

Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, XVI¹⁾Selektive katalytische Hydrierung von Dispiro[cyclopropan-1,3'-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-4,8-dien-10', 1"-cyclopropan]

Pia Lang und Hans Musso*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 17. Oktober 1986

Bei der Hydrierung der durch Diels-Alder-Dimerisierung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (1) zugänglichen Titelverbindung 7 über Pd/C wird der konjugierte Dreiring zur Ethylgruppe geöffnet, und der andere liefert die geminalen Dimethylgruppen im *exo-endo*-Produktgemisch 11. Mit anderen Katalysatoren (Pt/C) gelingt es, daneben erhebliche Mengen des nur an den Doppelbindungen hydrierten Produktes 13 abzufangen und daraus mit PtO₂ in Eisessig die Tetramethylverbindung 16 zu erhalten.

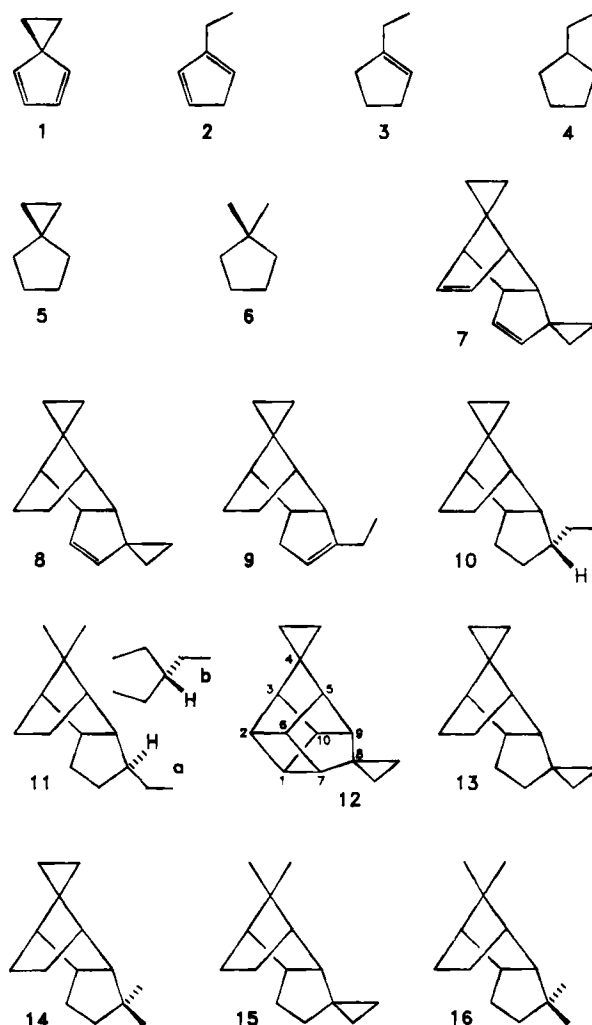
Hydrogenolysis of Small Cycloalkanes, XVI¹⁾. — Selective Catalytic Hydrogenation of Dispiro[cyclopropane-1,3'-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-4,8-diene-10', 1"-cyclopropane]

In the title compound 7, obtainable by Diels-Alder dimerisation of spiro[2.4]hepta-4,6-diene (1), the conjugated cyclopropane ring is opened to form an ethyl substituent on hydrogenation with Pd/C. The second cyclopropane ring provides the geminal methyl groups in the *exo-endo*-product mixture 11. With other catalysts (Pd/C) substantial amounts of compound 13 are obtained, the double bonds of 7 being hydrogenated only. With PtO₂ in acetic acid 13 gives rise to the tetramethyl derivative 16.

Alkylsubstituierte Cyclopropane werden bei der katalytischen Hydrierung mit Pd/C selektiv an der dem Substituenten gegenüberliegenden Bindung geöffnet²⁾. In Vinylcyclopropanen werden der Dreiring und die Doppelbindung gleichzeitig angegriffen, und die angrenzende Bindung geht auf unter Bildung einer Ethylgruppe³⁾.

Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (1) liefert 98% Ethylcyclopentan (4), und die Zwischenstufen 2 und 3 lassen sich während der Reaktion nachweisen. Das gesättigte Spiran 5 entsteht höchstens zu 2% und wird viel langsamer und nur zu 1,1-Dimethylcyclopentan (6) hydriert.

