

# Katalytische Hydrogenolyse von 2-Siloxycyclopropancarbonsäureestern: Untersuchungen zu Chemo-, Regio- und Stereoselektivität

Christiane Brückner<sup>1)</sup> und Hans-Ulrich Reißig<sup>\*)</sup>\*

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

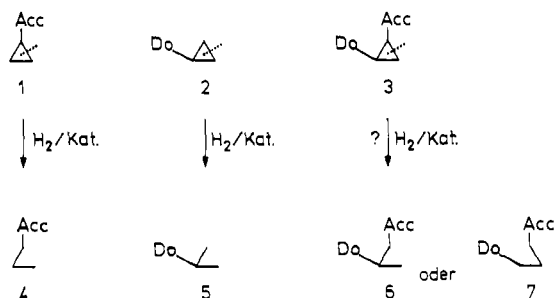
Eingegangen am 6. November 1986

Die alkylsubstituierten 2-(Trimethylsiloxy)cyclopropancarbonsäureester **8a–8f** werden von Wasserstoff in Gegenwart von Palladium auf Kohlenstoff durch Desilylierung zu den  $\gamma$ -Oxocarbonsäureestern **10a–10e** geöffnet. Dagegen ergeben die 2-phenylsubstituierten Cyclopropane **8g–8j** unter diesen Bedingungen die 4-Phenylbutansäureester **13g–13j**. Die Bildung von **13j** erfolgt stereounselektiv. Der primären Cyclopropanspaltung schließt sich hier eine Hydrogenolyse der benzylicen C–O-Bindung an. Diese Folgereaktion kann bei **8g** durch Vergiftung des Katalysators mit Triethylamin, in anderen Fällen durch Einsatz der *tert*-Butyldimethylsiloxy-Verbindungen **11g–11i** verhindert werden. Die Butansäureester **14h** bzw. **14i** fallen als Diastereomergemische an, was wiederum als Beleg für stereounselektive Cyclopropanhydrogenolyse gewertet wird. Während das 3-phenylsubstituierte Cyclopropanderivat **8k** lediglich unter langsamer Desilylierung mit katalytisch erregtem Wasserstoff reagiert, findet man bei dem Vinylcyclopropan **8m** auch teilweise eine Spaltung der 1–3-Bindung des Dreiringes. Regio- und Stereoselektivität der Hydrogenolyse der Donor-Acceptor-substituierten Cyclopropane **8** und **11** werden diskutiert.

## Catalytic Hydrogenolysis of Methyl 2-Siloxycyclopropanecarboxylates: Investigations Regarding Chemoselectivity, Regioselectivity, and Stereoselectivity

Alkyl-substituted methyl 2-(trimethylsiloxy)cyclopropanecarboxylates **8a–8f** are opened by hydrogen in the presence of palladium on carbon affording 4-oxoalkanoic esters **10a–10e** by desilylation. 2-Phenyl-substituted cyclopropanes **8g–8j**, however, provide 4-phenylbutanoic esters **13g–13j** under these conditions. Formation of **13j** is not stereoselective. Here the primary cyclopropane cleavage is followed by hydrogenolysis of the benzylic C–O bond. This subsequent reaction can be suppressed in the case of **8g** by poisoning the catalyst with triethylamine; otherwise the *tert*-butyldimethylsiloxy compounds **11g–11i** have to be used. Butanoic esters **14h** and **14i**, respectively, are formed as mixtures of diastereomeres, which is another indication for non-stereoselective hydrogenolysis of cyclopropanes. Whereas slow desilylation by hydrogen was observed with the 3-phenyl-substituted cyclopropane derivative **8k**, the vinylcyclopropane **8m** in part suffers cleavage of the 1–3 bond of the three-membered ring. Regio- and stereoselectivity of the hydrogenolysis of the donor-acceptor-substituted cyclopropanes **8** and **11** are discussed.

Die katalytische Hydrogenolyse von Kleinringverbindungen wird unter mechanistischen und präparativen Gesichtspunkten studiert. Systematische Untersuchungen von Musso und Mitarbeitern<sup>2)</sup> sowie ältere Befunde zeigen, daß bei elektronenarmen Cyclopropanen **1** eine der beiden dem Acceptorsubstituenten benachbarten (vicinalen) Bindungen geöffnet wird (**1** → **4**), während bei Donorsubstituenten die gegenüberliegende (distale) C–C-Bindung reagiert (**2** → **5**). Die regioselektive Hydrogenolyse geminal dialkyl-substituierter Cyclopropane wird schon länger als Schlüsselschritt in der Dimethylierung von Ketonen genutzt<sup>3)</sup>.



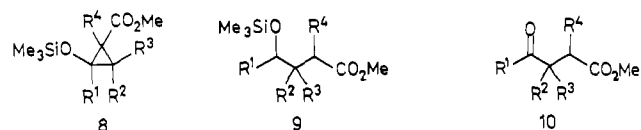
Die mit den Reaktionen **1** → **4** sowie **2** → **5** verbundenen Regio-selektivitäten stimmen mit den Substituenteneffekten überein, die

<sup>\*)</sup> Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt.

nach MO-Betrachtungen Acceptor- oder Donorgruppen auf die Bindungslängen von Cyclopropanen haben<sup>4)</sup> und die zum Teil durch Kristallstrukturanalysen<sup>5)</sup> experimentell erhärtet wurden. In der Hydrogenolyse wird somit offenbar bevorzugt die längste C–C-Bindung gespalten<sup>2)</sup>, wobei in diesem einfachen Modell allerdings sterische Effekte und „Ankerqualitäten“<sup>6)</sup> der Substituenten vernachlässigt werden, obwohl diese die Wechselwirkung des Substrates mit der Katalysatoroberfläche bestimmen sollten<sup>7)</sup>.

Unseres Wissens wurden Donor-Acceptor-substituierte Cyclopropane **3** noch nicht der katalytischen Hydrogenolyse unterworfen<sup>8)</sup>. Im Hinblick auf die Regioselectivität der Cyclopropanöffnung hätte eine bloße Addition der Substituenteneffekte (**1** + **2** = **3**) eine Öffnung zu **6** vermuten lassen. Dabei wird jedoch die kooperative Wirkung der Substituenten auf die Cyclopropanbindungen in **3** nicht berücksichtigt, so daß eine Spaltung der Bindung zwischen Donor- und Acceptorsubstituenten zu **7** wahrscheinlicher erschien.

Da uns mit 2-siloxysubstituierten Cyclopropancarbonsäureestern **8** Vertreter von Donor-Acceptor-Cyclopropanen in großer Vielfalt und zum Teil als einheitliche Diastereomere zur Verfügung standen<sup>9)</sup>, sollte die Regioselectivität ihrer Hydrogenolyse untersucht werden. Daneben war gegebenenfalls auch die Stereoselektivität der Ringöffnung zu den erwarteten Produkten **9** zu prüfen. Mit der Transformation **8** → **9** wäre eine Übertragung der am Cy-



clopropan **8** aufgebauten Stereochemie auf die acyclischen Verbindungen **9** denkbar, wie sie bei der sonst üblichen Ringöffnung mit Fluorid-Reagentien, Säuren<sup>10</sup> oder anderen Elektrophilen<sup>11</sup> zu **10** oder dessen Derivaten nicht möglich ist.

Über den stereochemischen Ablauf der katalytischen Hydrogenolyse gibt es bisher wenig und widersprüchliche Information<sup>12</sup>. Da an jedem der beteiligten Cyclopropanzentren die Reaktion unter Retention oder Inversion verlaufen kann, gibt es prinzipiell vier mögliche Additionsmodi. Kieboom<sup>12c</sup> fand, ausgehend von einem einheitlichen Cyclopropanderivat, die Bildung zweier Diastereomere im Verhältnis von 4:1, das durch Säurespuren genau umgekehrt wird.

## A. Alkylsubstituierte 2-Siloxycyclopropancarbonsäure-methylester

Bei alkylsubstituierten Siloxycyclopropanen **8** gelang uns in keinem Fall die erhoffte Cyclopropanspaltung zu den 4-(Trimethylsiloxy)alkansäureestern **9**. Stattdessen führt die Hydrierung in Gegenwart von Palladium auf Kohlenstoff bei ca. 50°C ausschließlich zu den  $\gamma$ -Oxocarbonsäureestern **10**<sup>10</sup>. Tab. 1 zeigt, daß diese Reaktion für verschiedene Substitutionsmuster eintritt und in ihrer Geschwindigkeit nur wenig von Zahl und Art der Alkylgruppen beeinflusst wird. Die Desilylierung/Ringöffnung zu **10** läßt sich vermeiden, wenn man geringe Mengen Triethylamin zusetzt oder Palladium auf Calciumcarbonat verwendet. Auch in Gegenwart von Platin auf Kohlenstoff, Platindioxid und Wilkinson-Katalysator ist **8c** gegen Wasserstoff inert.

Tab. 1. Desilylierende Ringöffnung von alkylsubstituierten 2-(Trimethylsiloxy)cyclopropancarbonsäureestern **8** mit Wasserstoff/0.1–0.2 Äquivalenten Pd/C in Tetrahydrofuran bei ca. 50°C

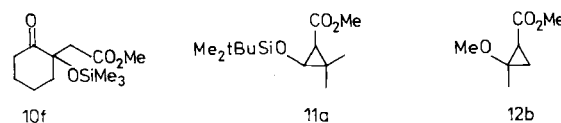
Edukt	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Reaktionszeit [h]	Produkt	% Ausb. <sup>a)</sup>
<b>8a</b>	H	Me	Me	H	48	<b>10a</b>	98
<b>8b</b>	Me	H	H	H	21	<b>10b</b>	85
<b>8c</b>	CMe <sub>3</sub>	H	H	H	8	<b>10c</b>	73 <sup>b)</sup>
<b>8d</b>	CMe <sub>3</sub>	H	H	Me	20	<b>10d</b>	88
<b>8e</b>	–[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> –	H	H	H	28	<b>10e</b>	90
<b>8f</b>	–[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> –	OSiMe <sub>3</sub>	H	H	24	<b>10e</b>	54

<sup>a)</sup> Ausbeute an dest. Reinprodukt. – <sup>b)</sup> Rohprodukt.

