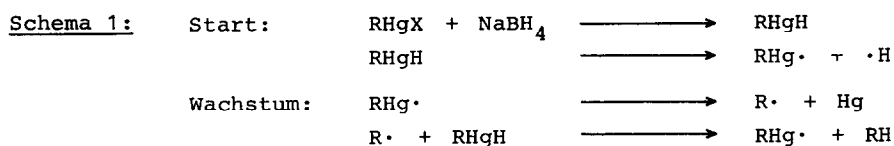


OLEFINBILDENDE FRAGMENTIERUNG VON ORGANOQUECKSILBERHYDRIDEN

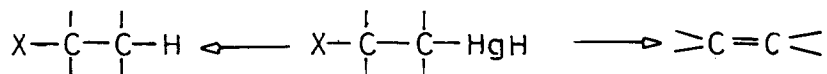
Bernd Giese*, Siegfried Gantert und Andreas Schulz
 Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg
 D-7800 Freiburg, Albertstr. 21, Deutschland

(Received in Germany 4 August 1974; received in UK for publication 28 August 1974)

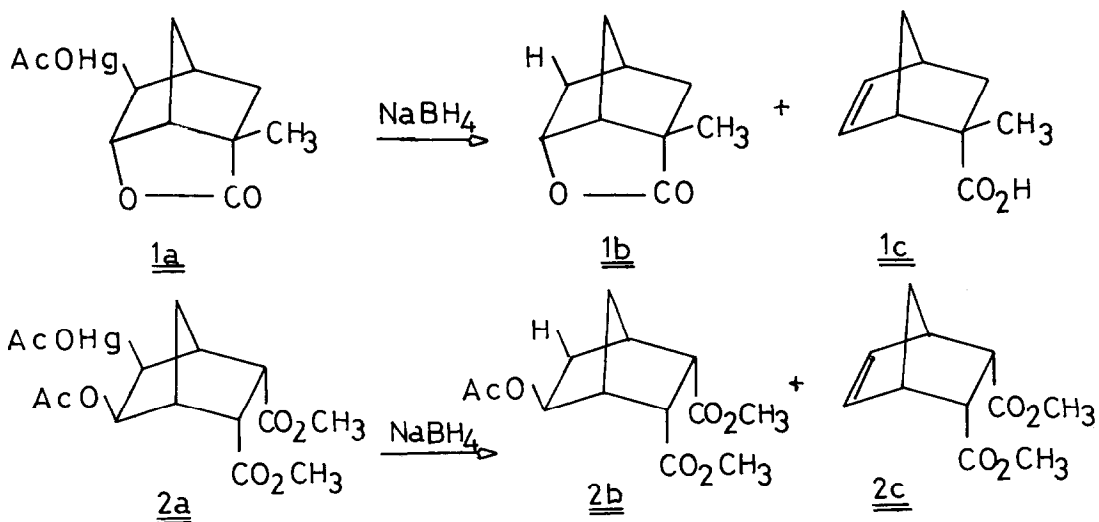
Die Umsetzung von Organoquecksilbersalzen mit NaBH_4 führt in einer präparativ wichtigen Radikalkettenreaktion^{1,2)} zu den H-Einfangprodukten RH (Schema 1).

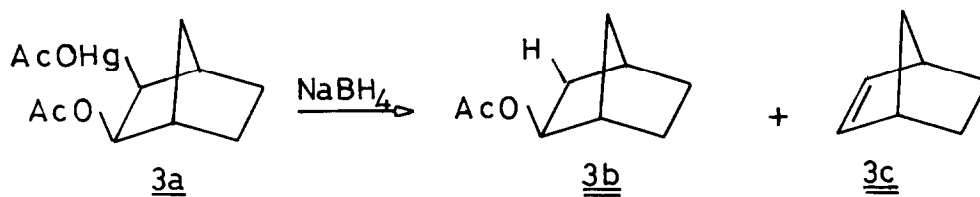


Im Rahmen der Untersuchung verbrückter Ionen³⁾ haben wir gefunden, daß mit dieser Kettenreaktion eine Olefinbildung konkurriert, die bisher völlig übersehen wurde⁴⁾.

