

Verwendet man einen Überschuß an $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ und werden Reaktion und Aufarbeitung bei tieferer Temperatur durchgeführt, so kann **5a** als einziges Isomer in 98% Ausbeute erhalten werden^[6]. Bei Raumtemperatur isomerisiert **5a** in Tetrahydrofuran (THF) zu **5b**; im Gleichgewicht, das sich bei 17°C in 18 h einstellt, liegt eine 1:1-Mischung vor. Die Isomerisierung kann ^{31}P -NMR- und IR-spektroskopisch (Bande des CO-Liganden an Pt in **5b** bei 2000 cm^{-1}) verfolgt werden. Bei Temperaturniedrigung findet keine Rückumwandlung von **5b** in **5a** statt. **5a** ist das kinetisch stabilere Isomer; die thermodynamische Stabilität von **5b** ist angesichts der Lage des Gleichgewichts $\mathbf{5a} \rightleftharpoons \mathbf{5b}$ nur wenig größer als die von **5a**.

Diese unter sehr milden Bedingungen verlaufende Isomerisierung kann zu einem besseren Verständnis der Chemie von zwei- und mehrkernigen sowie von „A-frame“-Komplexen beitragen. Ein mögliches (Lösungsmittelstabilisiertes) Zwischenprodukt könnte der symmetrische Komplex **5c** sein, in dem das $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment die Position der isolobalen CH_2 -Gruppe in analogen methylenverbundenen A-frame-Komplexen hat. Die Metall-Phosphorbindungen werden anscheinend einfach gespalten; in der Folge kann die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe in die Pd-P- (**5a**) oder Pt-P-Bindung (**5b**) eingeschoben werden. Das Resultat ist eine CO-Wanderung zwischen zwei unterschiedlichen, benachbarten Metallzentren, ein Befund, der für die Aktivierung von Bimetall-Katalysatoren und für die CO-Chemie von Bedeutung ist.

Eingegangen am 19. April 1985 [Z 1269]

[1] Siehe z. B. a) R. Whyman in B. F. G. Johnson (Hrsg.): *Transition Metal Clusters*. Wiley, New York 1980, Kapitel 8; b) J. H. Sinfelt: *Bimetallic Catalysts*. Wiley, New York 1983.

[2] P. Braunstein, R. Bender, J. Kervennal, *Organometallics* 1 (1982) 1236.

[3] R. Bender, P. Braunstein, J. M. Jud, Y. Dusaousy, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3394.

[4] Siehe z. B. Fr. Pat. 1482025 (Rhône-Poulenc).

[5] R. Bender, P. Braunstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 334.

[6] **Arbeitsvorschrift:** Alle Operationen, auch die Destillation der Lösungsmittel, wurden unter Argon durchgeführt. **4:** 0.180 g (0.84 mmol) $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ und 0.770 g (0.73 mmol) **3** wurden auf -78°C gekühlt, und 125 mL THF (-78°C) wurden zugegeben. Unter Rühren ließ man die Suspension langsam auf 0°C erwärmen. Die grüne Lösung wurde bis auf ca. 10 mL eingengt, und 150 mL Pentan (-78°C) wurden unter Rühren zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan, destilliertem Wasser, Ethanol und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.590 g (70%); grünes Pulver, $\text{Fp} = 160^\circ\text{C}$ (Zers.). Korrekte Elementaranalyse (C, H, Fe, P, Pd). IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 2024\text{ s}, 1964\text{ w}, 1939\text{ w}, 1916\text{ s}, 1868\text{ w}, 1826\text{ s}$. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, THF/ C_6D_6): $\delta = -9.7$ (P^1), -7.1 (P^2), -5.3 (P^3), 52.7 (P^4), $J(\text{P}^1\text{P}^2) = 33$, $J(\text{P}^1\text{P}^3) = -2$, $J(\text{P}^1\text{P}^4) = 42$, $J(\text{P}^2\text{P}^3) = 64$, $J(\text{P}^2\text{P}^4) = 26$, $J(\text{P}^3\text{P}^4) = 26$ Hz. Zuordnung durch Spektrensimulation. - Aus $[\text{PdPtCl}_2(\text{dppm})_2]$ [7] entsteht unter ähnlichen Bedingungen eine Mischung aus **5a** und **5b**. Wurde $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ in 50% Überschuß verwendet, blieb die Temperatur der Reaktionsmischung 24 h bei -20°C , und wurde unterhalb -40°C aufgearbeitet, dann wurde nur **5a** gebildet (Ausbeute 98%). **5a** und **5b** haben ähnliche spektroskopische Eigenschaften wie **4**, die Isomere können leicht durch das Muster ihrer ^{31}P - ^{195}Pt -Kopplungskonstanten im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum unterschieden werden. Korrekte Elementaranalyse.