Interessanterweise entsteht aus dem Bicyclo[4.1.0]-heptanderivat **8f**, das zwei Trimethylsiloxy-Gruppen enthält, nicht der erwartete Ketoester **10f**<sup>10</sup>, sondern dessen Folgeprodukt **10e**, das durch Hydrogenolyse der in **10f** verbleibenden Me<sub>3</sub>SiO-Funktion gebildet wurde. **10f** läßt sich jedoch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisen, wenn die Reaktion vor Aufnahme von zwei Äquivalenten Wasserstoff, die man zur vollständigen Überführung von **8f** in **10e** braucht, unterbrochen wird.

Cyclopropancarbonsäureester mit der *tert*-Butyldimethylsiloxy-Gruppe sind wesentlich stabiler bei katalytischen Hydrierungen. **11a** wird bei 76°C innerhalb von 30 Stunden nur zu ca. 4% zu **10a** geöffnet. Bei Zusatz von etwas Triethylamin bleibt **11a** selbst unter einem Wasser-

stoffdruck von 180 bar und bei 115°C in Gegenwart von Palladium auf Kohlenstoff unverändert.

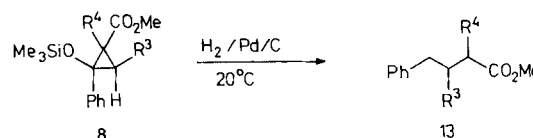


Wir nehmen eine Primärreaktion an der Trialkylsilylfunktion an, die aus den Verbindungen **8** die entsprechenden Cyclopropanole freisetzt und damit deren rasche Isomerisierung zu den  $\gamma$ -Oxocarbonsäureestern **10** ermöglicht. Die zunächst vermutete reduktive Spaltung der Silicium-Sauerstoff-Bindung<sup>13</sup> ist sehr fraglich, da es uns auch bei rigorosem Wasserausschluß nicht gelang, Trimethylsilan als zweites Produkt nachzuweisen oder abzufangen. Immer fand sich neben **10** lediglich Hexamethyldisiloxan, das sich rasch aus Trimethylsilanol bildet. Wahrscheinlicher ist deshalb, daß die sauren Zentren des Katalysator-Trägermaterials<sup>14</sup> eine „normale“ Desilylierung von **8** einleiten. Dafür spricht sowohl die ausbleibende Ringöffnung bei Basenzusatz oder bei Verwendung anderer Trägermaterialien und Katalysatoren als auch die drastisch verringerte Reaktionsgeschwindigkeit der *tert*-Butyldimethylsiloxy-Derivate. Die sehr langsame Bildung von Lävulinsäure-methylester (**10b**) bei der Einwirkung von Wasserstoff (Pd/C) auf den methoxysubstituierten Cyclopropancarbonsäureester **12b** läßt sich ebenfalls am besten mit einer sauren Spaltung der Ether-Funktion erklären.

## B. Hydrogenolyse von phenylsubstituierten 2-Siloxycyclopropancarbonsäureestern ohne Katalysatorvergiftung

Auch aus 2-phenylsubstituierten Siloxycyclopropanen **8g–8j** kann man unter Standardbedingungen der Hydrogenolyse Verbindungen vom Typ **9** (R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) nicht herstellen. Palladium auf Kohlenstoff katalysiert zwar die Aufnahme von zwei Äquivalenten Wasserstoff innerhalb einiger Stunden bei Raumtemperatur (bei **8j** ca. 55°C), man erhält jedoch die 4-Phenylbutansäure-methylester **13g–13j** in etwa 70% Ausbeute (Schema 1).

Schema 1



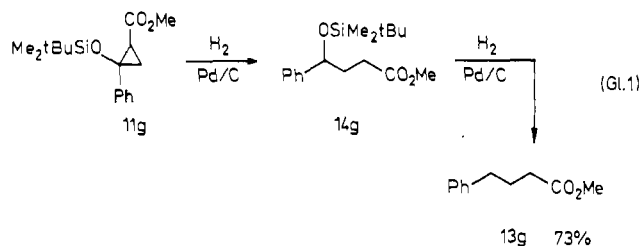
R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	<i>trans/cis</i>	Zeit [h]	Produkt <sup>a)</sup>	% Ausb. <sup>a)</sup>
<b>8g</b>	H	H	50:50	<b>13g</b>	70%
<b>8h</b>	H	Me	>95: 5	<b>13h</b>	70%
<b>8i</b>	Me	H	55:45	<b>13i</b>	69%
<b>8j</b>	Me	Me	>95: 5	<b>13j</b>	71% <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> Nach Destillation. – <sup>b)</sup> Bei 55°C. – <sup>c)</sup> Diastereomerenverhältnis 2:1.

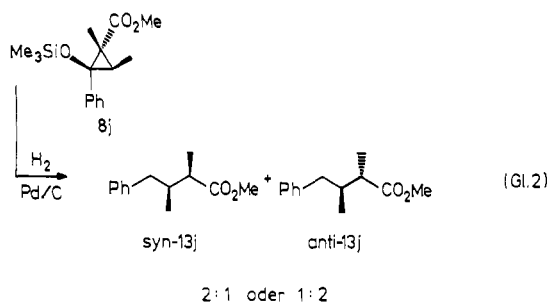
Als Weg zu den „desilylierten“ Verbindungen **13** kommt die in A. besprochene Desilylierung/Ringöffnung zu

den  $\gamma$ -Oxocarbonsäureestern **10** mit anschließender Reduktion der Benzoylgruppe zu **13** in Frage. Tatsächlich wird unabhängig hergestelltes **10g** innerhalb von wenigen Minuten bei Raumtemperatur zu **13g** reduziert. Gegen das Durchlaufen der Ketoester **10** bei der Transformation **8**  $\rightarrow$  **13** sprechen aber der Verbrauch von nur zwei Äquivalenten Wasserstoff und die stark ausgeprägte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Substitutionsgrad des Cyclopropangerüsts, die bei einer einleitenden Desilylierung an der Peripherie des Moleküls nicht zu erwarten ist (vgl. Beispiele in A.).

Mit der mechanistischen Alternative – primärer, geschwindigkeitsbestimmender Angriff von Wasserstoff am dreigliedrigen Ring – läßt sich dagegen die beobachtete Verlangsamung der Wasserstoffaufnahme mit steigender sterischer Hinderung zwanglos erklären. Als rasche Folgereaktion von **9** ( $R^1 = C_6H_5$ ) tritt dann die bekannte Hydrogenolyse der benzyllischen C–O-Bindung zu **13** ein. Diese Reaktionssequenz kann an dem 2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)cyclopropancarbonsäureester **11g** (*trans/cis* = 60:40) auch tatsächlich nachgewiesen werden (Gl. 1). Hier ist offenbar die Benzyletherspaltung durch die räumlich anspruchsvollere Silylgruppe soweit verlangsamt, daß man beim Unterbrechen der Hydrierung nach Aufnahme von ca. 1.3 Äquivalenten Wasserstoff laut  $^1H$ -NMR-Spektrum neben Ausgangsmaterial **11g** (20%, *trans/cis* = 90:10) und Endprodukt **13g** (35%) die Zwischenstufe **14g** (siehe C.) in ungefähr 45% Anteil vorliegen hat. Fortführen der Hydrierung ergibt **13g** in 73% Ausbeute.



Neben der deutlichen Reaktivitätsabstufung der in Schema 1 angeführten Beispiele ist insbesondere bemerkenswert, daß aus dem konfigurativen einheitlichen Cyclopropanderivat **8j** zwei diastereomere Carbonsäureester **13j** im Verhältnis 2:1 gebildet werden (Gl. 2)<sup>15)</sup>. Da bei den beiden beteiligten Hydrogenolysesritten das zur stereochemischen Markierung dienende Chiralitätszentrum an C-3 nicht angetastet wird, muß der Angriff des Wasserstoffs auf den Cyclopropankohlenstoff C-1 unter *Inversion* und *Retention*



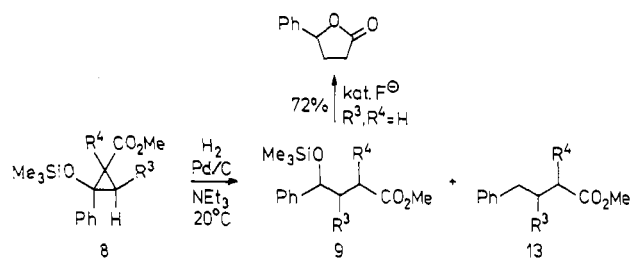
abgelaufen sein. Eine *syn/anti*-Zuordnung (*threo/erythro*) in **13j** erscheint aufgrund der NMR-Daten zu unsicher, so daß die Frage nach dem bevorzugten ( $\Delta\Delta G^\ddagger \approx 2$  kJ/mol) stereochemischen Ablauf offen bleiben muß.

Unabhängig von diesem mechanistisch sehr wichtigen Befund könnte die Darstellung der 4-Phenylbutansäurederivate **13** über **8** auch auf präparatives Interesse stoßen, da Verbindungen **13** als Vorstufen für spezifisch substituierte  $\alpha$ -Tetralone dienen können.

### C. Hydrogenolyse von 2-phenylsubstituierten 2-Siloxycyclopropancarbonsäureestern mit vergifteten Katalysatoren

Es ist bekannt, daß man die Hydrogenolyse benzyllischer C–O-Bindungen durch Vergiftung des Katalysators mit Basen stark verlangsamen kann<sup>16)</sup>. Daher war es naheliegend, die in B. geschilderten Hydrogenolysen 2-phenylsubstituierter Siloxycyclopropancarbonsäureester **8** unter solchen Bedingungen zu wiederholen. Bei **8g** stellte sich heraus, daß die Vergiftung von Palladium auf Kohlenstoff mit Triethylamin die besten Ergebnisse liefert. Kaliumcarbonat und Nicotinsäureamid als Zusätze sind weniger geeignet. Die in Schema 2 und 3 zusammengestellten Versuche wurden mit äquimolaren Mengen Triethylamin (bezogen auf Pd) durchgeführt.

