird vom abgeschiedenen Hg (67 mg; 82%) abgehebert und ausgeäthert. Nach Eindampfen der ätherischen Phase bleibt ein hellgrauer Rückstand, durch geringe Mengen an Hg verunreinigt. IR-Spektrum, Schmp. (126–128°) und Mischschmp. (129°) identifizieren ihn als Hydrazoester.

t-BuHgCl mit Me₃SnH

0.52 g (1.8 mMol) t-BuHgCl in 10 ml abs. Benzol werden bei 0° mit 0.23 ml (1.8 mMol) Me₃SnH versetzt. Deutlich exotherme Reaktion unter Hg-Abscheidung (100%) und ausschliesslicher i-Butanentwicklung. Me₃SnCl wird durch GLC sowie NMR identifiziert. t-Bu₂Hg entsteht nicht.

Eine äquimolare Mischung aus t-Bu₂Hg/HgCl₂ reagiert mit Me₃SnH (gleiche Reaktionsbedingungen wie oben) ebenfalls zu Hg, i-Butan und Me₃SnCl.

(XVII) mit Me₃SnH

(XVII) wird bei 0° in Hexan mit der äquimolaren Menge Me₃SnH demercuriert (Hg-Abscheidung 100%). Als einziges gasförmiges Produkt entsteht i-C₄H₁₀ (GC: Perkin-Elmer F 20 H, Säule Al₂O₃ 150°, He 30 ml/Min). Ein farbloses, bei 20° rasch verharzendes Öl verbleibt als Vakuum-Rückstand (20°/10 mm). IR (cm⁻¹): 1705 (COOEt), 1600 (C=C), 510, 535, nach Verdünnen 525 (Sn-C). NMR (CCl₄ gegen TMS): τ 5.84 (-CH₂-, Quartett), τ 8.80 (-CH₃ und t-Bu als Summe, Triplett und Singulett), τ 9.86 (-SnMe₃, Singulett $J(^{117/119}\text{Sn}-\text{CH})$: 54 und 57 Hz). Integration: Ber. 4/15/9, Gef. 4/15.7/8.8. Hydrolyse: Acidolyse durch konz. HCl/EtOH (1/1), 1 Woche bei 20°. IR und NMR des eingeeengten (40°/1 mm) Rohproduktes im wesentlichen identisch mit (XVIII).

(XX) mit 2 Me₃SnH

Zu 2.70 g (4 mMol) (XX) in 10 ml abs. CH₂Cl₂ werden bei 0° 1.32 g (8 mMol) Me₃SnH getropft. Schwach exotherme Reaktion, nach 15 min. quant. Hg-Abscheidung unter i-Butanentwicklung (ausschliesslich) (GC). Farbl. Festprodukt, Zers. P. 163° nach Digerieren mit insgesamt 30 ml abs. CH₂Cl₂ und üblichem Aufarbeiten. (Gef. C, 30.52; H, 6.10; Sn, 48.2; Mol-Gew. 501.6 (MS). C₁₂H₂₄O₄N₂Sn₂ Ber. C, 28.72; H, 5.62; Sn, 47.31; Mol-Gew. 501.8). IR (cm⁻¹): 1670 und 1690 (COOEt). NMR (CCl₄ gegen TMS): τ 6.03 (-CH₂-, Quartett), τ 9.04 (-CH₃, Triplett, τ 9.57 (-SnMe₃, Singulett). Integration: Ber. 4/6/18, Gef. 4/8.3/16. M-CH₃: 487 (MS). Die Struktur von (XXIII) wurde auch mittels MS sichergestellt²⁴.

DANK

Für geschickte experimentelle Mitarbeit danken wir Frau D. Latzke und Herrn E. Lieberknecht, mehreren wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern des Instituts für die Aufnahme von Massenspektren, NMR- und ESR-Spektren sowie sonstigen Analysen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Sachbeihilfe bzw. wertvolle Chemikalien.

LITERATUR

- 1 G. Neumann und W. P. Neumann, *J. Organometal Chem.*, 42 (1972) 277, dort frühere Zitate.
- 2 Kurzmitteilung: W. P. Neumann und U. Blaukat, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 625; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 611.
- 3 U. Blaukat, *Teil der Dissertation*, Universität Dortmund, 1971.
- 4 H. P. Becker und W. P. Neumann, *J. Organometal Chem.*, 37 (1972) 57.
- 5 K. Kühlein, W. P. Neumann und H. P. Becker, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 876.
- 6 S. Marvel und H. O. Calvery, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45 (1923) 820.
- 7 F. R. Jensen und B. Rickborn, "Electrophilic Substitution of Organomercurials", McGraw-Hill, New York, 1968; dort weitere Zitate.
- 8 B. Schroeder, *Dissertation*, Universität Dortmund, in Vorbereitung.
- 9 A. K. Hoffmann, A. M. Feldmann und E. Gelblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 646.
- 10 E. Müller, R. Sommer und W. P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.*, 718 (1968), 1.
- 11 R. Sommer, E. Müller und W. P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.*, 721 (1969) 1.
- 12 A. N. Kurtz, W. E. Biltrups, R. B. Greenlee, H. F. Hamil und W. T. Pace, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 3141.
- 13 G. A. Razuvaev und N. S. Vyazankin, *Zh. Obshch. Khim.*, 22 (1952) 640.
- 14 Dargestellt analog zu: J. Thiele *et al.*, *Liebigs Ann. Chem.*, 303 (1898) 56.
- 15 U. Blaukat und W. P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 16 Ch. Rüchardt, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 845.
- 17 Ch. Rüchardt und I. Mayer-Ruthardt, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 593.
- 18 J. Baukov, J. Belavin und J. F. Lucenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 1092.
- 19 N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev und S. P. Korneva, *Zh. Obshch. Khim.*, 33 (1963) 1041.
- 20 T. N. Mitchell. Privatmitteilung.
- 21 G. M. Whiteside und J. San Filippo, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6611.
- 22 C. K. Ingold, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1964) 1191.
- 23 F. Hein und K. Wagler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 58 (1925) 1499.
- 24 H. P. Ritter, unveröffentlicht.