

Katalytische Hydrierung einiger Kohlenwasserstoffe mit spiroanellierten Bicyclopropyleinheiten

Dieter Kaufmann und Armin de Meijere*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 8. Juli 1982

Catalytic Hydrogenation of Some Hydrocarbons with Spiroanellated Bicyclopropyl Units

The spirocyclopropyl groups of dispiro[2.0.2.4]dec-8-ene (**1**) and dispiro[cyclopropane-1,2'-bicyclo[2.2.0]hexane-3',1''-cyclopropane] (**11**) both upon catalytic hydrogenation are ringopened to ethyl groups rather than *gem*-dimethyl groups as would be expected from literature precedents. The unusual behaviour is caused by a so-called anchor effect, i. e. preferred adsorption on the catalyst's surface occurs at the site of the C=C double bond in **1** and the most highly strained C–C single bond in **11** respectively thereby determining the rate and direction of hydrogen addition to the cyclopropyl bonds.

Gesättigte 1,1-dialkylsubstituierte Cyclopropanderivate werden hydrogenolytisch bevorzugt an der C,C-Bindung mit den wenigsten Alkylgruppen gespalten¹⁾. Diese Reaktionsweise ist präparativ genutzt worden zur Erzeugung von *gem*. Dimethyl- und *tert*-Butylgruppen aus spiroanellierten^{2,3)} bzw. 1'-methylsubstituierten³⁾ Cyclopropylgruppen.

Dabei wird die Reaktivität offenbar von der Ringspannung und der Leichtigkeit der Adsorption an der Katalysatoroberfläche entscheidend mitbeeinflusst. So ergibt die Hydrierung des hochgespannten Spiro[2.2]pentans schon unter vergleichsweise milden Bedingungen (PtO₂, 3 at H₂) vorwiegend Neopentan⁴⁾, während 4-Methylspiro[2.5]octan erst unter drastischeren Bedingungen (Ni-Kat., 155 °C, 140 at H₂) ausschließlich 1,1,2-Trimethylcyclohexan⁵⁾ liefert.

In mindestens einem Falle wurde beobachtet, daß durch das Vorhandensein einer Doppelbindung im Molekül sowohl die Geschwindigkeit als auch die Regioselektivität der Hydrierung eines Dreiringes in einem polycyclischen Kohlenwasserstoff gesteuert wird⁶⁾. Die Doppelbindung erleichtert dabei offenbar die Anlagerung des Moleküls an der Katalysatoroberfläche und bestimmt die Richtung, aus welcher der am Katalysator adsorbierte Wasserstoff an die Dreiringbindung angelagert wird.

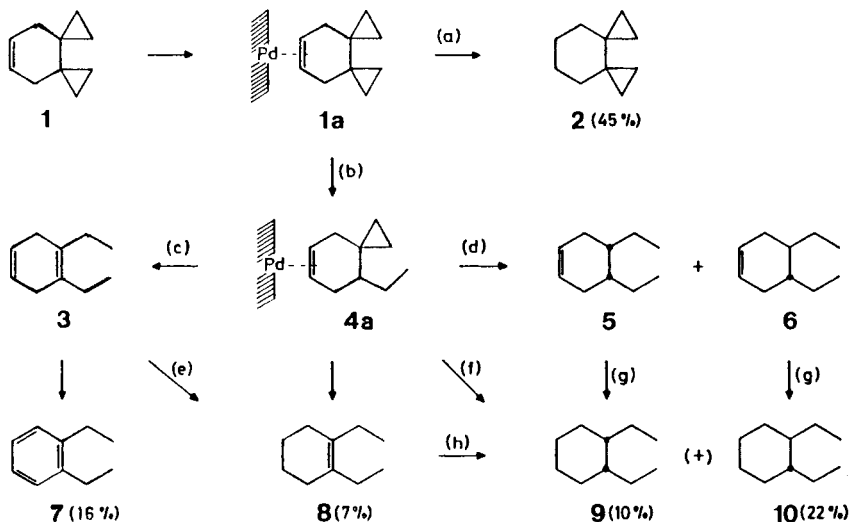
Ein weiteres Beispiel für einen derartigen „Ankereffekt“ einer Doppelbindung ist die katalytische Hydrierung des Dispiro[2.0.2.4]dec-8-ens (**1**).