Schema 2

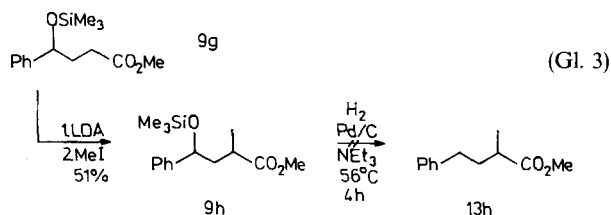


	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	<i>trans/cis</i>	Zeit [h]	8	9	13
<b>8g</b>	H	H	50:50	1.5	—	98% <sup>a)</sup>	—
<b>8h</b>	H	Me	>95:	5	24	34%	43% <sup>b)</sup>
<b>8i</b>	Me	H	55:45	70	5%	15%	80% <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Nach Destillation. — <sup>b)</sup> Rohproduktverhältnis.

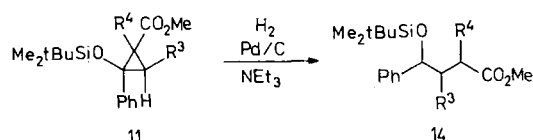
Wie erhofft, bleibt bei **8g** die Reaktion jetzt auf der Stufe der Siloxyverbindung **9g** stehen, das zum Strukturbeweis unter Fluorid-Katalyse in  $\gamma$ -Phenylbutyrolacton überführt wurde. Aber bereits eine weitere Methylgruppe in 1- oder 3-Stellung verlangsamt die Hydrogenolyse der Cyclopropan-1,2-Bindung so stark, daß man bei **8h** und **8i** neben den 4-Phenyl-4-(trimethylsilyloxy)butansäureestern **9h** und **9i** in 23% bzw. 80% Anteil die „durchhydrierten“ Verbindungen **13h** und **13i** findet. Wir konnten nachweisen, daß **9h** nicht Vorläufer von **13h** ist. Die unabhängige Synthese durch Deprotonierung/Methylierung von **9g** liefert **9h** als Diaste-

reomergemisch (2:1), das aber gegenüber Wasserstoff bei vergiftetem Katalysator selbst bei erhöhter Temperatur inert ist (Gl. 3). Zumindest für **8h**→**13h** dürfte deshalb der Ketocarbonsäureester **10h** Zwischenstufe sein, der rasch reduziert wird.



Die Desilylierung/Ringöffnung kann also bei längeren Reaktionszeiten auch bei phenylsubstituierten Cyclopropanen selbst bei Triethylamin-Zusatz wieder zum Zuge kommen. Ob größere Basenmengen diese unerwünschte Reaktion unterdrücken können, wurde nicht geprüft, da der Wechsel zur stabileren *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppe den erhofften Effekt brachte (Schema 3). Jetzt tauchen die Butansäureester **13** nicht mehr auf, dafür sind für die höher substituierten Derivate **11h** und **11i** drastischere Hydrogenolysebedingungen erforderlich; **11j** reagiert überhaupt nicht mehr.

Schema 3



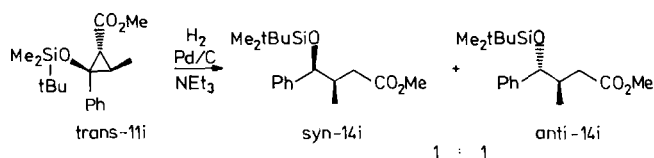
	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	trans/cis	Temp. [°C]	Zeit [h]	Produkt	
<b>11g</b>	H	H	60:40	20	1.2	<b>14g</b>	96% <sup>a)</sup>
<b>11h</b>	H	Me	>95:5	20/55	12	<b>14h</b>	73% <sup>a)</sup> (2:1) <sup>c)</sup>
<b>11i</b>	Me	H	55:45	55	22	<b>14i</b>	38% <sup>b)</sup> (1:1) <sup>c)</sup>
<b>11i</b>	Me	H	>95:5	80	170	<b>14i</b>	85% <sup>b)</sup> (1:1) <sup>c)</sup>
<b>11j</b>	Me	Me	90:10	55	21	<b>14j</b>	—

<sup>a)</sup> Nach Destillation. — <sup>b)</sup> Umsatz. — <sup>c)</sup> Diastereomerenverhältnis.

Auch hier sind die Beispiele, die über den stereochemischen Ablauf Auskunft geben, besonders interessant. So liefert der diastereomerenreine 1-methylierte Cyclopropan-carbonsäureester **11h** ein 2:1-Gemisch zweier stereoisomerer 4-Siloxybutansäureester **14h**<sup>15)</sup>. Damit ist klar, daß die Reaktion an C-1 und/oder C-2 des Cyclopropanes **11h** stereo-unselektiv verläuft. Welche der vier möglichen Reaktionsweisen überwiegt (R/R, R/I, I/I oder I/R; R = Retention, I = Inversion), kann bei dem gegebenen Beispiel nicht entschieden werden.

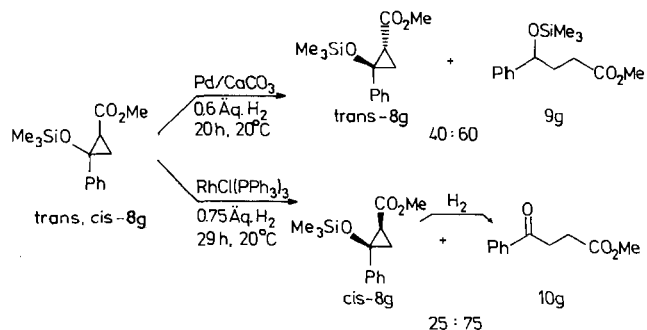
Der Fall von **11i** sagt ebenfalls etwas zum Angriff auf den siloxysubstituierten Cyclopropan-Kohlenstoff aus. Ein *trans/cis*-Gemisch von **11i** liefert bei 38% Umsatz ein 1:1-Gemisch der beiden möglichen Diastereomeren. Da die Ste-

reoselektivitäten der beiden Isomeren des Ausgangsmaterials unterschiedlich sein könnten, wurde auch das reine *trans*-**11i** bis zu 85% Umsatz der Hydrogenolyse mit vergiftetem Katalysator unterworfen. Auch hier findet man *syn*- und *anti*-**14i** im Verhältnis von 1:1. Nachdem die (relative) Konfiguration an C-3 festgelegt ist, erfolgt somit der Angriff von Wasserstoff auf C-2 der Cyclopropane **11i** gleichermaßen unter Inversion und Retention, und zwar unabhängig von der Stereochemie an C-1.



Der Versuch, am Beispiel **11j** den stereochemischen Verlauf der Hydrogenolyse bei Beteiligung von drei Chiralitätszentren zu studieren, scheiterte an der fehlenden Reaktivität dieser Verbindung. Zwei Methylgruppen verhindern offenbar die Hydrogenolyse in Gegenwart des vergifteten Katalysators vollständig, während ohne Triethylamin-Zusatz wie erwähnt (vgl. Abschnitt B.) noch Reduktion zu **13j** gefunden wird. Dieser Versuch sowie die hier mit **11h** und **11i** geschilderten Experimente belegen klar, daß die Hydrogenolyse des Rings an den beteiligten Cyclopropankohlenstoffatomen stereounselektiv abläuft.

Mit Palladium auf Calciumcarbonat wird die Desilylierung oder Desiloxylierung von **8g** bei der Hydrogenolyse vollständig vermieden. In einer relativ langsamen Reaktion findet man nach Aufnahme von ungefähr 0.6 Äquivalenten Wasserstoff *cis*-**8g** vollständig in **9g** umgewandelt, während reines *trans*-**8g** unverändert zurückgeblieben ist. Auch bei der Hydrierung von **8g** mit unvergiftetem Pd/C wird *cis*-**8g** rascher verbraucht als das *trans*-Isomere (Abbruch nach dem ersten H<sub>2</sub>-Äquivalent). Ob diese höhere Reaktivität des *cis*-Isomeren mit einer größeren Aktivierung der Cyclopropan-1,2-Bindung oder seiner besseren Adsorption auf der Katalysatoroberfläche zusammenhängt, kann nicht beantwortet werden.

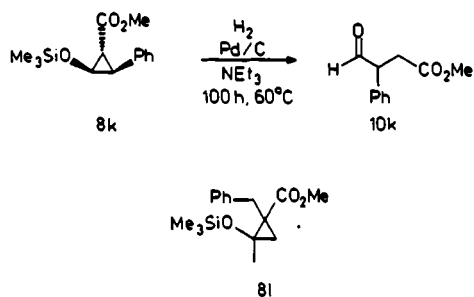


Im Gegensatz zur heterogenen Katalyse mit Palladium findet man bei der homogenen Reaktion in Gegenwart von Wilkinson-Katalysator gerade die umgekehrte Selektivität. Jetzt reagiert *cis*-**8g** deutlich langsamer; dennoch kann die Umformung zu  $\gamma$ -Keto-carbonsäureester **10g** vervollständigt werden (72% Ausbeute). Die Bildung dieses Ringöffnungsproduktes bei Verwendung des Rhodium-Katalysators weist bereits auf einen anderen Mechanismus hin, über den augenblicklich nur spekuliert werden kann. Eine einleitende Desilylierung (vgl. Abschnitt A.) kommt jedoch kaum in

Frage, da sonst nicht zu erklären wäre, warum 2-alkylsubstituierte Verbindungen wie **8c** unter diesen Bedingungen inert sind.

#### D. Andere phenylsubstituierte 2-Siloxycyclopropan-carbonsäure-methylester

Die bisher beschriebenen Ergebnisse demonstrieren deutlich den förderlichen Effekt einer Phenylgruppe für die angestrebte Cyclopropan-Hydrogenolyse. Es stellt sich die Frage, inwieweit dieser aktivierende Substituent geminal zur Siloxygruppe oder überhaupt direkt am Cyclopropangerüst gebunden sein muß. Deshalb wurden die Siloxycyclopropane **8k** und **8l** untersucht, bei denen auch die Regiochemie der Ringöffnung von Interesse war.