[7] P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 889.

[8] P. Braunstein, C. de Méric de Bellefon, M. Ries, *J. Organomet. Chem.* 262 (1984) C 14.

[9] Eur. Pat. 87347 (Atochem).

[10] M. C. Grossel, R. P. Moulding, K. R. Seddon, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) C 50.

Neue donorsubstituierte Vinyl- und Alkynylcyclopropane als Synthesebausteine**

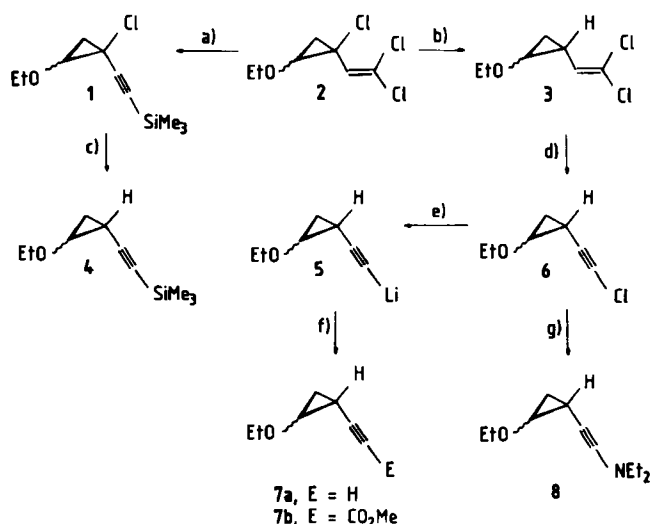
Von Schahab Keyaniyan, Michael Apel, Joe Pierce Richmond und Armin de Meijere*

Professor Wolfgang Lüttke zum 65. Geburtstag gewidmet

Unter den Methoden zur Anellierung von Fünfringen ist die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung eine der vielseitigsten^[1]. Deren Beschleunigung durch Donorsubstituenten in 1-^[2] und vor allem in 2-Position^[3] geht im Extremfall der 2-Vinylcyclopropanolate so weit, daß die Reaktion schon bei Raumtemperatur eintritt. Um die Einsatzmöglichkeiten der von uns entwickelten (Halogenvinyl)-^[4] und Alkynylcyclopropane^[5] zu erweitern, haben wir einen Zugang zu entsprechenden donorsubstituierten Bausteinen gesucht. Als Beispiele seien die Verbindungen **3** und **11** bzw. **7** genannt.

Ethylvinylether und andere Enoether polymerisieren beim Erhitzen mit Tetrachlorcyclopropan. Dagegen ließ sich das durch α -Eliminierung aus 1,1,3,3-Tetrachlorpropan erzeugte Carben 1,3,3-Trichlor-2-propenylen an Ethylvinylether zu 1-Chlor-1-(2,2-dichlorvinyl)-2-ethoxycyclopropan **2** addieren (46%, $E/Z = 2.0$)^[4c] (Schema 1). Zwar lieferte auch **2** wie die 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane^[5] mit MeLi und anschließend mit Elektrophilen substituierte Alkynylcyclopropane wie **1** (57%, mit Me_3SiCl)^[6], doch war die Ausbeute bei der Reduktion von **1** zu **4** unbefriedigend (30%).

Wesentlich besser ist die neu entwickelte Sequenz, bei der zunächst das 1-ständige Chlor in **2** mit Zink-Kupfer unter Ultraschall^[7] selektiv entfernt wird; dabei bildete sich **3** (82%, $E/Z = 1.0$) ohne Retention der Konfiguration^[8]. Die Dehydrochlorierung von **3** zum Chloracetylen **6** gelang am besten^[9] (77%, $E/Z = 1.5$) mit Kalium-