Zwar wird **1** bei Raumtemperatur in Methanol über Palladium-Aktivkohle sehr rasch hydriert, doch entsteht dabei kein 1,1,2,2-Tetramethylcyclohexan, sondern ein Gemisch aus Dispiro[2.0.2.4]decan (**2**)⁷⁾, *cis*- (**9**) und *trans*-1,2-Diethylcyclohexan (**10**), 1,2-Diethyl-1-cyclohexen (**8**) und 1,2-Diethylbenzol (**7**). Die unerwartete Zusammensetzung des Produktgemisches erlaubt Rückschlüsse auf den schrittweisen Ablauf dieser hydrogenolytischen Öffnung der Spirobicyclopropylgruppierung (s. Schema 1).

Primär werden offenbar in Parallelreaktionen einerseits die Doppelbindung (Weg a) hydriert unter Bildung von **2**, andererseits stufenweise über **4a** die Dreiringe geöffnet unter Bildung von **3** (Weg b, c), **5** und **6** (Weg b, d). Das Mengenverhältnis der *cis*- und *trans*-1,2-Diethylcyclohexane

9/10 von 1:2 läßt auf mehrere parallele Bildungswege schließen, wahrscheinlich sind e, f, g und h beteiligt, denn die Hydrierung von **8** (ausschließlich Weg e, h) sollte nach aller Erfahrung in weit höherem Maße **9** liefern^{8,9}. Es ist erklärlich^{8,10}, daß die disubstituierte Doppelbindung in **3** rascher hydriert wird als die tetrasubstituierte und deshalb **8** gefunden wird. Auch die Bildung von 1,2-Diethylbenzol (**7**) durch Dehydrierung des 1,4-Cyclohexadienderivates **3** an der Palladiumoberfläche kann daher verstanden werden.

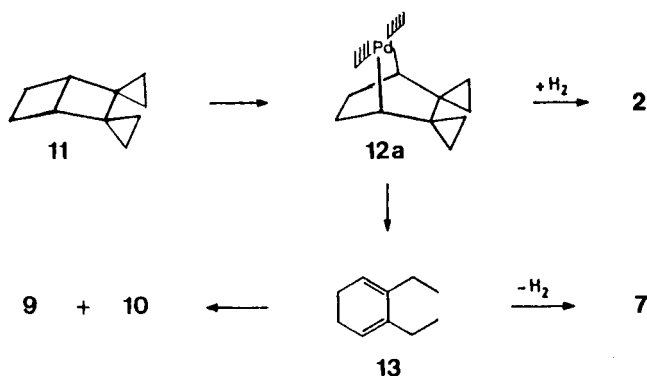
Schema 1



In einem Kontrollexperiment wurde sichergestellt, daß das Dispiro[2.0.2.4]dec-8-en (**1**) in Gegenwart von Palladium-Aktivkohle keine Isomerisierungen erfährt. Andererseits läßt sich das gesättigte Dispiro[2.0.2.4]decan (**2**) weder bei Normaldruck noch bei 5 bar H_2 mit Palladium-Aktivkohle als Katalysator weiterhydrieren. Überraschenderweise wird auch der Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dieneisencarbonylkomplex¹¹ unter diesen Bedingungen nicht angegriffen. Offenbar ist die π -Elektronendichte der komplexierten Cyclohexadieneinheit zu gering für eine Fixierung an der Katalysatoroberfläche.

Nach diesen Befunden wurde zum Vergleich der hochgespannte Kohlenwasserstoff **11**¹², ein gesättigtes Isomeres des Dispirodecens **1**, untersucht. Seine Hydrierung in Methanol über Palladium-Aktivkohle führt zu einem Gemisch aus **2**, **7**, **9** und **10**, das somit bis auf **8** dem Produktgemisch aus **1** entspricht. Demnach dürfte auch der Verlauf der Reaktion ähnlich sein.