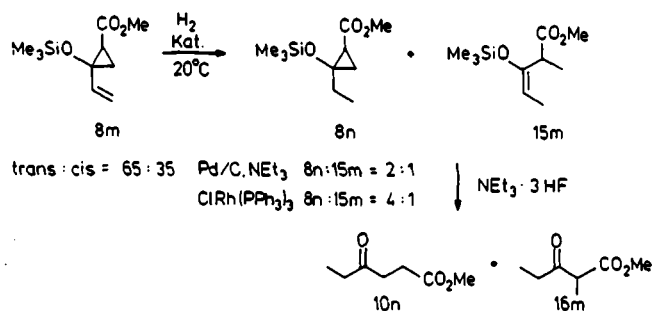
Recht unerwartet zeigt das Cyclopropan **8k** keine Tendenz zur Cyclopropan-Hydrogenolyse; erst bei höherer Temperatur kommt es zur Desilylierung und Ringöffnung zum Formylester **10k**. Zieht man die rasche C–C-Spaltung beim isomeren **8g** in Betracht, so ist die starke Abhängigkeit dieser Reaktion von der Position der Phenylgruppe doch überraschend. Damit ist unwahrscheinlich, daß sich die Rolle dieses Substituenten mit der eines Ankers auf der Katalysatoroberfläche erschöpft. Auch der vergebliche Versuch, den 1-Benzylcyclopropan-carbonsäureester **8l** zu spalten, spricht für eine untergeordnete Bedeutung dieses Ankereffekts. Vielmehr ist die elektronische Aktivierung der Cyclopropan-C–C-Bindung im Zusammenspiel mit den anderen Substituenten entscheidend.

#### E. Hydrogenolyse eines 2-vinylsubstituierten 2-Siloxycyclopropan-carbonsäure-methylesters

Nach dem oben Diskutierten war es naheliegend, die Aktivierung durch Vinylgruppen zu überprüfen. Auch hier erhielten wir mit dem Cyclopropan-derivat **8m** als Testverbindung ein unerwartetes Resultat. Während mit unvergiftetem Katalysator die Desilylierung und damit Bildung von **10n** überwiegt, findet man bei Hydrierung in Gegenwart von Triethylamin ein 2:1-Gemisch des an der Doppelbindung gesättigten Cyclopropan **8n** und des ringgeöffneten Silylenolethers **15m**.

Die Struktur von **15m** folgt aus den spektroskopischen Daten und der Desilylierung des Gemisches, die zum auch unabhängig synthetisierten  $\gamma$ -Oxocarbonsäureester **10n** und  $\beta$ -Ketoester **16m** führt. Daß ähnlich substituierte Silylenolether unter den Hydrierungsbedingungen inert sind, wurde in einem Kontrollexperiment festgestellt. Die Einbeziehung

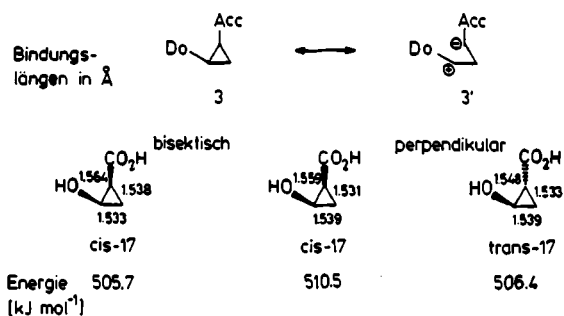
der Doppelbindung bei der Hydrogenolyse von Vinylcyclopropanen ist nichts ungewöhnliches; dieser Reaktionsmodus wird als 1,4- oder 1,5-Addition bezeichnet<sup>17</sup>. Dagegen ist die bei **8m** beobachtete Regioselektivität der Cyclopropanringsspaltung überraschend. Hier wird erstmals bei 2-Siloxycyclopropan-carbonsäureestern die der Esterfunktion gegenüberliegende Bindung gebrochen! Ob dafür sterische Gründe maßgebend sind, sei dahingestellt<sup>18</sup>. Mit Wilkinson-Katalysator bildet sich ebenfalls neben **8n** der Silylenolether **15m**, allerdings in geringerem Ausmaß.



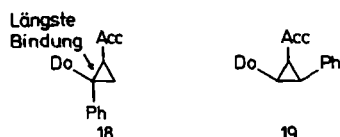
#### F. Diskussion

Die in A. – E. vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß sich die erwünschte C–C-Hydrogenolyse von 2-Siloxycyclopropan-carbonsäureestern **8** und **11** nicht generell verwirklichen läßt. Alkylsubstituierte Vertreter sind zu wenig aktiviert, so daß es zum Angriff auf die Si–O-Bindung kommt. Dagegen werden phenylsubstituierte Cyclopropane hydrogenolysiert, wenn diese aktivierende Gruppe die 2-Stellung besetzt. Um die Primärprodukte zu erhalten, ist eine Vergiftung des Katalysators mit Triethylamin notwendig, da sich sonst eine Hydrogenolyse der benzylichen C–O-Bindung anschließt. Sterische Hinderung durch zusätzliche Alkylgruppen verlangsamt die Reaktion stark.

Bei allen untersuchten 2-phenylsubstituierten Cyclopropan-carbonsäureestern wird mit vollständiger Regioselektivität die 1,2-Bindung gespalten. Um dies mit den Bindungsverhältnissen bei Donor-Acceptor-substituierten Cyclopropanen in Zusammenhang zu bringen, wären Röntgenstruktur-Analysen solcher Verbindungen von Wert, die aber unseres Wissens nicht existieren<sup>4,5</sup>. Die chemische Intuition macht eine längere 1,2-Bindung wahrscheinlich, wie ein Blick auf die Grenzformel  $3 \leftrightarrow 3'$  lehrt. Dieses Bild ergibt sich auch aus MO-Berechnungen von Würthwein<sup>19</sup> mit der semiempirischen MNDO-Methode mit *cis*- und *trans*-2-Hydroxycyclopropan-carbonsäure **17**.



Bei *cis*-17 ist die 1,2-Bindung in der bisektischen Konformation der Carbonylgruppe erwartungsgemäß<sup>4)</sup> etwas länger als in der perpendikularen Anordnung. Ob die experimentell gefundene Regiochemie der Hydrogenolyse tatsächlich durch diese Verlängerung und damit Aktivierung der Bindung zwischen Donor- und Acceptor-Substituent verursacht wird, kann wegen der Notwendigkeit einer Phenylgruppe nicht eindeutig bejaht werden. Es ist durchaus möglich, daß der Effekt dieser Gruppe in Cyclopropanen vom Typ 18 dominiert, da auch durch sie die 1,2-(und die 1,3)-Bindung verlängert werden sollte<sup>4)</sup>.



Daß eine produktive Kooperation dieser Substituenten entscheidend ist, demonstriert als Modell für 19 die Verbindung 8k eindrucksvoll, die keine C-C-Hydrogenolyse erfährt. Hier wirken die Substituenteneffekte offenbar gegeneinander und keine der Cyclopropanbindungen ist genügend aktiviert.

An den Beispielen 8j, 11h und 11i konnten wir zeigen, daß die Cyclopropan-Hydrogenolyse an den angegriffenen Kohlenstoffatomen C-1 und C-3 stereoselektiv unter Retention und Inversion abläuft. Auch hier ist die Generalität des Befundes wegen des Phenylgruppen-Effektes zu relativieren. Ein Vergleich der Hydrogenolysegeschwindigkeiten einiger der hier besprochenen Verbindungen mit denen anderer phenylsubstituierter Cyclopropane erfolgt in der nachstehenden Arbeit<sup>20)</sup>.

Wir danken Frau I. Reichelt, Frau H. Holzinger und Frau E. Kunkel für die Mithilfe bei der Darstellung einiger Ausgangsmaterialien, den Herren Prof. Dr. H. Quast und Prof. Dr. W. Strohmeier für apparative Unterstützung. Für die Förderung dieser Untersuchung sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Universitätsbund Würzburg sehr zu Dank verpflichtet. H.-U. R. dankt der Karl-Winnacker-Stiftung (Hoechst AG) für ein Stipendium.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: In  $\text{CCl}_4$ , Beckman Acculab 4 und Perkin-Elmer 1420 Ratio Recording. —  $^1\text{H-NMR}$ : Varian T 60, Varian EM 390, Bruker WM 400 (innere Standards in  $\text{CDCl}_3$ : TMS,  $\delta = 0.00$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta = 5.33$  oder  $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta = 7.25$ ; in  $\text{C}_6\text{H}_6$ :  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\delta = 7.26$ ). — Tetrahydrofuran (THF) und 1,2-Dimethoxyethan (DME) wurden kurz vor Einsatz von K/Benzophenon abdestilliert. — Zur Destillation wurde eine Kugelrohrdestillationsapparatur (Büchi) verwendet; die angegebenen Siedepunkte entsprechen daher der Temperatur des Kugelrohrfens. — Für die Hydrogenolysen bei Normaldruck wurde eine thermostatisierbare und magnetisch rührbare Hydrierapparatur der Firma Normag verwendet. Zur Hydrogenolyse unter hohem Druck wurde ein Autoklav (100 ml Fassungsvermögen) aus Sonderstahl (Mat.-Nr. 2.4610) des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Würzburg benutzt.

Die Darstellung der Edukte 8a–8j, 8m, 11a und 11g ist in Lit.<sup>9)</sup> beschrieben.

Die Edukte 11h–11j sowie 8k und 8l wurden analog den in Lit.<sup>9)</sup> beschriebenen allgemeinen Arbeitsvorschriften dargestellt.