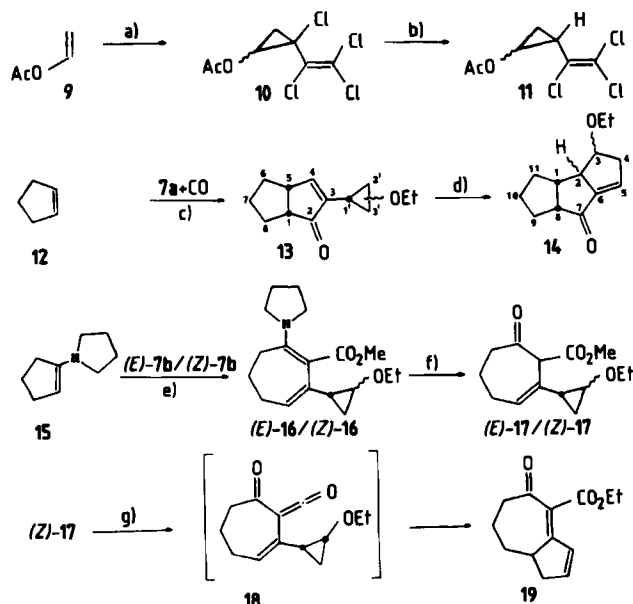


Schema 1. a) 1) MeLi, Tetrahydrofuran (THF), -35°C ; 2) Me_3SiCl , $-35^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$. b) Zn-Cu, THF/ H_2O (8/1), Ultraschall, 65°C , 20 h. c) LiAlH_4 , THF, Δ , 10 h. d) KOH, CH_2Cl_2 , Dibenzo-[18]krone-6, 24 h. e) $n\text{BuLi}$, THF/ n -Hexan, -78°C . f) MeOH (\rightarrow **7a**); ClCO_2Me (\rightarrow **7b**). g) LiNEt_2 , Et_2O , -20°C .

* Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. S. Keyaniyan, M. Apel, Dr. J. P. Richmond Institut für Organische Chemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie durch ein NATO Research Grant und die Firmen Hoechst AG und BASF AG unterstützt. Wir danken Prof. J. Erden für nützliche Diskussionen.

hydroxid in CH_2Cl_2 /Dibenzo[18]krone-6^[10]. Mit Lithiumdialkylamiden sind aus **6** Inamine^[11] wie **8** erhältlich (38%, nicht optimiert, $E/Z=1.0$); durch Halogen-Lithium-Austausch und Substitution mit Elektrophilen ergab **6** via **5** die als Synthesebausteine interessanten 1-Alkynyl-2-ethoxycyclopropane **7** (**7a**, 59%, $E/Z=0.5$; **7b**, 78%, $E/Z=0.83$)^[6]. Die Diastereomere von **7b** ließen sich durch Chromatographie an Kieselgel trennen.



Schema 2. a) Tetrachlorcyclopropan, 155°C, 36 h. b) Zn-Cu, THF/H₂O (8/1), Ultraschall, 65°C, 20 h. c) Co₂(CO)₈, CO, 120°C, 48 h. d) 600°C, 0.1 Torr, 0.09 s. e) (E): 125°C, (Z): 135°C. f) Et₂O, 2N HCl, RT. g) 250°C, 0.02 Torr, 0.8 s.

Überraschenderweise gelang die Addition von Tetrachlorcyclopropan nach thermischer Ringöffnung^[4a,b] an Vinylacetat **9** ohne Polymerisation und lieferte **10** (85%, $E/Z=0.61$), das sich durch selektive Reduktion in 2-(Trichlorvinyl)cyclopropylacetat **11** überführen ließ. **11** kommt als Vorstufe für Bausteinmoleküle analog **7** und **8** in Betracht (Schema 2). Cycloadditionen an die Dreifachbindung solcher Alkynylcyclopropane liefern Vinylcyclopropane^[12], deren Vinylgruppe Teil eines Ringes ist und deren Umlagerung zu den Cyclohepten-Derivaten durch die 2-Ethoxy- oder 2-Acetoxyfunktion erleichtert werden sollte^[13].

So ergab (E/Z)-**7a** mit Cyclopenten **12** und Co₂(CO)₈ unter CO (vgl. ^[13]) nach chromatographischer Trennung ein 1:1.6-Gemisch (30%) der beiden diastereomeren 3-(2-Ethoxycyclopropyl)-cis-bicyclo[3.3.0]oct-3-en-2-one (E)-**13**^[6] mit (E)-Konfiguration am Dreiring sowie ein 1:1-Gemisch (4%) der beiden Diastereomere von (Z)-**13**. Reines (E)-**7b** reagierte bei 125°C mit 1-Cyclopentenylpyrrolidin **15** zum Cycloheptadien-Derivat (E)-**16** (55%), (Z)-**7b** setzte sich bei 135°C zu (Z)-**16** (47%) um. Diese Enamine **16** ließen sich zu den 7-Oxo-2-cyclohepten-1-carbonsäuremethylestern (E)-**17** (61%) bzw. (Z)-**17** (37%)^[6] hydrolysieren.