Und zwar kommt der zentralen C-C- σ -Bindung in **11** bei der hydrogenolytischen Öffnung seiner Cyclopropanringe offenbar eine ähnliche Rolle zu wie der Doppelbindung in **1**. Es ist bekannt, daß die zentrale Bindung im Bicyclo[2.2.0]hexan – wahrscheinlich wegen ihres erhöhten p-Anteils – durch Silberionen¹³ und Palladium/Wasserstoff¹⁴ elektrophil angegriffen wird. An der Oberfläche des aktiven Palladiums entsteht aus **11** offenbar eine Zwischenstufe des Typs **12a**, eines Palladiabicyclo[2.2.1]heptans, aus der einerseits durch H_2 -Übertragung **2**, andererseits unter Öffnung der Dreiringe und H_2 -Übertragung das 2,3-Diethyl-1,3-cyclohexadien (**13**) entstehen kann. Der Angriff des Palladiums an **11** würde damit dem ersten Schritt der an metallischem Gold¹⁵ und in Gegenwart von Silberosalzen¹² ablaufenden Umlagerung von **11** zu Tricyclo[6.2.0^{1,4}.0^{1,8}]dec-7-en entsprechen.



An Palladium in Gegenwart von H_2 ist offenbar die Hydrierung schneller als die Umlagerung. Die Dehydrierung von **13** führt zu 1,2-Diethylbenzol (**7**), die Hydrierung zu dem *cis,trans*-Gemisch **9/10**. Auch mit einem Wasserstoffüberschuß gelang es nicht, das als Zwischenstufe zu vermutende Cyclohexadienderivat **13** zu fassen.

Die vorgestellten Befunde zeigen erneut ⁶⁾, daß durch den „Ankereffekt“ einer Doppelbindung oder auch einer additionsfähigen C–C- σ -Bindung im Molekül die Geschwindigkeit und die Richtung der hydrogenolytischen Öffnung von Cyclopropanringen entscheidend beeinflusst wird. In den *gem.*-dialkylsubstituierten Cyclopropylgruppen von **1** wird aus diesem Grunde offenbar nicht die durch den Substitutionstyp jeweils geschwächte C–C- σ -Bindung ¹⁶⁾ gespalten; entgegen der Erwartung ¹⁷⁾ werden vielmehr in **1** die Spirocyclopropylgruppen zu Ethylgruppen geöffnet. Dabei dürfte die in **1** zwar mögliche – nach seinen PE-spektroskopischen Daten ¹⁸⁾ allerdings unbedeutende – konjugative Wechselwirkung zwischen Doppelbindung und Spirobicyclopropylgruppierung keine maßgebliche Rolle spielen ¹⁹⁾.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekte Me 405/5/7/9) und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian HA-100, in CCl_4 , TMS oder Benzol als interner Standard. – MS: Varian MAT CH-7 (Kombination mit Gaschromatograph Varian Aerograph 1740). – GC analytisch: Siemens L 402, präparativ: Varian Aerograph 90P. – Hydrierkatalysator: 10% Palladium auf Aktivkohle (Pd/C) der Fa. *E. Merck*.

Allgemeine Hydrierungsbedingungen: In dem thermostatisierbaren Reaktionsgefäß einer Mikrohydrierapparatur wurde eine Suspension von Pd/C in Methanol zunächst mit Wasserstoff gesättigt. Die in einem kleinen, durch einen Magnetstab gesicherten Glasbecher vorgelegte Lösung des Substrats in Methanol wurde dann durch Herausziehen des Magnetstabes zu der Katalysatorsuspension gegeben und die Mischung magnetisch durchmischt. Der Wasserstoffverbrauch konnte an der thermostatisierten Gasburette auf ± 0.1 ml abgelesen werden. Druckhydrierungen wurden in einem dickwandigen Glasgefäß bzw. in einem teflonausgekleideten Stahlautoklaven jeweils unter magnetischem Rühren durchgeführt. In jedem Fall wurde nach der Hydrierung der Katalysator abzentrifugiert und die Hydrierlösung gaschromatographisch analysiert.