Im bekannten Diels-Alder-Dimeren 7, das sich langsam aus 1 bildet⁴⁾, wird mit Pd/C dementsprechend der isolierte Dreiring in eine geminale Dimethylgruppe und der konjugierte in eine Ethylgruppe verwandelt. Man isoliert nach der Aufnahme von vier mol H₂ in ca. 24 h ein 4:1-Gemisch der *exo-endo*-Isomeren 11, die sich gaschromatographisch trennen und spektroskopisch den Formeln 11a und b zuordnen lassen. Unterbricht man die Hydrierung zu verschiedenen Zeiten, so kann man im GC drei Zwischenstufen nacheinander auftauchen und verschwinden sehen. Zwei wurden abgetrennt und spektroskopisch als Monoolefine identifiziert. Das zuerst erkennbare hat noch zwei Cyclopropanringe und zwei olefinisch gebundene Wasserstoffatome und muß demnach die Formel 8 besitzen. Das andere daraus entstehende zeigt im ¹H-NMR-Spektrum eine Ethylgruppe, einen Dreiring und nur ein Olefinproton, ist also als 9 zu formulieren. Die dritte, spätere Zwischenstufe konnte als *exo*-3-Ethyl-Derivat 10 identifiziert werden, in dem der nicht konjugierte 10'-Cyclopropanring noch unberührt geblieben ist. Mit Pt/C verläuft die Hydrierung viel langsamer, selbst nach zwei Tagen sind die Zwischenstufen noch nicht verschwunden. Eine davon wurde mit etwa 10% Ausbeute



durch präparative GC rein abgetrennt und als der gesättigte Kohlenwasserstoff **13** identifiziert, in dem beide Dreiringe noch heil sind. Diese Verbindung wird dann sehr langsam über die beiden Zwischenstufen **14** und **15** in das Tetramethylderivat **14** umgewandelt. Mit PtO₂ in Eisessig ist die Hydrierung von **7** in ca. 8 h beendet, und das Produktgemisch enthält die beiden Isomeren **11a** und **b** sowie **16** etwa im Verhältnis 5:1:4. Mit Raney-Ni ist das Ergebnis ähnlich wie mit Pt/C.

Die *endo*-Konfiguration des Dimeren **7** ergibt sich aus der durch Licht bewirkten [2+2]-Cycloaddition zum Käfig **12**. Die *endo-exo*-Zuordnung der C-3-Ethylgruppen in **10**, **11a** und **b** beruht auf folgenden Argumenten:

1. Der Angriff des katalytisch aktivierten Wasserstoffs auf der Katalysatoroberfläche erscheint aus der *exo*-Position sterisch weniger behindert, deshalb wird angenommen, daß sich das *endo*-Produkt **11a** schneller, also in größerer Menge bildet:

2. Das Signal für die dem Molekülinnern zugewandte Methylgruppe des *endo*-Ethylrestes sollte weniger abgeschirmt, also bei tieferem Magnetfeld (0.94) erscheinen als das der ins Lösungsmittel ragenden *exo*-CH₂CH₃-Gruppe (0.85 ppm).

3. Im MS wird aus dem Molekül-Ion von **11a** bevorzugt C₂H₄ abgespalten, von **11b** hauptsächlich C₂H₅.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung; Frau I. Süß, Frau A. Kuiper, Frau I. Mayer, Frau E. Fischer und Herrn U. Tanger für zahlreiche Spektren und Chromatogramme.

Experimenteller Teil

Geräte und Bedingungen siehe Lit.¹⁾

Dispiro[cyclopropan-1,3'-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-4,8-dien-10',1''-cyclopropan] (**7**) wurde bereits von Alder, Ache und Flock⁴⁾ als Dimeres aus Spiro[2.5]hepta-4,6-dien (**1**) durch Destillation offenbar als Flüssigkeit isoliert und als Phenylazid-Addukt vom Schmp. 192 °C charakterisiert. Bei Raumtemp. bildeten sich aus **1** nach Monaten Kristalle, die nach zwei Jahren ca. 50% ausmachten. Diese schmolzen nach zweimaliger Sublimation i. Vak. bei 45–47 °C. — ¹H-NMR: δ = 0.27–0.48 (m, Spitze 0.40, 4H Cyclopropan), 0.48–0.70 (m, Spitze 0.64, 4H Cyclopropan), 2.08 (t, 1H), 2.25 (q, 1H), 2.68 (dd, 1H), 3.63 (m, 1H), 5.04 und 5.47 (je ein dd 4'-, 5'-H), 5.99 und 6.20 (je ein dd 8'-, 9'-H).