Durch Blitz-Vakuum-Pyrolyse ließ sich **13** glatt in das linear anellierte Triquinan-Derivat **14**^[6] (39% nach Chromatographie über SiO₂) überführen^[13]. **14** bestand aus drei Stereoisomeren im Verhältnis 4:2:1, deren Trennung bisher nur durch Kapillar-Gaschromatographie gelang. Nach ¹H-, ¹H,¹H-COSY- und ¹H,¹³C-Korrelations-NMR-Spektren beträgt das Verhältnis von *anti*- und *syn*-konfigurierten Isomeren 5:2 oder 3:4. Besonders leicht lagerte sich

das Cyclohepten-Derivat (Z)-**17** um; der Hauptgrund dafür ist offenbar, daß β -Ketoester oberhalb 250°C Alkohol zu Ketoketenen abspalten^[14] und das hier gebildete **18**^[15] wegen der dafür günstigen Stereochemie unter Ethoxygruppenwanderung zum 3-Oxobicyclo[5.3.0]deca-1,9-dien-2-carbonsäure-ethylester **19** cyclisieren kann.

Eingegangen am 16. Oktober 1984,
in veränderter Fassung am 25. Juni 1985 [Z 1040]

- Übersichten bei: M. Ramaiah, *Synthesis* 1984, 529; R. F. C. Brown: *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry*, Academic Press, New York 1980, S. 309ff.
- Vgl. B. M. Trost, P. H. Scudder, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 506.
- H. G. Richey, Jr., D. M. Shull, *Tetrahedron Lett.* 1976, 575.
- a) W. Weber, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 92 (1980) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 138; b) W. Weber, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2450; c) W. Göthling, S. Keyaniyan, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4101.
- a) T. Liese, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 94 (1982) 65; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 65; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 34; b) T. Liese, G. Spletstößer, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3341.
- Alle neuen Verbindungen wurden anhand ihrer IR-, ¹H-NMR-, nötigenfalls ¹³C-NMR-Spektren und (größtenteils) befriedigenden C,H-Analysenwerte eindeutig charakterisiert. Beispiele: **13**: IR (Film): $\nu=3030$ –2850 (C–H), 1700 (C=O), 1630 (C=C), 1200–1020 (C–O) cm⁻¹; ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta=0.90$ –1.00 (m, 1H, 3'-H_a), 1.10–1.20 (m, 1H, 3'-H_b), 1.20 (t, ³J=7.0 Hz, 3H, 2''-H), 1.50–1.95 (m, 7H, 6,7,8,1'-H), 2.70–2.80 (m, 1H, 1-H), 3.10–3.20 (m, 1H, 5-H), 3.25–3.35 (m, 1H, 2'-H), 3.48+3.59 (q+mc, 2H, Int.-Verh. 1:1.6, 1''-H), 6.74+6.77 (2d, 1H, ³J=3.5 Hz, Int.-Verh. 1.6:1, 4-H); MS (70 eV): m/z 206 (M^+). – **14**: IR (Film): $\nu=3030$ –2850 (C–H), 1700 (C=O), 1620 (C=C), 1150–1020 (C–O) cm⁻¹; ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta=0.83$ –2.00 (m, 6H, 9,10,11-H), 1.04, 1.10, 1.13 (3t, ³J=7.0 Hz, 3H, Int.-Verh. 1:2:4, 2'-H), 2.00–2.40 (m, 1H, 8-H), 2.40–2.70 (m, 3H, 1,4-H), 2.64–3.32 (m, 3H, 2,1'-H), 3.66, 3.72, 3.88 (3 mc, 1H, Int.-Verh. 1:2:4, 3-H), 6.01, 6.08, 6.17 (3 mc, 1H, Int.