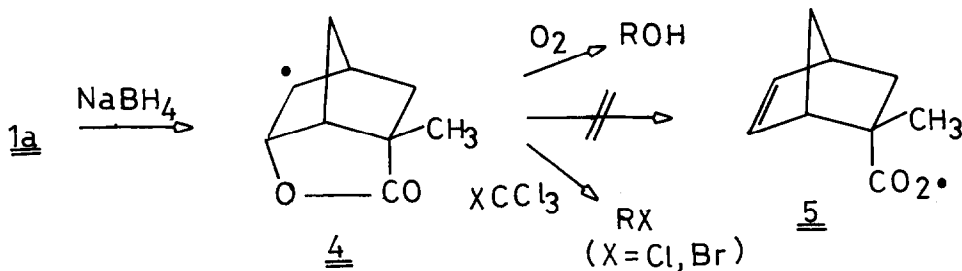


So entstanden bei der Reaktion der Quecksilberorganyle 1a - 3a neben 1b - 3b in einer lösungsmittelabhängigen Reaktion die Olefine 1c - 3c (s. Tab. 1).





Daß die H-Einfangprodukte aus freien Radikalen gebildet werden, konnte durch Abfangversuche von 4 mit O_2 , CCl_4 und BrCCl_3 nachgewiesen werden.



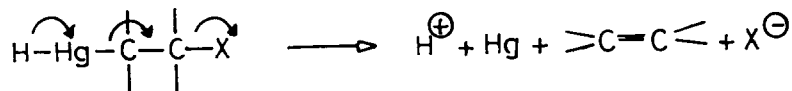
Dagegen erfolgt die Olefinbildung nicht in einer Radikalreaktion, weil

- das in dem denkbaren β -Bindungsbruch von 4 entstandene Alkylcarboxylradikal 5 entweder wieder den Lactonring schließt oder rasch decarboxyliert⁵⁾, dessen Folgeprodukte unter diesen Bedingungen nicht auftraten,
- nach Ersatz der elektronenziehenden Carbonylgruppe im Lacton 1a durch eine CH_2 -Gruppe (cyclischer Äther) der Olefinanteil in Methanol von 75% auf 10% absank und
- die Olefinausbeute mit steigender Polarität des Lösungsmittels erhöht wurde (s. Tab. 1).

Tabelle 1: Produktverhältnisse der Umsetzungen von 1a - 3a mit NaBH_4 in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (in Prozenten)

Lösungsmittel	<u>1b</u> / <u>1c</u>	<u>2b</u> / <u>2c</u>	<u>3b</u> / <u>3c</u>
$\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$	> 0.2 / < 99.8		
CH_3OH	25. / 75.	80. / 20.	80. / 20.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	60. / 40.		
CH_3NO_2	5. / 95.	5. / 95.	> 0.5 / < 99.5
CH_3CN	55. / 45.	99. / 1.0	70. / 30.
CH_2Cl_2	90. / 10.		
CHCl_3	93. / 7.		
THF	99.5 / 0.5	80. / 20.	< 99. / > 1.0

Gut mit den experimentellen Daten in Übereinstimmung steht folgender Fragmentierungsmechanismus:

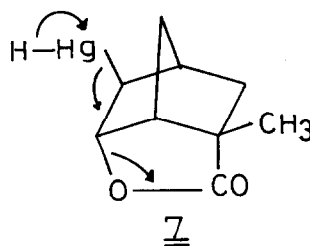
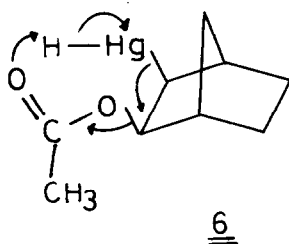


