

OXYMERKURIERUNG VON TRICYCLO[4.1.0.0^{2,7}]HEPTAN

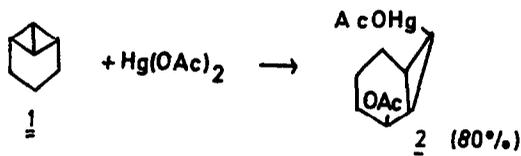
E. Müller

Institut für Organische Chemie der Universität D 75 Karlsruhe

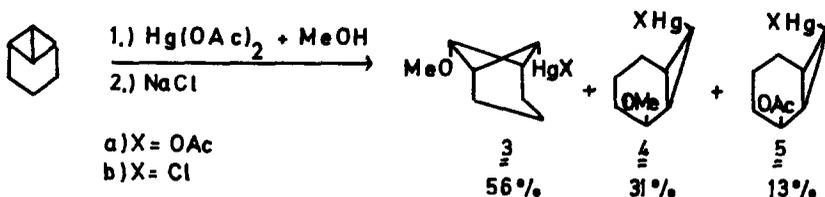
(Received in Germany 27 January 1973; received in UK for publication 28 February 1973)

Bei der von WIBERG¹ beschriebenen Protonierung von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan 1 mit Essigsäure oder CH₃OH/H⁺ entstehen 2-Norcaranyl- und Cyclohept-1-en-4-yl-derivate.

Wir fanden, daß 1 mit Hg(OAc)₂ in CCl₄ oder THF in 80 % Ausbeute 2 ergibt. Das restliche Öl besteht aus Stereoisomeren und Cyclopropanringöffnungsprodukten.



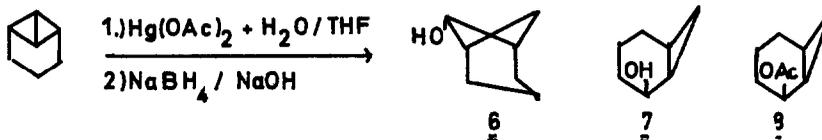
Die Struktur von 2 (Fp. 96°) folgt aus NMR-Daten ($\tau = 8.85$ (t, J = 9Hz, 1H Hg- \dot{C} -H)) und der Demercurierung mit NaBH₄ zu endo-2-Norcaranylacetat. In CH₃OH hingegen entsteht aus 1 und Hg(OAc)₂ hauptsächlich die Norpinyl-Hg-Verbindung 3 neben den Norcaranylderivaten 4 und 5, wobei sich die primär entstehenden Hg-acetate mit NaCl in die Hg-chloride umwandeln lassen.



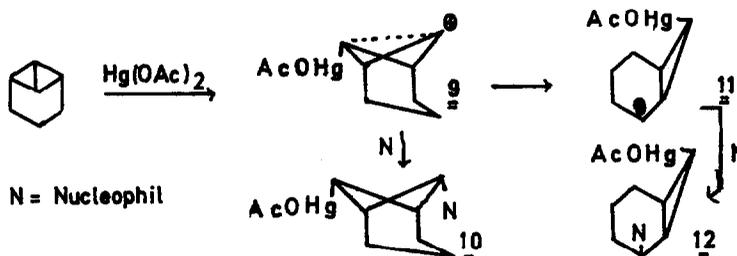
3a Fp. 132°, NMR $\tau = 6.48$ (t, J = 5.5Hz, 1H O- \dot{C} -H), 6.75 (s, 3H, OCH₃), 7.20 (m, 2H, Brückenkopf), 7.48 (t, J = 5.5Hz, 1H, Hg- \dot{C} -H), d.h. -OCH₃ und -HgCl sind endständig. Demercurierung mit NaBH₄ ergibt endo-6-Methoxynorpinan.

Führt man die Oxymerkurierung von 1 statt mit in CH₃OH gelöstem Hg(OAc)₂ mit festem Hg(OAc)₂ aus, so entstehen Bis-organoquecksilberverbindungen, da jetzt die gebildeten Organoquecksilberacetate 3a - 5a schneller als

$\text{Hg}(\text{OAc})_2$ mit weiterem 1 reagieren. (Die Elektrophilie des $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ist durch Lösen in MeOH geringer geworden.) Ebenso reagiert PhHgOAc mit 1 zu 70 % 3, X = Ph und 30 % 4, X = Ph. Die Oxymerkurierung von 1 in $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ (1:1) mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ und anschließender Demerkurierung mit NaBH_4 liefert ein Gemisch von 6, 7 und 8 im Verhältnis 31:48:21.



Als Mechanismus für die Oxymerkurierung von 1 schlagen wir vor:



9 lagert sich sehr rasch in 11 um und kann daher nur mit starkem Nucleophil (CH_3OH) zu 10 abgefangen werden. Mit dem schwächeren Nucleophil Acetat gelingt es nur 11 zu 12 abzufangen. Für diesen Mechanismus spricht, daß bei der Reaktion von 1 mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ in $\text{CGL}_4/\text{CH}_3\text{OH}$ mit steigender CH_3OH -Konzentration (d.h. schnellerem Abfangen der Ionen 9 bzw. 11 die Bildung von 10 gegenüber 12 (N ist jeweils OCH_3) stark zunimmt. Ferner gibt 1-Methyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2/\text{CH}_3\text{OH}$ fast ausschließlich CH_3 -substituiertes 10, N = OCH_3 , da hier 9 methylstabilisiert ist, 1-Carboäthoxy-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan mit $\text{Hg}(\text{OAc})_2/\text{CH}_3\text{OH}$ hingegen nur COOEt -substituiertes 12 infolge der Destabilisierung von 9 durch den COOEt -Substituenten.

Bemerkenswert ist, daß sich bei der Protonierung von 1 nur 2-Norcaranylverbindungen isolieren lassen. Während also das Norpinyl-kation bisher nicht abgefangen werden konnte, gelingt das Abfangen des Hg-substituierten Norpinylkations 9, das offenbar stärker stabilisiert ist.

Durch Demerkurierung von 10 mit NaBH_4 sind so Norpinanol und seine Derivate, bisher nur schwierig und vielstufig herstellbar², leicht zugänglich geworden.

Literatur

- 1 K.B.Wiberg u. G.Szeimies, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 571 (1970)
- 2 K.B.Wiberg u. B.A.Hess, *J. Org. Chem.* **31**, 2250 (1966)