C₁₄H₁₆ (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 91.55 H 8.73
Molmasse 184 (1%, MS)

Das ¹³C-NMR-Spektrum stimmt mit dem überein, das Kazimirschik, Lukin, Bebinkh und Zefirov⁵⁾ für **7** angaben, die aber keinen Schmp. erwähnen.

Phenylazid-Addukt von 7: Das kristallisierte **7** reagiert mit Phenylazid in Aceton bei Raumtemp. in 7 d quantitativ zu einem 1:1-Gemisch zweier isomerer Derivate, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt wurden und die sich im IR- und ¹H-NMR-Spektrum deutlich unterscheiden. Das schwerlösliche schmilzt bei 204–205 °C (Aceton), das leicht lösliche bei 138–140 °C (*n*-Hexan).

endo- und exo-3-Ethyl-10,10-dimethyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (**11a** und **b**): 200.3 mg (1.09 mmol) **7** wurden in 15 ml Methanol mit 55 mg Pd/C unter H₂ kräftig magnetisch gerührt, wobei in 24 h 100.2 ml H₂ (ca. 4 mmol) aufgenommen wurden; in weiteren 4 d erfolgte kein wesentlicher H₂-Verbrauch mehr. Nach Abfiltrieren

des Katalysators wurde die Lösung mit *n*-Pentan und Wasser verdünnt, und der Rückstand aus der getrockneten Pentanphase analysiert. Das GC zeigte zwei Produkte bei RRZ 0.452 (28%) und RRZ 0.591 (72%). Die Destillation i. Vak. an einem kalten Finger ergab farbloses Öl.

C₁₄H₂₄ (192.3) Ber. C 87.42 H 12.58 Gef. C 87.30 H 12.48

Die Hälfte davon wurde an einer SE-30-Säule bei 140 °C präparativ getrennt und lieferte farblose Flüssigkeiten.

11b: 13.6 mg (13%). — ¹H-NMR: δ = 0.85 (t, CH₃), 1.02 und 1.12 (je s, 2 CH₃), 1.26 (m, 2H), 1.30–1.70 (m, 10H), 1.87, 2.12, 2.63 (je ein m, je 1H). — MS: *m/z* (%) = 192 (12, M⁺), 177 (5), 163 (33), 149 (100).

11a: 45.3 mg (43%). — ¹H-NMR: δ = 0.94 (t, CH₃), 1.00 und 1.12 (je s, 2 CH₃), 1.30–1.85 (m, 13H), 1.72 (m, 2H), 2.61 (m, 2H). — MS: *m/z* (%) = 192 (7, M⁺), 177 (6), 164 (26), 149 (100).

Dispiro[cyclopropan-1,3'-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-4-en-10',1''-cyclopropan] (**8**) und *3'-Ethyl-spiro[cyclopropan-1,10'-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en]* (**9**): 113.4 mg (0.62 mmol) **7** wurden in 10 ml Methanol mit 38 mg Pd/C unter H₂ kräftig magnetisch gerührt; nach 4 min und einer H₂-Aufnahme von 18.6 ml (0.75 mmol) brach man ab und arbeitete wie oben auf. Nach dem analytischen GC enthielt das Hydriergemisch noch 7% **7** und 56% **8**, 38% **9** sowie kein **10**. Etwas weniger als die Hälfte trennte man präparativ und erhielt 4 mg **8** und 25 mg **9** als farblose Flüssigkeiten.

8: ¹H-NMR: δ = 0.37–0.47 (m, 3H, Cyclopropan), 0.51–0.68 (m, 4H Cyclopropan), 0.73–0.83 (m, 1H, Cyclopropan), 1.20 (t, 1H), 1.43–1.65 (m, 4H), 1.75 (m, 1H), 2.50 (dd, 1H, *J* = 4.8 Hz), 3.42 (m, 1H), 5.20 und 5.55 (je ein dd, je 1H Olefin). — MS: *m/z* (%) = 186 (24, M⁺), 171 (40), 157 (42), 92 (98), 79 (100).