Das im Vergleich zum Grundzustand erhöhte Dipolmoment im Übergangszustand ist verantwortlich für den Lösungsmiteleinfluß. Außerdem spielt die in verschiedenen Solventien unterschiedliche Bildungsgeschwindigkeit von RHgH -das damit in unterschiedlicher Konzentration vorliegt - eine Rolle, weil die H-Übertragung in der Radikalkette ein bimolekularer Prozeß ist, während die Olefine in einer monomolekularen Fragmentierung entstehen. Diese unterschiedliche Molekularität konnte durch variierende Vereinigung von NaBH_4 mit dem Alkylquecksilberacetat nachgewiesen werden. So stieg bei sehr langsamer Zugabe einer verdünnten Lösung von NaBH_4 zu 3a in Acetonitril das Olefin 3c von 30% (s. Tab. 1) auf 65% an.

Gegen einen mehrstufigen Fragmentierungsmechanismus - völlige Dissoziation in $\text{H}^+ \text{HgR}$ bzw. $\text{HHg}^+ \text{R}^-$ - spricht a) der NMR-spektroskopisch nicht nachweisbare Einbau von H, wenn die Deuteroquecksilberalkyle DHgR (Umsetzung mit NaBD_4) in CH_3OH zersetzt wurden und b) die Beobachtung, daß die H-Einfangprodukte RH auch in protischen Solventien durch Radikalfänger völlig unterdrückt wurden.

Wie kürzlich nachgewiesen, zeigt die Radikalkettenreaktion (Schema 1) einen primären Deuterium-Isotopeneffekt⁶⁾. Auch der postulierte Fragmentierungsmechanismus sollte einen Isotopeneffekt aufweisen. Tatsächlich blieb der Olefinanteil unabhängig davon, ob 1a mit NaBH_4 oder NaBD_4 umgesetzt wurde. Dies weist darauf hin, daß der Deuterium-Isotopeneffekt der Radikalkettenreaktion und der Fragmentierung von 1a in der gleichen Größenordnung liegen. Dagegen stieg der Olefinanteil bei der Zersetzung von 2a mit NaBD_4 in CH_3OH von 20% (s. Tab. 1) auf 50% an. Der Isotopeneffekt ist hier bei der Radikalreaktion also 4-mal größer als bei der Fragmentierung.

Der geringe Isotopeneffekt der *syn*-Fragmentierung könnte Ausdruck für eine sehr weit fortgeschrittene Protonenübertragung auf die sterisch günstige *cis*-Acetoxygruppe in 6 darstellen. Dagegen wird bei der *anti*-Fragmentierung von 7 wegen der fehlenden Nachbargruppe der Energieunterschied der Nullpunktsschwingungen im Übergangszustand nicht kompensiert.



Diese Beschreibung des nicht-radikalischen Weges als eine Synchronreaktion mit weitgehender Lösung der Hg-H-Bindung steht im Einklang mit der Deutung der Isotopeneffekte in Eliminierungsreaktionen⁷⁾ sowie den mechanistischen Vorstellungen über die nicht-radikalische Halogenierung von Organoquecksilberverbindungen⁸⁾.

Weitere Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus und den präparativen Anwendungsmöglichkeiten sind in Arbeit.

Literatur:

- 1) H.C. Brown und P. Geoghegan, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 1522 (1967)
- 2) C.L. Hill und G.M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 870 (1974)
- 3) B. Giese, Publikation in *Chem. Ber.*, in Vorbereitung
- 4) Unseres Wissens fanden bisher allein die Autoren im Zitat 2) 5% bzw. 2% Olefin, ohne auf deren Bildung einzugehen.
- 5) M.M. Martin und D.C. De Jongh, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 3526 (1962)
- 6) R.P. Quirk und R.E. Lea, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1925
- 7) W.H. Saunders und A.F. Cockerill, *Mechanisms of Elimination Reactions*, 1. Aufl., S. 80, John Wiley, New York 1973
- 8) D.J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, 1. Aufl., S. 117, Academic Press, New York 1965