*t*-2-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-1-methyl-*c*-2-phenyl-*r*-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (11h): 87%, Sdp. 100°C/0.02 Torr, Schmp. 34–36°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.30$  (mc, 5H, arom. H), 3.18 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 2.26, 0.99 (2 d,  $J = 6$  Hz, je 1H, 3-H), 1.58 (s, 3H, 1-Me), 0.85 (s, 9H, tBuSiO),  $-0.02$ ,  $-0.37$  (2 s, je 3H,  $\text{Me}_2\text{SiO}$ ). — IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3100–2800  $\text{cm}^{-1}$  (CH), 1730 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}$  (320.5) Ber. C 67.46 H 8.81  
Gef. C 67.81 H 9.00

*c*-2-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-*c*-3-methyl-*t*-2-phenyl- und *t*-2-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-*t*-3-methyl-*c*-2-phenyl-*r*-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (11i): *cis/trans* = 45:55, 31%, Sdp. 120°C/0.02 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.32$  (mc, 5H, arom. H), 3.72, 3.50 (2 s, 1.35 und 1.65H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 2.25–1.25 (m, 5H, 1-H, 3-H, 3-Me), 0.88 (s, 9H, tBuSiO),  $-0.12$ ,  $-0.16$ ,  $-0.23$ ,  $-0.25$ , (4 s, 6H,  $\text{Me}_2\text{SiO}$ ). — IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3100–2800  $\text{cm}^{-1}$  (CH), 1740 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}$  (320.5) Ber. C 67.46 H 8.81  
Gef. C 67.82 H 9.12

*t*-2-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-1-*t*-3-dimethyl-*c*-2-phenyl- und *c*-2-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-1-*c*-3-dimethyl-*t*-2-phenyl-*r*-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (11j): *cis/trans* = 10:90, 54%, Sdp. 120°C/0.02 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.34$  (s, 5H, arom. H), 3.76, 3.30 (2 s, 0.3 und 2.7H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 2.34 (q,  $J = 6.5$  Hz, 1H, 3-H), 1.44 (s, 3H, 1-Me), 1.22 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H, 3-Me), 0.91, 0.83 (2 s, 9H, tBuSiO), 0.09,  $-0.43$  (2 s, je 2.7H,  $\text{Me}_2\text{SiO}$ ),  $-0.31$ ,  $-0.51$  (2 s, je 0.3H,  $\text{Me}_2\text{SiO}$ ), weitere Signale von *cis*-11j sind verdeckt. — IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3100–2800  $\text{cm}^{-1}$  (CH), 1735 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Si}$  (334.5) Ber. C 68.22 H 9.04  
Gef. C 69.25 H 9.71

1-3-Phenyl-2-(trimethylsiloxy)-*r*-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (8k): 40%, Sdp. 110°C/0.02 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta = 4.22$  (dd,  $J_1 = 3$  Hz,  $J_2 = 7$  Hz, 1H, 2-H), 3.50 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 2.82 (t,  $J = 7$  Hz, 1H, 3-H), 2.41 (dd,  $J_1 = 3$  Hz,  $J_2 = 7$  Hz, 1H, 1-H), 0.00 (s, 9H,  $\text{Me}_3\text{SiO}$ ). — IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3070–2850  $\text{cm}^{-1}$  (CH), 1730 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Si}$  (264.4) Ber. C 63.60 H 7.62  
Gef. C 63.48 H 7.87

1-Benzyl-2-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (8l): *cis/trans* = 25:75, 67%, Sdp. 80–120°C/0.02 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.17$  (s, 5H, arom. H), 3.61, 3.60 (2 s, 0.75 und 0.25H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), AB-Signal ( $\delta_A = 3.55$ ,  $\delta_B = 2.68$ ,  $J_{AB} = 16$  Hz, je 1H, 1- $\text{CH}_2$ ), 1.53, 1.45 (2 s, 0.75 und 2.25H, 2-Me), 1.90, 0.70 (2 d,  $J = 6$  Hz, je 0.25H, 3-H), 1.50, 0.95 (2 d,  $J = 6$  Hz, je 0.75H, 3-H), 0.20, 0.12 (2 s, 2.25 und 6.75H,  $\text{Me}_3\text{SiO}$ ). — IR (Film): 3100–2800  $\text{cm}^{-1}$  (CH), 1720 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 1600, 1595 (Aromat.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{Si}$  (292.4) Ber. C 65.72 H 8.27  
Gef. C 65.88 H 8.49

Soweit nicht anders vermerkt, werden für die folgenden Versuche die bei der Darstellung anfallenden *cis/trans*-Gemische 8 oder 11 eingesetzt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift der Hydrogenolyse: Katalysator, Lösungsmittel (20 ml auf 2 mmol Substanz) und eventuell benötigter Zusatz werden in das Hydriergefäß übergeführt und nach zweimaligem Evakuieren und Begasen mit  $\text{H}_2$  unter Rühren mit Wasserstoff gesättigt. Nach gegebenenfalls erforderlichem Aufheizen wird die zu hydrierende Substanz zugegeben. Aufarbeitung: Filtration über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Akt.-Stufe III, neutral, 5–10 g) mit Petrolether

(30–50°C) und Einengen liefern das Rohprodukt, das <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch analysiert wird. Die Reinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation.

Desilylierungen wurden nach Lit.<sup>10)</sup> durchgeführt.

#### A. Alkylsubstituierte 2-Siloxycyclopropan-carbonsäure-methylester

**Hydrogenolyse von 3,3-Dimethyl-2-(trimethylsiloxy)cyclopropan-carbonsäure-methylester (8a):** 0.432 g (2.00 mmol) **8a** in 20 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C liefern nach Aufnahme von 54 ml H<sub>2</sub> bei 55°C in 48 h 0.333 g Rohprodukt. Kugelrohrdestillation bei 100°C/14 Torr liefert 0.282 g (98%) **3,3-Dimethyl-4-oxo-butan-säure-methylester (10a)**.

**Hydrogenolyse von 2-Methyl-2-(trimethylsiloxy)cyclopropan-carbonsäure-methylester (8b):** 0.404 g (2.00 mmol) **8b** in 20 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C liefern nach Aufnahme von 53 ml H<sub>2</sub> bei 56°C in 21 h 0.262 g Rohprodukt. Kugelrohrdestillation bei 90°C/0.02 Torr ergibt 0.221 g (85%) **Lävulinsäure-methylester (10b)**.

**Hydrogenolyse von 2-tert-Butyl-2-(trimethylsiloxy)cyclopropan-carbonsäure-methylester (8c):** 0.488 g (2.00 mmol) **8c** in 20 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C liefern nach Aufnahme von 50 ml H<sub>2</sub> bei 45°C in 8 h 0.250 g (73%) Rohprodukt **5,5-Dimethyl-4-oxo-hexansäure-methylester (10c)**.

**Hydrogenolyse von 2-tert-Butyl-1-methyl-2-(trimethylsiloxy)cyclopropan-carbonsäure-methylester (8d):** 0.516 g (2.00 mmol) **8d** in 20 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C liefern nach Aufnahme von 30 ml H<sub>2</sub> bei 60°C in 20 h 0.351 g Rohprodukt. Kugelrohrdestillation bei 35°C/0.01 Torr ergibt 0.329 g (88%) **2,5,5-Trime-thyl-4-oxohexansäure-methylester (10d)**.

**Hydrogenolyse von 1-(Trimethylsiloxy)bicyclo[4.1.0]heptan-7-carbonsäure-methylester (8e):** 0.484 g (2.00 mmol) **8e** in 20 ml THF mit 0.420 g (0.400 mmol) Pd/C bei 57°C liefern nach Aufnahme von 63 ml H<sub>2</sub> 0.360 g Rohprodukt. Kugelrohrdestillation bei 100°C/0.5 Torr ergibt 0.306 g (90%) **(2-Oxocyclohexyl)essigsäure-methylester (10e)**.

**Hydrogenolyse von 1,6-Bis(trimethylsiloxy)bicyclo[4.1.0]heptan-7-carbonsäure-methylester (8f):** 0.660 g (2.00 mmol) **8f** in 20 ml THF mit 0.420 g (0.400 mmol) Pd/C ergibt nach Aufnahme von 70 ml H<sub>2</sub> bei 57°C in 23 h 0.235 g Rohprodukt. Kugelrohrdestillation bei 100°C/1 Torr liefert 0.183 g (54%) **10e**.

**Hydrogenolyse von 2-(tert-Butyldimethylsiloxy)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure-methylester (11a):** 0.516 g (2.00 mmol) **11a** in 20 ml DME mit 0.420 g (0.400 mmol) Pd/C ergibt nach Aufnahme von 50 ml H<sub>2</sub> bei 76°C 0.480 g Rohprodukt. Dieses besteht nach <sup>1</sup>H-NMR aus 96% **11a** und 4% **10a** (Bestimmung der Verhältnisse über Signalhöhen der Estersignale).

Wiederholung unter Druck: 0.516 g (2.00 mmol) **11a** werden mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C, 0.020 g (0.200 mmol) NEt<sub>3</sub> und 20 ml THF unter Rühren bei 115°C einem Wasserstoffdruck von 180 bar für 1 h ausgesetzt. Es findet keine Reaktion statt; nach Kugelrohrdestillation werden 0.480 g (93%) **11a** erhalten.

**Hydrogenolyse von 2-Methoxy-2-methyl-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (12b):** 0.288 g (2.00 mmol) **12b** in 20 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C liefern nach Aufnahme von 55 ml H<sub>2</sub> bei 56°C in 48 h 0.246 g Rohprodukt. Kugelrohrdestillation bei 90°C/10 Torr ergibt 0.299 g (88%) **10b**.

Die spektroskopischen und analytischen Daten der Verbindungen **10a–10f** finden sich in Lit.<sup>10)</sup>

#### B. Hydrogenolyse von phenylsubstituierten 2-Siloxycyclopropan-carbonsäureestern ohne Katalysatorvergiftung

**Hydrogenolyse von 2-Phenyl-2-(trimethylsiloxy)-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (8g):** 0.528 g (2.00 mmol) **8g** in 20 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C liefern nach Aufnahme von 107 ml H<sub>2</sub> bei Raumtemp. in 3 h 0.400 g Rohprodukt. Kugelrohrdestillation bei 80°C/0.5 Torr ergibt 0.246 g (70%) **4-Phenylbutansäure-methylester<sup>21)</sup> (13g)**.

