

Notizen

Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, XVII¹⁾

Die katalytische Hydrierung des Bicyclo[1.1.0]butan-2,2-dicarbonsäure-dimethylesters

Jürgen Frank^a, Gerd Konrad^a, Ingrid Roßnagel^a, Hans Musso^{a*}, Günther Maier^b und Wolfgang Schwab^b

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

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen^b,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 17. Oktober 1986

Hydrogenolysis of Small Cycloalkanes, XVII¹⁾. — Catalytic Hydrogenation of Dimethyl Bicyclo[1.1.0]butane-2,2-dicarboxylate

Catalytic hydrogenation of the title compound **1** yields 92–95% of ethyl methyl malonate (**2**), 3–5% of *n*-propyl malonate (**3**), 2–3% of dimethyl 2-methyl-1,1-cyclopropanedicarboxylate (**4**), and no 1,1-cyclobutanedicarboxylate **5**, the formation of which, however, can be induced with a poisoned catalyst.

Nachdem bekannt war, daß Bicyclobutan und dessen 1- und 2-Carbonsäureester mit Pd/C und Wasserstoff rasch an zwei Bindungen hydrogenolytisch gespalten werden, ohne daß ein Cyclopropan- oder Cyclobutan-Zwischenprodukt zu erkennen ist — man findet *n*-Butan²⁾ und aus beiden Estern 2-Methylbutansäure zu 95 bzw. 99%³⁾ — war es nun von Interesse zu prüfen, was mit dem Dimethylester **1** der Bicyclobutan-2,2-dicarbonsäure unter den gleichen Bedingungen geschieht. Vom Cyclopropanring her war bekannt, daß eine Estergruppe eine angrenzende Bindung schwächt⁴⁾.

Thioharnstoff erreicht werden. Wenn mit Pt/C hydriert wird, entstehen **5** und **6** zu ca. 1%. Somit verläuft die Hydrierung von **1** so wie es vom Bicyclobutan-2-carbonsäureester her zu erwarten war; der Einfluß der zweiten Estergruppe ist gering.

In diesem Zusammenhang wurde festgestellt, daß **1** mit dem Katalysator ohne H₂ in einem Tag keine Veränderung erfährt und daß der Cyclobutanester **5** sowie der Cyclopropanester **4** unter normalen Bedingungen nicht reagieren. Unter forcierten Bedingungen liefert **4** nur wenige Prozent *n*-Propyl- und Isopropylmalonester **3** und **6**, **5** erst mit 200 atm. und bei 150°C Spuren an **3**⁶⁾.

Tab. Hydrierungsprodukte (%) und rel. Retentionszeiten

	2	6	3	4	5	1
Pd/C	92	—	5	3	—	—
Pd/C + S	0.6	—	0.1	0.6	0.4	95
Pt/C	67	1	6	4	1	2
RRZ	1.00	1.33	1.84	1.98	2.25	6.74

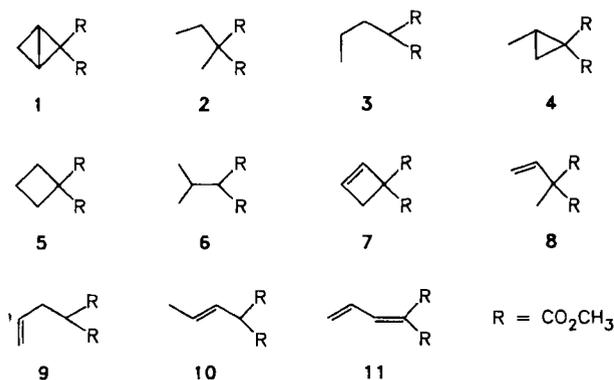
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung, Frau I. Süß, Frau A. Kuiper, Frau I. Mayer und Herrn U. Tanger für zahlreiche Spektren und Chromatogramme.

Experimenteller Teil

Geräte und Bedingungen siehe Lit.⁷⁾

Hydrierung von 1: Eine Lösung von 30 mg **1**⁵⁾ in 4.0 ml Methanol wird mit 40 mg Pd/C unter H₂ kräftig magnetisch gerührt. Alle 30 s werden Proben entnommen und an einer FFAP-Säule mit Temperaturprogramm von 90–180°C analysiert. Die Hauptmenge H₂ wird in 10 min aufgenommen, nach 50 min war kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar.

Zur Vergiftung des Katalysators wurde eine Lösung von 10 mg **1** in 4.0 ml Methanol mit 5.0 mg Thioharnstoff und 50 mg Pd/C versetzt und wie oben hydriert. Nach 7 d war noch Ausgangsmaterial vorhanden, das auch nach Zugabe von 50 mg frischem Katalysator noch nach 12 d nachweisbar war.



Diese erst kürzlich beschriebene Verbindung **1**⁵⁾ nimmt bei normalen Bedingungen in wenigen min zwei mol Wasserstoff auf und ergibt 92–95% Ethylmethylmalonsäureester **2**, 3–5% *n*-Propylmalonsäureester **3** und 2–3% 2-Methyl-1,1-cyclopropanedicarbonsäureester **4**. Unterbricht man die Hydrierung in der Anfangsphase, so lassen sich gaschromatographisch weder **5** noch **6** oder andere olefinische Zwischenstufen wie **7–10** nachweisen. Die Bildung von **5** kann jedoch, wie erwartet³⁾, durch Vergiften des Katalysators mit

Die Hydrierungsprodukte **2**, **3**, **4** und **5** wurden an Hand von authentischen Proben durch Vergleich der Retentionszeiten identifiziert, bei **2** wurde auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum registriert.

CAS-Registry-Nummern

1: 102127-54-8 / **2**: 2917-78-4 / **3**: 14035-96-2 / **4**: 97935-32-5 /
5: 10224-72-3 / **6**: 51122-91-9 / **7**: 105786-59-2 / **8**: 69510-46-9 / **9**:
40637-56-7 / **10**: 105786-60-5 / **11**: 84740-82-9

- ¹⁾ XVI. Mitteilung: P. Lang, H. Musso, *Chem. Ber.* **120** (1987) 439, voranstehend.
- ²⁾ X. Mitteilung: K.-H. Stahl, W. Hertzsch, H. Musso, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1474.
- ³⁾ XI. Mitteilung: W. Hertzsch, H. Musso, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1485.
- ⁴⁾ C. Gröger, H. Musso, I. Roßnagel, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3621.
- ⁵⁾ G. Maier, B. Wolf, *Synthesis* **1985**, 871.
- ⁶⁾ S. Pirsch, *Diplomarbeit* 1978, *Dissertation* 1982, Univ. Karlsruhe.
- ⁷⁾ R. Kiwus, W. Schwarz, I. Roßnagel, H. Musso, *Chem. Ber.* **120** (1987) 435.

[259/86]