

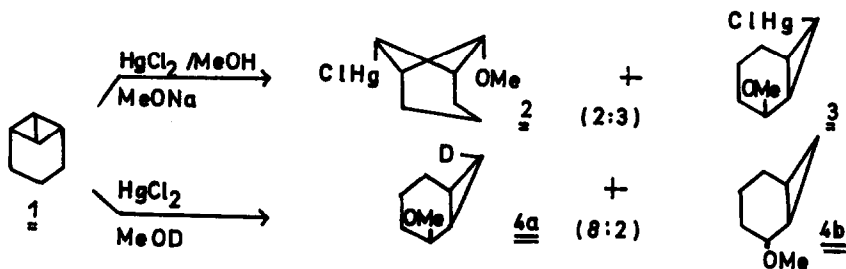
ZUR RINGÖFFNUNG VON TRICYCLO[4.1.0.0^{2,7}]HEPTAN
MIT METALLVERBINDUNGEN IN METHANOL

E. Müller

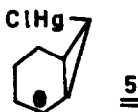
Institut für Organische Chemie der Universität D 75 Karlsruhe

(Received in Germany 27 January 1973; received in UK for publication 28 February 1973)

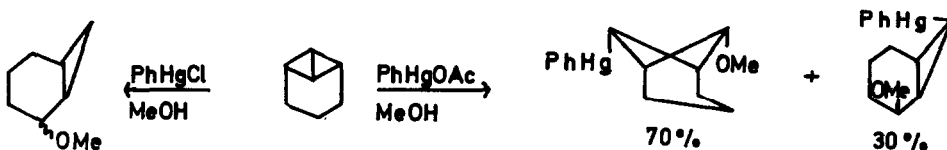
Die Bildung von 2-Methoxynorcaran bei der Reaktion von Tricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]heptan 1 in CH₃OH mit AgClO₄ oder [Rh(CO)₂Cl]₂ wurde als Nachweis für metallsubstituierte Carboniumionen bei der metallkatalysierten Ringöffnung von 1 angesehen¹. Bei der Reaktion von 1 mit HgCl₂ in CH₃OD erhielten wir neben Spuren von Oxymerkurierungsprodukt spezifisch endo deuteriertes (NMR D- \dot{C} -H bei $\tau = 9.50$, t, J = 9Hz, 1H) 2-Methoxynorcaran 4a und 4b, in CH₃OH/CH₃ONa dagegen weitgehend Addukte 2 und 3²⁾:



Formuliert man die Bildung von 4 über Hg-substituierte Zwischenstufen, so müßte der Austausch von -HgCl gegen D in dem Ion 5 ablaufen, da 2 und 3 in CH₃OH/HgCl₂ stabil sind.

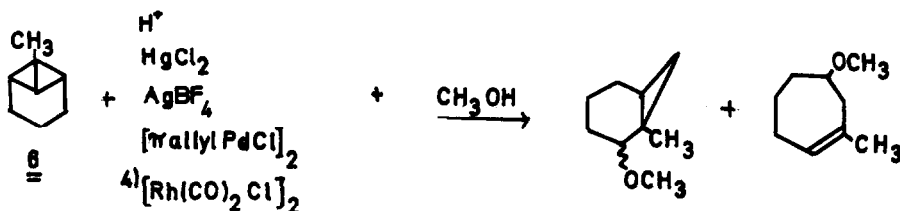


Aus der Umsetzung von 1 in CH₃OH mit PhHgOAc zu Addukten, mit PhHgCl hingegen zu 2-Methoxynorcaran:



folgt, daß die Reaktion mit PhHgCl nicht über ein PhHg-substituiertes Norcaranyl-kation mit anschließendem Austausch PhHg- gegen H verlaufen kann, da dieses Ion keine Substitution von PhHg- erfährt, wie die Reaktion von 1 mit PhHgOAc zeigt.

Die Entstehung von 4 muß daher auf einer direkten Protonierung von 1 durch $\text{CH}_3\text{OH}/\text{PhHgCl}$ bzw. $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HgCl}_2$ beruhen, wobei entweder das Proton selbst oder ein protonenübertragender CH_3OH -Metallkomplex angreift. Die Stereochemie von 4 (D endo-ständig) entspricht ebenfalls der Protonierung; 1 ergibt in CH_3OD mit D^+ , HgCl_2 , Ag^+ , $[\text{allylPdCl}]_2$ oder $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ebenfalls 4, wobei der Rh-Komplex auch in CH_3OD zum Teil katalysierte Umlagerung zu Dienen bewirkt³. Ferner entsteht aus 6 mit verschiedenen Metallverbindungen stets das gleiche Gemisch:



Es ist naheliegend, daß wie hier beim HgCl_2 nachgewiesen, auch die Reaktion von 1 mit Ag^+ , dem Pd- oder Rh-Komplex und anderen Metallverbindungen in CH_3OD zu 4 eine Protonierung von 1 ist⁴ und somit der angegebene Beweis¹ der metallsubstituierten Carboniumionen bei der metallkatalysierten Reaktion von 1 nicht schlüssig ist.

Literatur und Fußnoten

- 1 P.G.Gassman u. T.J. Atkins, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4597 (1971), M. Sakai, H.H. Westberg, H. Yamaguchi u. S. Masamune, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5611 (1971)
- 2 Strukturbeweis und Spektren siehe vorstehende Mitteilung
- 3 Diese Reaktionen wurden bereits in CH_3OH beschrieben, siehe Lit. 1 und G. Szeimies, J. Amer. Chem. Soc. 92, 571 (1970)
- 4 Die Umsetzung mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ist beschrieben von: P.G.Gassman u. T.J. Atkins, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7748 (1972)
In dieser Arbeit wird für die Reaktion mit Rh in MeOH entgegen früheren Publikationen die Möglichkeit der Protonierung erwogen, aber für nicht wahrscheinlich gehalten.