-Verh. 2:4:1, 5-H); MS (70 eV): m/z 206 (M^+). – (Z)-**17**: IR (Film): $\nu=3400$ (O–H), 3030–2850 (C–H), 1640 (C=O), 1590 (C=C), 1240, 1030 (C–O) cm⁻¹; ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): $\delta=0.61$ (ddd, ²J=5.8 Hz, ³J(1',3'E)=9.6 Hz, ³J(2',3'E)=6.2 Hz, 1H, 3'-H(E)), 0.70 (ddd, ³J(1',3'Z)=7.0 Hz, ³J(2',3'Z)=3.6 Hz, 1H, 3'-H(Z)), 1.02 (X-Teil eines ABX₃-Systems, ³J(AX)=³J(BX)=7.0 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.75–2.03 (m, 5H, 5,6,1'-H), 2.25–2.58 (m, 2H, 4-H), 3.04 (ddd, ³J(1',2')=6.4 Hz, 1H, 2'-H), 3.30 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, 2H, OCH₂CH₃), 3.36 (s, rel. Int. 0.5, 1-H), 3.37 (s, 3H), 5.93 (mc, 1H, 3-H), 7.44 (bs, rel. Int. 0.5, Enol-H). – **19**: IR (Film): $\nu=3030$ –2830 (C–H), 1710, 1640 (C=O), 1600 (C=C), 1220, 1180, 1020 (C–O) cm⁻¹; ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆): $\delta=0.84$ (mc, 1H, 6-H_a), 0.96 (X-Teil eines ABX₃-Systems, ³J(AX)=³J(BX)=7.0 Hz, 3H, 3'-H), 1.08–1.20 (m, 2H, 5-H_a, 6-H_b), 1.35 (mc, 1H, 5-H_b), 1.50 (dddd, ²J=–19.2 Hz, ³J(8a,7)=1.8 Hz, ³J(8a,9)=2.2 Hz, ³J(8a,10)=2.8 Hz, 1H, 8-H_a), 2.03–2.18 (m, 2H, 4-H_a, 8-H_b), 2.27 (mc, ²J=–15.2 Hz, 1H, 4-H_b), 4.11 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, 2H, 2'-H), 5.96 (ddd, ³J(cis)=5.5 Hz, ⁴J(10,8a)=⁴J(10,8b)=2.8 Hz, 1H, 10-H), 6.81 (ddd, ³J(9,8a)=³J(9,8b)=2.2 Hz, 9-H); MS (70 eV): m/z 220 (M^+), 151 ($M-C_2H_5$)⁺.
- Einfaches Erhitzen von **2** mit Zn-Cu-Paar in THF/H₂O führte nicht zur Reduktion, wie für 7,7-Dibromnorcaran beschrieben (R. M. Blankenship, K. A. Burdett, J. S. Swenton, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2300). Die selektive Reduktion von **2** mit Zn-Cu in einem Labor-Reinigungsbad (Fa. Bandelin, Mod. RK 225) ist ein weiteres Anwendungsbeispiel für ultraschall-aktiviertes Zink in der organischen Synthese (vgl. B.-H. Han, P. Boudjouk, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 751, 5030).
- Reines (Z)-**2** gab bei dieser Reduktion ein 1:1-Gemisch von (E)- und (Z)-**3**.
- Mit der für andere Chloracetylene beschriebenen Methode (LiNEt₂, Et₂O, –78°C; J. Villieras, P. Perriot, J. F. Normant, *Synthesis* 1975, 458) betrug die Ausbeute an **6** max. 56%.
- In Anlehnung an die Methode von: E. V. Dehmlow, M. Lissel, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 1; *Tetrahedron* 37 (1981) 1653.
- Vgl. L. Brandsma: *Preparative Acetylen Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1971, S. 85ff.; S. Y. Delavarenne, H. G. Viehe in H. G. Viehe (Hrsg.): *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York 1969.
- G. Spletstößer, S. Keyaniyan, A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse; G. Spletstößer, *Dissertation*, Universität Hamburg 1985.
- Analog synthetisierte Verbindungen des Typs **13** ohne 2'-Donorsubstituenten erforderten unter sonst gleichen Bedingungen um bis zu 150°C höhere Pyrolysetemperaturen; J. P. Richmond, T. Liese, A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse.
- Vgl. C. Wenstrup, K.-P. Netsch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 802.
- α -Ketoketene des Typs **18** wurden bei der Pyrolyse von **17**-Analoge ohne Ethoxysubstituent nachgewiesen (vgl. [12]).