Hydrierung von Dispiro[2.0.2.4]dec-8-en (I): Eine Lösung von 400 mg **1** in 1.5 ml Methanol wurde über einer Suspension von 40 mg Pd/C in 1 ml Methanol so lange bei Raumtemp. hydriert,

bis die Wasserstoffaufnahme nur noch sehr langsam erfolgte (Verbrauch 107 ml). Nach der Aufarbeitung wurde die Mischung gaschromatographisch aufgetrennt (GC 90P, 5-m-3/8''-Teflon-Säule, 10% SE 30, 100°C). Danach hatten sich vier neue Produkte gebildet: Dispiro[2.0.2.4]-decan (**2**) (rel. Anteil 45%, rel. Ret.-Zeit 1.00), *trans*-1,2-Diethylcyclohexan (**10**) (22%, 1.25), Mischfraktion (17%, 1.35) aus 60% *cis*-1,2-Diethylcyclohexan (**9**) und 40% 1,2-Diethyl-1-cyclohexen (**8**), die nach der Isolierung auf einer anderen Säule gaschromatographisch getrennt werden konnte (5-m-1/4''-Stahl-Säule, 5% PMPE, 70°C), und 1,2-Diethylbenzol (**7**) (16%, 1.63). Isoliert wurden 146 mg (36%) **2**, 74 mg (18%) **10**, 33 mg (8%) **9**, 23 mg (6%) **8** und 51 mg (13%) **7**. Die Konstitutionen aller Produkte wurden anhand ihrer ¹H-NMR- und Massenspektren zugeordnet. Authentische Proben von **7**, **9** und **10** wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften⁹⁾ hergestellt (s. u.).

Durch Koinjektion der Produktmischung mit authentischem 1,1,2,2-Tetramethylcyclohexan, gewonnen durch katalyt. Hydrierung aus 4,4,5,5-Tetramethyl-1-cyclohexen²⁰⁾, konnte gesichert werden, daß sich dieser Kohlenwasserstoff auch nicht in Spuren gebildet hatte.

*Hydrierung von 1,2-Diethylbenzol (7)*⁹⁾: In einem Stahlautoklaven wurde eine Mischung von 100 mg **7**, 2 ml Eisessig und 20 mg frisch hergestelltem Platinkatalysator (aus Platindioxid) unter einem Überdruck von 3 bar 10 h lang hydriert. Anschließend zentrifugierte man den Katalysator ab, verdünnte mit 5 ml Wasser und extrahierte dreimal mit je 0.5 ml *n*-Pentan. Die Pentanlösung wurde über Molekularsieb 4 Å getrocknet. Nach dem Gaschromatogramm (GC 90P, 5-m-3/8''-Teflon-Säule, 10% SE 30, 100°C) hatten sich zwei Produkte gebildet, die gaschromatographisch isoliert und anhand ihrer NMR-Spektren identifiziert wurden: 9 mg (9%) *trans*-1,2-Diethylcyclohexan (**10**), 66 mg (63%) *cis*-1,2-Diethylcyclohexan (**9**).

Hydrierung von Dispiro[2.0.2.4]decan (2): Eine Lösung von 100 mg **2** in 2 ml Methanol wurde bei Raumtemp. 10 h über 10 mg Pd/C hydriert. Da nach dieser Zeit gaschromatographisch noch keine Hydrierungsprodukte zu erkennen waren, wurde die Lösung noch 12 h mit 5 bar Wasserstoffdruck behandelt. Auch unter diesen Bedingungen trat keine Hydrierung ein.

Umsetzung von 1 mit Pd/C: Eine Suspension von 50 mg **1**, 0.5 ml Methanol und 10 mg Pd/C wurde bei Raumtemp. 12 h magnetisch gerührt. Nach diesem Zeitraum war das Ausgangsmaterial noch zu mehr als 99% (GC) unverändert vorhanden.

Hydrierung von Tricarbonyl(dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien)eisen: Eine Lösung von 50 mg des Tricarbonyleisen-Komplexes¹¹⁾ in 4 ml Methanol wurde 12 h über 10 mg Pd/C hydriert. Gaschromatographisch wurde lediglich unumgesetztes Ausgangsmaterial (Koinjektion, ¹H-NMR) wiedergewonnen.