**Hydrogenolyse von 1-Methyl-2-phenyl-2-(trimethylsiloxy)-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (8h):** 0.556 g (2.00 mmol) **8h** in 20 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C ergibt nach Aufnahme von 110 ml H<sub>2</sub> bei Raumtemp. in 8 h 0.426 g Rohprodukt. Kugelrohrdestillation bei 85°C/0.5 Torr liefert 0.268 g (70%) **2-Methyl-4-phenylbutansäure-methylester (13h)**.

Tab. 2. Spektroskopische und analytische Daten der Verbindungen **13g–13j**

	Sdp. [°C/ Torr]	IR (CCl <sub>4</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ [ppm]
<b>13g<sup>21)</sup></b>	80/0.5		7.20 (s, 5H, arom. H), 3.71 (s, 3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.9–1.7 (m, 6H, 2-H, 3-H, 4-H)
<b>13h<sup>a)</sup></b>	85/0.5	3050, 3010 (CH, arom.), 2960, 2940 (CH, aliph.), 1745 (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	7.21 (s, 5H, arom. H), 3.72 (s, 3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.9–1.6 (m, 5H), 1.28 (d, J = 7 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> )
<b>13i<sup>22)</sup></b>	85/0.5	3020, 3040 (CH, arom.), 2990, 2920 (CH, aliph.), 1740 (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	7.23 (s, 5H, arom. H), 3.62 (s, 3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.7–2.05 (m, 5H), 0.93 (d, J = 6 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> )
<b>13j<sup>b)</sup></b>	100/0.5	3050, 3020 (CH, arom.), 2950, 2840 (CH, aliph.), 1745 (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	7.24 (s, 5H, arom. H), 3.70 (s, 1.8H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.66 (s, 1.2H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.97–1.87 (m, 4H), 1.17, 0.85 (2 d, J = 7 Hz, je 1.8H, CH <sub>3</sub> ), 1.11, 0.81 (2 d, J = 7 Hz, je 1.2H, CH <sub>3</sub> )

<sup>a)</sup> C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (192.3) Ber. C 74.95 H 8.38, Gef. C 74.87 H 8.53. –

<sup>b)</sup> C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (206.3) Ber. C 75.68 H 8.79, Gef. C 75.83 H 9.03.

**Hydrogenolyse von 3-Methyl-2-phenyl-2-(trimethylsiloxy)-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (8i):** 1.06 g (3.80 mmol) **8i** in 40 ml THF mit 0.420 g (0.400 mmol) Pd/C ergibt nach Aufnahme von 258 ml H<sub>2</sub> bei Raumtemp. in 18 h 0.722 g Rohprodukt. Kugelrohrdestillation bei 85°C/0.5 Torr liefert 0.521 g (69%) **3-Methyl-4-phenylbutansäure-methylester<sup>22)</sup> (13i)**

**Hydrogenolyse von 1,3-Dimethyl-2-phenyl-2-(trimethylsiloxy)-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (8j):** 0.152 g (0.520 mmol) **8j** in 10 ml THF mit 0.100 g (0.100 mmol) Pd/C ergibt nach Aufnahme von 40 ml H<sub>2</sub> bei 55°C in 18 h 0.083 g Rohprodukt. Kugelrohrdestillation bei 100°C/0.5 Torr liefert 0.076 g (71%) **2,3-Dimethyl-4-phenylbutansäure-methylester (13j)**.

**Hydrierung von 4-Oxo-4-phenylbutansäure-methylester (10g):** 0.384 g (2.00 mmol) **10g<sup>10)</sup>** in 20 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C liefern nach Aufnahme von 93 ml H<sub>2</sub> bei Raumtemp. in 60 min 0.343 g Rohprodukt. Kugelrohrdestillation bei 160°C/17 Torr ergibt 0.219 g (61%) **13g**.

**Hydrogenolyse von 2-(tert-Butyldimethylsiloxy)-2-phenyl-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (11g):** 0.612 g (2.00 mmol) **11g** in 20 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C liefern nach Aufnahme

von 60 ml H<sub>2</sub> bei Raumtemp. 0.582 g Rohprodukt, das nach <sup>1</sup>H-NMR aus 45% **14g**, 35% **13g** und 20% **11g** besteht. Fortsetzung der Reaktion führt nach Aufnahme von weiteren 25 ml H<sub>2</sub> zu 0.260 g (73%) **13g**.

### C. Hydrogenolyse von 2-phenylsubstituierten 2-Siloxycyclopropan-carbonsäureestern mit vergifteten Katalysatoren

**Hydrogenolyse von 2-Phenyl-2-(trimethylsiloxy)-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (8g):** 0.561 g (2.00 mmol) **8g** in 20 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C und 0.020 g (0.200 mmol) NEt<sub>3</sub> liefern nach Aufnahme von 68 ml H<sub>2</sub> bei Raumtemp. in 90 min 0.581 g Rohprodukt. Kugelrohrdestillation bei 90°C/0.01 Torr ergibt 0.524 g (98%) **4-Phenyl-4-(trimethylsiloxy)butansäure-methylester (9g)**.

Tab. 3. Spektroskopische und analytische Daten der Verbindungen **9g–9i**

	Sdp. [°C/ Torr]	IR (CCl <sub>4</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ [ppm]
<b>9g<sup>a)</sup></b>	90/0.01	3060, 3020 (CH, arom.), 2950 (CH, aliph.), 1745 (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	7.35 (s, 5H, arom. H), 4.79 (t, <i>J</i> = 6 Hz, 1H, 4-H), 3.71 (s, 3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.63–1.83 (m, 4H, 2-H, 3-H), 0.11 (s, 9H, OSiMe <sub>3</sub> )
<b>9h<sup>b)</sup></b>	130/0.03	3020 (CH, arom.), 2940 (CH, aliph.), 1735 (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	7.30 (s, 5H, arom. H), 4.9–4.55 (m, 1H, 4-H), 3.68 (s, 1H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.62 (s, 2H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.0–1.3 (m, 3H, 2- H, 3-H), 1.16 (d, <i>J</i> = 6.5 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), –0.02 (s, 9H, OSiMe <sub>3</sub> )
<b>9i<sup>c)</sup></b>			4.76 (d, <i>J</i> = 4.5 Hz, 1H, 4- H), 3.48 (s, 3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.7–1.8 (m, 3H, 2-H, 3-H), 0.95 (d, <i>J</i> = 6.5 Hz, 3H, CH <sub>3</sub> ), 0.09 (s, 9H, OSiMe <sub>3</sub> )

<sup>a)</sup> C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>Si (266.4) Ber. C 63.12 H 8.32, Gef. C 63.14 H 8.36. –

<sup>b)</sup> C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>Si (280.4) Ber. C 64.25 H 8.62, Gef. C 64.24 H 8.53. –

<sup>c)</sup> Keine Reinisolierung (siehe Versuchsbeschreibung).

**Lactonisierung von 9g zu 4,5-Dihydro-5-phenyl-2(3H)-furan<sup>23)</sup>:** 0.532 g (2.00 mmol) **9g** in 10 ml THF werden mit 0.04 ml (0.020 mmol) 0.5 M Bu<sub>4</sub>NF-Lösung (getrocknet) in THF versetzt und 3 h bei Raumtemp. stehengelassen. Nach wäßriger Aufarbeitung, Kugelrohrdestillation bei 120°C/0.2 Torr und Abtrennen der entstandenen Kristalle erhält man 0.234 g (72%) des Furan<sup>23)</sup> vom Schmp. 31–33°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.18 (s, 5H, arom. H), 5.32 (t, *J* = 6 Hz, 1H, 5-H), 2.2–1.7 (m, 4H, 3-H, 4-H).

**Hydrogenolyse von 1-Methyl-2-phenyl-2-(trimethylsiloxy)-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (8h):** 0.556 g (2.00 mmol) **8h** in 20 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C und 0.020 g (0.200 mmol) NEt<sub>3</sub> liefern nach Aufnahme von 44 ml H<sub>2</sub> bei Raumtemp. in 24 h 0.528 g Rohprodukt. Dieses besteht laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aus 43% **9h**, 23% **13h** und 34% **8h**.

**Darstellung von 2-Methyl-4-phenyl-4-(trimethylsiloxy)butan-säure-methylester (9h):** 0.606 g (6.00 mmol) Diisopropylamin werden in 25 ml THF bei –78°C mit 6.00 mmol BuLi versetzt. Nach 20 min Rühren erfolgt Zugabe von 1.33 g (5.00 mmol) **9g**. Nach 2 h Rühren unter Zugabe von 1.42 g (10.0 mmol) Methylidid läßt man unter Rühren langsam auf Raumtemp. (16 h) kommen. Nach wäßriger Aufarbeitung und Filtration durch eine Säule (20 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/

Petrolether 30–50°C) erfolgt Kugelrohrdestillation bei 130°C/0.03 Torr, die 0.716 g (51%) **9h** liefert. Nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind zwei Diastereomere im Verhältnis 1:2 entstanden.

**Versuch der Hydrogenolyse von 2-Methyl-4-phenyl-4-(trimethylsiloxy)butansäure-methylester (9h):** 0.400 g (1.40 mmol) **9h** in 20 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C und 0.020 g (0.200 mmol) NEt<sub>3</sub> werden bei 56°C der Hydrogenolyse unterworfen. Es erfolgt keine Wasserstoffaufnahme innerhalb von ca. 4 h.

**Hydrogenolyse von c-3-Methyl-t-2-phenyl-c-2-(trimethylsiloxy)-(cis-8i) und t-3-Methyl-c-2-phenyl-t-2-(trimethylsiloxy)-r-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (trans-8i):** 1.39 g (5.00 mmol) **8i** (cis/trans = 45:55) in 40 ml THF mit 0.520 g (0.500 mmol) Pd/C und 0.050 g (0.500 mmol) NEt<sub>3</sub> liefern nach Aufnahme von ca. 220 ml H<sub>2</sub> bei Raumtemp. in ca. 70 h ein Produktgemisch aus ca. 15% **9i**, 80% **13i** und 5% **8i**.