9: ¹H-NMR: δ = 0.37–0.60 (m, 4H, Cyclopropan), 1.05 (t, CH₃), 1.15–1.60 (m, 5H), 1.80–2.04 (m, 2H), 2.12–2.32 (m, 2H), 2.83 (sept., 1H), 5.32 (m, 1H Olefin). — MS: *m/z* (%) = 188 (24, M⁺), 173 (7), 159 (46), 95 (100), 94 (97), 79 (78).

exo-3'-Ethylspiro[cyclopropan-1,10'-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan] (**10**): 108.5 mg (0.59 mmol) **7** wurden mit 53.0 mg Pd/C 10 min wie oben hydriert (34.6 ml H₂, 1.5 mmol) und aufgearbeitet. Das analytische GC zeigte zwei Hauptprodukte, das mit RRZ 0.557 war zu 12% enthalten und ergab bei der präparativen Trennung 9.4 mg (9%) einer farblosen Flüssigkeit. — ¹H-NMR: δ = 0.40 und 0.49 (je ein m für 2H Cyclopropan), 0.87 (t, CH₃), 1.20–1.66 (m mit Spitzen bei 1.30 und 1.58, 12H), 1.91, 2.11 und 2.60 (je ein m für 3H an Brückenköpfen).

Dispiro[cyclopropan-1,3'-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-10',1''-cyclopropan] (**13**): 93.1 g (0.51 mmol) **7** wurden in 15 ml Methanol mit 43.6 mg Pt/C hydriert, bis nach 3.5 h 30 ml (1.20 mmol) H₂ aufgenommen waren. In weiteren 20 h erfolgte kein wesentlicher H₂-Verbrauch mehr. Die übliche Aufarbeitung ergab ein Gemisch von 14% **13**, 29% **15**, 33% **11a**, 8% **14** und 16% **16**, das präparativ getrennt folgende Mengen ergab: 12 mg **13**, 45 mg **15** und **11a** zusammen, 8 mg **14** und 12 mg **16**.

13: Farblose, leicht sublimierende Kristalle vom Schmp. 54.5 °C. — ¹H-NMR: δ = 0.30–0.62 (m, 8H, Cyclopropan), 1.10–1.23 (m, 2H), 1.31 (t, 1H), 1.50–1.70 (m, 4H), 1.74–1.90 (m, 2H), 1.97–2.13 (m, 2H), 2.80 (dt, 1H). — MS: *m/z* (%) = 188 (5, M⁺), 179 (22), 159 (49), 79 (100).

C₁₄H₂₀ (188.3) Ber. C 89.29 H 10.71 Gef. C 89.50 H 10.84

3,3,10,10-Tetramethyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (**16**): 112.3 mg (0.61 mmol) **7** wurden in 10 ml Eisessig mit 60.5 mg PtO₂ hydriert, wobei nach 1 h 56 ml (2.3 mmol entspr. 3.7 Mole) H₂ aufgenommen wur-

den. Nach 2 h wurde wie üblich aufgearbeitet. Die Pentanphase enthielt nach dem analytischen GC 49% **11a**, 9% **11b** und 42% **16**, die präparative Trennung ergab 28 mg (23%) **16** als farbloses Öl. — ¹H-NMR: δ = 0.90, 1.02, 1.10, 1.13 (je ein s für 4 CH₃), 1.35 (m, 1H), 1.40–1.82 (m, 9H), 2.10 (dd, 1H), 2.72 (m, 1H). — MS: *m/z* (%) = 192 (6, M⁺), 177 (29), 149 (100).

C₁₄H₂₄ (192.3) Ber. C 87.42 H 12.58 Gef. C 87.44 H 12.58

3',3'-Dimethylspiro[cyclopropan-1,10'-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan] (14) und 10',10'-Dimethylspiro[cyclopropan-1,3'-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan] (15): 7.90 mg (0.042 mmol) **13** wurden in 2.0 ml Methanol mit 10 mg Pt/C hydriert, bis nach 24 h 0.80 ml (0.033 mmol) H₂ verbraucht waren und die Reaktion zum Stillstand kam. Es wurden noch 10 mg Pt/C zugegeben, und 6 d wurde weiterhydriert. Die übliche Aufarbeitung ergab eine Mischung aus 47% **15**, 7% **14**, 14% **16** und 32% Edukt **13**, die präparativ getrennt wurde.