Hydrierung von Dispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.2.0]hexan-3',1''-cyclopropan] (11): Eine Lösung von 15 mg **11** in 1.5 ml Methanol wurde über 5 mg Pd/C hydriert, bis nur noch sehr langsam Wasserstoff aufgenommen wurde (Verbrauch 6.7 ml). Nach der Aufarbeitung wurde die Lösung gaschromatographisch analysiert (GC L 402, 1.50-m-1/8''-Stahlsäule, 3% SE 30, 30°C). Da vier Produkte entstanden waren und nach einer präparativen gaschromatographischen Trennung die Substanzmengen nicht für die spektroskopische Identifizierung aller Produkte ausgereicht hätte, wurde nur ein ¹H-NMR-Spektrum des gaschromatographisch abgetrennten Gemisches aufgenommen. Die Produkte wurden durch Koinjektion mit authentischen Materialien identifiziert: 8% **2**, 61% **10**, 23% **9** und 7% **7**.

Bei einem zweiten Hydrierversuch wurde mit nur einem Äquivalent Wasserstoff hydriert. Auch in diesem Fall wurden neben unumgesetztem Ausgangsmaterial die vier oben genannten Verbindungen erhalten.

- 1) *J. Newham*, Chem. Rev. **63**, 123 (1963).
- 2) *V. Buss, R. Gleiter* und *P. von R. Schleyer*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3927 (1971).
- 3) *C. W. Woodworth, V. Buss* und *P. von R. Schleyer*, Chem. Commun. **1968**, 569.
- 4) *V. A. Slabey*, J. Am. Chem. Soc. **69**, 475 (1947).
- 5) *R. W. Shortridge, R. A. Craig, K. W. Greenlee, J. M. Derfer* und *C. E. Boord*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 946 (1948).
- 6) *D. Bosse* und *A. de Meijere*, Tetrahedron Lett. **1975**, 871; vgl. auch *U. Biethan, U. Cuntze* und *H. Musso*, Chem. Ber. **110**, 3649 (1977).
- 7) *A. de Meijere*, Chem. Ber. **107**, 1684 (1974).
- 8) Vgl. *J. R. Dice, L. E. Loveless* und *H. L. Cates*, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3546 (1949).
- 9) Vgl. *B. B. Elsner* und *H. E. Strauss*, J. Chem. Soc. **1957**, 588.
- 10) *M. Freifelder*, Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis, S. 15, J. Wiley & Sons, New York 1978.
- 11) *D. Wormsbächer, F. Edelmann, D. Kaufmann, U. Behrens* und *A. de Meijere*, Angew. Chem. **93**, 701 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 696 (1981).
- 12) *D. Kaufmann* und *A. de Meijere*, Tetrahedron Lett. **1979**, 779.
- 13) *J. Halpern, M. Sohn* und *J. Blum*, Israel Chem. Soc., Israel Inst. Chem. Eng. 43rd Annual Meeting Abstr. of Papers, S. 22, Jerusalem 1975.
- 14) *N. A. Sasaki, R. Zunker* und *H. Musso*, Chem. Ber. **106**, 2992 (1973).
- 15) *L.-U. Meyer* und *A. de Meijere*, Tetrahedron Lett. **1976**, 497.
- 16) *H. Musso*, Chem. Ber. **108**, 337 (1975).
- 17) *C. Gröger, H. Musso* und *I. Roßnagel*, Chem. Ber. **113**, 3621 (1980).
- 18) *A. de Meijere*, unpublizierte Ergebnisse, vgl. Lit.⁷⁾.
- 19) Vgl. dagegen *D. Büchle-Kalfass, M. Gagel, Chr. Hausschild, H. Musso, I. Roßnagel* und *C. Schreiber*, Israel J. Chem. **21**, 190 (1981).
- 20) *D. Kaufmann*, Dissertation, Univ. Göttingen 1975; *D. Kaufmann* und *A. de Meijere*, Tetrahedron Lett. **1979**, 779.

[211/82]