**Hydrogenolyse von 2-(tert-Butyldimethylsiloxy)-2-phenyl-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (11g):** 0.612 g (2.00 mmol) **11g** in 20 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C und 0.020 g (0.200 mmol) NEt<sub>3</sub> liefern nach Aufnahme von 61 ml H<sub>2</sub> bei Raumtemp. in 4.5 h 0.638 g Rohprodukt. Kugelrohrdestillation bei 110°C/0.01 Torr ergibt 0.592 g (96%) **4-(tert-Butyldimethylsiloxy)-4-phenyl-butansäure-methylester (14g)**.

Tab. 4. Spektroskopische und analytische Daten der Verbindungen **14g–14i**

	Sdp. [°C/ Torr]	IR (CCl <sub>4</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ [ppm]
<b>14g<sup>a)</sup></b>	110/0.01	3050, 3010 (CH, arom.), 2940–2840 (CH, aliph.), 1740 (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	7.35 (s, 5H, arom. H), 4.80 (t, <i>J</i> = 6 Hz, 1H, 4-H), 3.69, (s, 3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.55–2.30 (m, 2H, 2-H), 2.15–1.85 (m, 2H, 3-H), 0.95 (s, 9H, tBu), 0.08, –0.01 (2 s, je 3H, Me <sub>2</sub> SiO)
<b>14h<sup>b)</sup></b>	125/0.01	3050, 3020 (CH, arom.), 2950–2860 (CH, aliph.), 1745 (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	7.45–7.25 (m, 5H, arom. H), 4.78 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 3.75 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 9 Hz, 0.68H, 4-H), 4.77 (dd, <i>J</i> <sub>1</sub> = 5.5 Hz, <i>J</i> <sub>2</sub> = 8 Hz, 0.32H, 4-H), 3.76 (s, 2H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.70 (s, 1H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.82, 2.64, 2.32, 2.14, 1.74 (5 mc, 3H, 2-H, 3-H), 1.27 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 1H, CH <sub>3</sub> ), 1.25 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 2H, CH <sub>3</sub> ), 0.98 (s, 9H, tBu), 0.10, –0.10 (2 s, je 2H, Me <sub>2</sub> SiO), 0.13, –0.07 (2 s, je 1H, Me <sub>2</sub> SiO) <sup>c)</sup>
<b>14i<sup>d)</sup></b>			7.15 (s, 5H, arom. H), 4.59, 4.44 (2 d, <i>J</i> = 4.5 Hz, je 0.5H, 4-H), 3.61, 3.59 (2 s, je 1.5H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.7–1.2 (m, 3H, 2- H, 3-H), 0.90 (s, 9H, tBu), 0.75 (CH <sub>3</sub> <sup>e)</sup> ), –0.02, –0.25 (2 s, je 3H, Me <sub>2</sub> SiO)

<sup>a)</sup> C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>Si (308.5) Ber. C 66.18 H 9.14, Gef. C 66.21 H 9.18. –

<sup>b)</sup> C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>Si (322.5) Ber. C 67.03 H 9.37, Gef. C 66.92 H 9.53. –

<sup>c)</sup> 400-MHz-Spektrum. – <sup>d)</sup> Keine Reinisolierung (siehe Versuchsbeschreibung). – <sup>e)</sup> Teil des Signals von tBu-Signal überlagert.

**Hydrogenolyse von 2-(tert-Butyldimethylsiloxy)-1-methyl-2-phenyl-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (11h):** 0.640 g (2.00 mmol) **11h** in 20 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C und 0.020 g (0.200 mmol) NEt<sub>3</sub> liefern nach Aufnahme von 75 ml H<sub>2</sub> bei Raumtemp. und weiteren 12 ml bei 55°C 0.484 g Rohprodukt. Kugelrohrdestillation bei 125°C/0.01 Torr ergibt 0.468 g (73%) **4-**



(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-2-methyl-4-phenylbutansäure-methylester (**14h**) als Diastereomerenmischung im Verhältnis 2:1. —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 176.6, 51.2 (s, q,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 145.3, 128.0, 127.0, 125.8 (144.7, 128.3, 127.6, 126.0) (s, 3 d,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 73.2 (72.9) (d, C-4), 45.0 (44.3) (t, C-3), 35.9 (d, C-2), 25.7 (q,  $\text{Me}_3\text{C}$ ), 18.4 (18.0) (q,  $\text{CH}_3$ ), 17.0 (s,  $\text{Me}_3\text{C}$ ), -4.7, -5.4 (-4.2, -5.1) (2 q,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ), in Klammern Werte für das Unterschubisomere.

Hydrogenolysen von 2-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-3-methyl-2-phenyl-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (**11i**): 0.640 g (2.00 mmol) **11i** (*cis/trans* = 45:55) in 20 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C und 0.020 g (0.200 mmol)  $\text{NEt}_3$  liefern nach Aufnahme von 32 ml  $\text{H}_2$  bei 55°C in 22 h 0.732 g Rohprodukt. Nach Kugelrohrdestillation bei 110°C/0.02 Torr bleiben 0.621 g, die zu 38% aus 4-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-3-methyl-4-phenylbutansäure-methylester (**14i**) und 62% **11i** (*cis/trans* = 45:55) bestehen.

Durch drucklose Säulenchromatographie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Akt.-Stufe III, neutral, Cyclohexan/Essigester/ $\text{NEt}_3$ , 50:1:1) wird **11i** in die Isomeren getrennt: 0.420 g (1.31 mmol) *trans*-**11i** in 20 ml DME mit 0.275 g (0.270 mmol) Pd/C und 0.030 g (0.300 mmol)  $\text{NEt}_3$  werden für 4 d bei 80°C der Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt (genaue  $\text{H}_2$ -Aufnahme nicht bekannt). Dadurch werden 82% umgesetzt, weitere Reaktion (7 d) steigert den Umsatz auf 85%. Nach Kugelrohrdestillation bei 120°C/0.02 Torr erhält man 0.237 g Destillat, das laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aus 85% **14i** und 15% *trans*-**11i** besteht.

Versuch der Hydrogenolyse von 2-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-1,3-dimethyl-2-phenyl-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (**11j**): 0.668 g (2.00 mmol) **11j** (*trans/cis* = 90:10) in 20 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C und 0.020 g (0.200 mmol)  $\text{NEt}_3$  zeigen bei 55°C innerhalb von 6 h, bzw. nach Zugabe von 0.210 g Pd/C und weiteren 15 h, keine Reaktion. Es werden 0.589 g (88%) **11j** zurücksoliert.

Hydrogenolyse von 2-Phenyl-2-(trimethylsiloxy)-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (**8g**) mit Pd/ $\text{CaCO}_3$ : 0.264 g (1.00 mmol) **8g** in 10 ml THF mit 0.100 g (0.100 mmol) Pd/ $\text{CaCO}_3$  liefern nach Aufnahme von 20 ml  $\text{H}_2$  bei Raumtemp. in 20 h 0.261 g Rohprodukt, das laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aus 60% **9g** und 40% *trans*-**8g** besteht.

Hydrogenolysen von 2-Phenyl-2-(trimethylsiloxy)-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (**8g**) unter homogener Katalyse: 0.528 g (2.00 mmol) **8g** (*cis/trans* = 45:55) in 20 ml THF mit 0.092 g (0.100 mmol)  $\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_3$  liefern nach Aufnahme von 33 ml  $\text{H}_2$  bei Raumtemp. in 29 h 0.375 g Rohprodukt. Dieses besteht aus 75% 4-Oxo-4-phenylbutansäure-methylester<sup>10</sup> (**10g**) und 25% *cis*-**8g**.

Wiederholung: 0.264 g (1.00 mmol) **8g** in 10 ml THF mit 0.092 g (0.100 mmol)  $\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_3$  nehmen bei Raumtemp. in 2 d 20 ml  $\text{H}_2$  auf; nach Zugabe weiterer 0.092 g Katalysator erfolgt Aufnahme von 11 ml  $\text{H}_2$ . Man erhält 0.215 g Rohprodukt; nach Kugelrohrdestillation bei 100°C/0.02 Torr bleiben 0.139 g (72%) **10g**.

## D. Sonstige Hydrogenolyseversuche

Hydrogenolyse von *t*-3-Phenyl-*t*-2-(trimethylsiloxy)-*r*-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (**8k**): 0.264 g (1.00 mmol) **8k** in 10 ml THF mit 0.100 g (0.100 mmol) Pd/C und 2 Tropfen  $\text{NEt}_3$  zeigen nach 17 h bei Raumtemp. keine  $\text{H}_2$ -Aufnahme. — 0.264 g (1.00 mmol) **8k** in 10 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C und 0.020 g (0.200 mmol)  $\text{NEt}_3$  werden für 4 d bei 61°C dem Wasserstoff ausgesetzt (genauer Verbrauch nicht bekannt); man erhält 0.240 g Rohprodukt, das laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aus 4-Oxo-3-phenylbutansäure-methylester (**10k**) besteht: Sdp. 100°C/0.02 Torr. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.62 (s, 1H, CHO), 7.5–7.0 (m, 5H, arom. H), 4.22

(dd,  $J_1 = 6$  Hz,  $J_2 = 8$  Hz, 1H, 3-H), 3.72 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.4–2.5 (m, 2H, 2-H). — IR (Film): 3070–2700  $\text{cm}^{-1}$  (CH), 1730 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 1600, 1580, 1490 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (192.1) Ber. C 68.73 H 6.29 Gef. C 68.58 H 6.49

Versuch der Hydrogenolyse von 1-Benzyl-2-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (**8l**): 0.555 g (1.90 mmol) **8l** (*cis/trans* = 1:3) in 15 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C und 0.020 g (0.200 mmol)  $\text{NEt}_3$  zeigen bei 55°C innerhalb von 20 h keine  $\text{H}_2$ -Aufnahme. Nach Aufarbeitung und Kugelrohrdestillation bei 100°C/0.02 Torr werden 0.446 g (80%) **8l** zurücksoliert.