14: ¹H-NMR: δ = 0.32–0.55 (m, 4H, Cyclopropan), 0.90 und 1.09 (je s, 2 CH₃), 1.20–1.92 (m, 8H), 2.10 und 2.68 (je ein m für je 2H). — MS: *m/z* (%) = 190 (8, M⁺), 175 (23), 162 (40), 147 (100).

15: ¹H-NMR: δ = 0.30–0.60 (4H Cyclopropan), 1.02 und 1.08 (je ein s für 2 CH₃), die weiteren Multipletts waren nicht gut vom Untergrund abgesetzt. — MS: *m/z* (%) = 190 (3, M⁺), 175 (66), 161 (10), 149 (28), 147 (20), 79 (100).

Dispiro[cyclopropan-1,4'-pentacyclo[5.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]decan-8',1'-cyclopropan] (12): Eine Lösung von 234 mg (1.32 mmol) **7** in 40 ml *n*-Pentan bestrahlte man bei 20°C unter N₂ 3.3 d lang durch Quarz mit einer Hg-Niederdrucklampe (80 mA) in einer Gränzel-Apparatur. Nach dem analytischen GC war **7** vollständig umgesetzt worden, und es hatten sich zu ca. 80% ein Hauptprodukt (RRZ 0.620) und noch drei Produkte zu <10% gebildet. Das Hauptprodukt wurde durch präparative GC (6-m-FFAP-Säule, 110°C) abgetrennt: 32 mg (14%). Erst eine zweite Trennung an einer 3-m-SE-30-Säule bei 140–160°C ergab 20 mg reines **12** als flüchtiges farb-

loses Öl. — ¹H-NMR: δ = 0.22–0.32 Spitze, 0.27 (m, 2H Cyclopropan), 0.33–0.53 Spitze, 0.43 (m, 6H, Cyclopropan), 2.05, 2.13, 2.73, 2.90 (je m, 2H am Brückenkopf). — ¹³C-NMR: δ = 4.63, 5.69 (je ein t, Cyclopropan), 34.84 (s, quart. C), 40.28, 44.61, 47.71, 54.63 (je d, Brückenköpfe). — MS: *m/z* (%) = 184 (M⁺, 0.2), 183 (1), 182 (2), 168 (4), 155 (7), 92 (100).

C₁₄H₁₆ (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 90.74 H 9.02

Tab. 1. Relative Retentionszeiten bei der analytischen Gaschromatographie, 180-cm-FFAP-Säule, 110°C

7	1.00 (ca. 42 min)	11a 0.591
8	0.949	10 0.557
13	0.716	11b 0.452
9	0.697	14 0.440 ± 0.002
12	0.620	16 0.362 (ca. 15 min)
15	0.625	

CAS-Registry-Nummern

7: 36911-54-3 / **8**: 105883-28-1 / **9**: 105900-52-5 / **10**: 105883-29-2 / **11a**: 105883-27-0 / **11b**: 105929-83-7 / **12**: 105883-34-9 / **13**: 105883-30-5 / **14**: 105883-31-6 / **15**: 105883-32-7 / **16**: 105883-33-8 / Pd: 7440-05-3 / Pt: 7440-06-4 / PtO₂: 1314-15-4

¹⁾ XV. Mitteilung: R. Kiwus, W. Schwarz, I. Roßnagel, H. Musso, *Chem. Ber.* **120** (1987) 435, voranstehend.

²⁾ C. Gröger, H. Musso, I. Roßnagel, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3621.

³⁾ D. Büchle-Kallfass, M. Gagel, C. Hauschild, H. Musso, I. Roßnagel, C. Schreiber, *Isr. J. Chem.* **21** (1984) 190.

⁴⁾ K. Alder, H. J. Ache, F. H. Flock, *Chem. Ber.* **93** (1960) 1888.

⁵⁾ I. V. Kazimirchik, K. A. Lukin, G. F. Bebinch, N. S. Zefirov, *Zh. Org. Khim.* **19** (1983) 253, stellten **7** nach Lit.⁴⁾ her.

[258/86]