Hydrogenolysen von 2-(Trimethylsiloxy)-2-vinyl-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (**8m**): 0.428 g (2.00 mmol) **8m** (*cis/trans* = 36:64) in 20 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C liefern nach Aufnahme von 90 ml  $\text{H}_2$  bei Raumtemp. in 2 h 0.385 g Rohprodukt. Dieses besteht laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu 60% aus 4-Oxohexansäure-methylester (**10n**), zu 20% aus 2-Ethyl-2-(trimethylsiloxy)-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester<sup>24</sup> (**8n**) und zu 20% aus 2-Methyl-3-(trimethylsiloxy)-3-pentensäure-methylester (**15m**). Kugelrohrdestillation bei 50°C/1 Torr ergibt 0.266 g Produktgemisch. Nach Hydrolyse mit 0.644 g (4.00 mmol)  $\text{NEt}_3 \cdot 3$  HF und Kugelrohrdestillation bei 90°C/3 Torr erhält man 0.151 g (52%) Gemisch, das aus 50% **10n** und 50% 2-Methyl-3-oxopentensäure-methylester (**16m**) besteht. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): **8n**:  $\delta$  = 3.48 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 2.6–0.6 (m, 8H, 1-H, 3-H, 1'-H, 2'-H), 0.2 (s, 9H,  $\text{OSiMe}_3$ ). — **10n**:  $\delta$  = 3.58 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 2.75–2.45 (m, 4H, 2-H, 3-H), 2.37 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2H, 5-H), 0.93 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H, 6-H). — **15m**:  $\delta$  = 4.50 (q,  $J = 7$  Hz, 1H, 4-H), 3.53 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 1.35 (d,  $J = 7$  Hz, 3H, 4- $\text{CH}_3$ ), 1.07 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3H, 2- $\text{CH}_3$ ), -0.04 (s, 9H,  $\text{OSiMe}_3$ ), 2-H verdeckt. — **16m**:  $\delta$  = 3.62 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.42 (q,  $J = 7.5$  Hz, 1H, 2-H), 1.20 (d,  $J = 7.5$  Hz, 3H, 2- $\text{CH}_3$ ); die Signale der Ethylgruppe sind verdeckt.

0.428 g (2.00 mmol) **8m** in 20 ml THF mit 0.210 g (2.00 mmol) Pd/C und 0.020 g (0.200 mmol)  $\text{NEt}_3$  liefern nach Aufnahme von 66 ml  $\text{H}_2$  bei Raumtemp. in 1.5 h 0.454 g Rohprodukt, das aus 64% **8n** und 36% **15m** besteht. Hydrolyse mit  $\text{NEt}_3 \cdot 3$  HF und anschließende Kugelrohrdestillation bei 90°C/3 Torr ergibt 0.186 g (65%) Produktgemisch bestehend aus **10n** und **16m** (ca. 90:10).

0.428 g (2.00 mmol) **8m** in 20 ml THF mit 0.092 g (0.100 mmol)  $\text{CIRh}(\text{PPh}_3)_3$  liefern nach Aufnahme von 68 ml  $\text{H}_2$  bei Raumtemp. in 4 d 0.314 g Rohprodukt bestehend aus 80% **8n** und 20% **15m**.

Kontrollexperiment: Versuch der Hydrierung von 3-(Trimethylsiloxy)-2-penten: 0.316 g (2.00 mmol) 3-(Trimethylsiloxy)-2-penten in 20 ml THF mit 0.210 g (0.200 mmol) Pd/C werden 3 h bei Raumtemp. mit Wasserstoff umgesetzt. Laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erfolgt keine Reaktion.

## CAS-Registry-Nummern

**8a**: 77903-45-8 / **8b**: 77903-43-6 / **8c**: 77903-42-5 / **8d**: 77903-46-9 / **8e**: 79646-62-1 / **8f**: 90365-08-5 / *trans*-**8g**: 80737-53-7 / *cis*-**8g**: 80737-54-8 / *trans*-**8h**: 80737-61-7 / **8i** (Isomer 1): 90410-43-8 / **8i** (Isomer 2): 90410-40-5 / **8j**: 90410-48-3 / **8k**: 106543-47-9 / *trans*-**8m**: 80737-57-1 / *cis*-**8m**: 80737-58-2 / **8n**: 106711-00-6 / **9g**: 106543-48-0 / **9h** (Isomer 1): 106710-97-8 / **9h** (Isomer 2): 106711-02-8 / **9i**: 106710-96-7 / **10a**: 52398-45-5 / **10b**: 624-45-3 / **10c**: 34553-32-7 / **10d**: 77903-57-2 / **10e**: 13672-64-5 / **10g**: 25333-24-8 / **10k**: 51212-29-4 / **10n**: 2955-62-6 / *trans*-**11g**: 90354-73-7 / *cis*-**11g**: 90354-65-7 / *trans*-**11h**: 106711-04-0 / **11i** (Isomer 1): 106759-91-5 / **11i** (Isomer 2): 106711-05-1 / **12b**: 106711-03-9 / **13g**: 2046-17-5 / **13h**: 38795-58-3 / **13i**: 69573-51-9 / **13j** (Isomer 1): 106710-94-5 / **13j** (Isomer 2): 106711-08-4 / **14g**: 106710-95-6 / **14h** (Isomer 1): 106710-98-9 / **14h** (Isomer 2): 106711-06-2 / **14i** (Isomer 1): 106710-99-0 / **14i** (Isomer 2): 106711-07-3 / **15m**:

106711-01-7 / 16m; 17422-12-7 / 4,5-Dihydro-5-phenyl-2(3H)-furanon: 1008-76-0

- <sup>1)</sup> Aus der *Diplomarbeit und Dissertation*, C. Brückner, Univ. Würzburg 1983 und 1986.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> C. Gröger, H. Musso, J. Roßnagel, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3621. — <sup>2b)</sup> H. Musso, *Selective Hydrogenolysis of C—C Bonds in Small Ring Compounds in Current Trends in Organic Synthesis* (H. Nozaki, Ed.), Pergamon Press, Oxford 1983.
- <sup>3)</sup> C. W. Woodworth, V. Buss, P. v. R. Schleyer, *Chem. Commun.* **1968**, 569.
- <sup>4)</sup> Ausführliche Diskussion: A. Greenberg, T. A. Stevenson, *Structures and Energies of Substituted Strained Organic Molecules in Molecular Structure and Energetics*, Bd. 3, S. 193, (J. F. Liebman, A. Greenberg, Ed.), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986.
- <sup>5)</sup> F. H. Allen, *Acta Cryst., Sect. B*, **36** (1980) 81.
- <sup>6)</sup> D. Kaufmann, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **116** (1983) 833.
- <sup>7)</sup> A. P. G. Kieboom, F. van Rantwijk, *Hydrogenation and Hydrogenolysis in Synthetic Organic Chemistry*, Delft Univ. Press, Delft 1977.
- <sup>8)</sup> Nach Abschluß unserer Arbeiten wurde die Hydrogenolyse eines tricyclischen Donor-Acceptor-Cyclopropan beschrieben, bei dem die Spaltung tatsächlich gemäß **3** → **7** erfolgt: J. Adams, M. Belley, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2075.
- <sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> E. Kunkel, I. Reichelt, H.-U. Reißig, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 512. — <sup>9b)</sup> I. Reichelt, H.-U. Reißig, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 531.
- <sup>10)</sup> E. Kunkel, I. Reichelt, H.-U. Reißig, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 802.
- <sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> I. Reichelt, H.-U. Reißig, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 828. — <sup>11b)</sup> H.-U. Reißig, H. Lorey, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1914. — <sup>11c)</sup> H.-U. Reißig, I. Reichelt, H. Lorey, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1924.
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> Übersicht: M. Bartók, *Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis*, S. 37, J. Wiley & Sons, Chichester 1985. — <sup>12b)</sup> Z. Majerski, P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 6195. — <sup>12c)</sup> A. P. G. Kieboom, A. J. Breijer, H. v. Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **93** (1974) 186. — <sup>12d)</sup> A. P. G. Kieboom, H. J. v. Benschop, H. v. Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **95** (1976) 231.
- <sup>13)</sup> E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6190.
- <sup>14)</sup> Dr. Steiner, Ciba-Geigy AG, Basel, persönliche Mitteilung an H.-U. Reißig, 1984.
- <sup>15)</sup> Selbstverständlich erhält man in allen Fällen racemische Gemische. Der Übersichtlichkeit wegen wird in den Formelbildern nur eines der beiden Enantiomeren abgebildet.
- <sup>16)</sup> K. Kindler, H.-G. Hellig, E. Sussner, *Liebigs Ann. Chem.* **605** (1957) 200.
- <sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> S. Sarel, E. Breuer, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 6522. — <sup>17b)</sup> C. H. Heathcock, S. R. Poulter, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5339; C. H. Heathcock, S. R. Poulter, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2755. — <sup>17c)</sup> D. Büchle-Kalfäß, M. Gagel, C. Hausschild, H. Musso, I. Roßnagel, C. Schreiber, *Isr. J. Chem.* **21** (1981) 190.
- <sup>18)</sup> Auch reines *trans*-Cyclopropan **8m** liefert ein 2:1-Gemisch von **8n** und **15m**. Damit scheinen beide Diastereomere von **8m** ähnlich zu reagieren, es sei denn eine Isomerisierung an der Katalysatoroberfläche — für die es jedoch keine Hinweise gibt — geht der eigentlichen Ringspaltung voraus.
- <sup>19)</sup> Wir danken Herrn Prof. Dr. E.-U. Würthwein (Universität Münster) sehr herzlich für die 1982 an der Universität Erlangen ausgeführten Berechnungen.
- <sup>20)</sup> C. Brückner, H.-U. Reißig, *Chem. Ber.* **120** (1987) 627; nachstehende Arbeit.
- <sup>21)</sup> R. C. Gilmore jr., *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 5879.
- <sup>22)</sup> K. B. Wiberg, T. W. Hutton, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 1640.
- <sup>23)</sup> I. Matsuda, S. Murata, Y. Ishii, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 26.
- <sup>24)</sup> Y. Kato, *Chem. Pharm. Bull.* **11** (1963) 863.

[283/86]