

Zur Bildung von Vinylcyclopropan- und Cyclopentenderivaten aus alkenylsubstituierten Chromcarben-Komplexen: Konkurrenz von formalen [2 + 1]- und [3 + 2]-Cycloadditionen¹⁾

Anette Wienand²⁾ und Hans-Ulrich Reißig*

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 2. November 1990

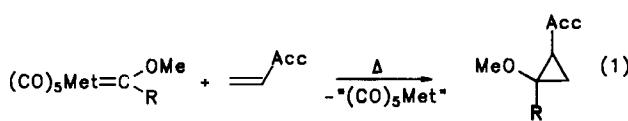
Key Words: Chromium complexes / Carbene ligands, alkenyl-substituted / [2 + 1] Cycloaddition / Vinylcyclopropane → cyclopentene rearrangement / Cyclopropanes, donor-acceptor-substituted / Pyrrole derivatives

Formation of Vinylcyclopropane and Cyclopentene Derivatives from Alkenyl-Substituted Chromium Carbene Complexes: Competition between Formal [2 + 1] and [3 + 2] Cycloadditions¹⁾

The alkenyl-substituted chromium carbene complexes **1–4** were synthesized following the method of Aumann which starts from the corresponding aldehydes. At 80°C the styryl-substituted complex **1** and electron-deficient olefins smoothly provide vinylcyclopropane derivatives **6, 8, 10**, and **12** in good yields. On the other hand, methyl acrylate and the anisyl- and furyl-substituted vinylcarbene complexes **2** and **3** give mixtures of the expected vinylcyclopropanes and of cyclopentene derivatives. The pyrrolyl-substituted complex **4** and methyl acrylate exclusively afford the cyclopentenes **24a/b**

which are the result of a hitherto unprecedented formal [3 + 2] cycloaddition of the vinylcarbene complex to the olefin. However, there are strong arguments suggesting the corresponding vinylcyclopropanes as intermediates. The very smooth vinylcyclopropane → cyclopentene rearrangement probably occurs via zwitterionic intermediates that are well-stabilized by donor and acceptor substituents. Hydrolysis of **24a/b** to the cyclopentanone derivatives **25a/b** demonstrates that this new route to five-membered carbocycles should have synthetic potential.

Die formale [2 + 1]-Cycloaddition des Carbenliganden von Metallcarben-Komplexen an α,β -ungesättigte Carbonsäureester zu Cyclopropanerivaten wurde von Fischer und Dötz 1970 erstmals beschrieben³⁾. Weitere eindrucksvolle Beispiele zur Verwendung von Carben-Komplexen in der organischen Synthese folgten bald⁴⁾.



Met = Cr, Mo, W R = Aryl, Alkyl

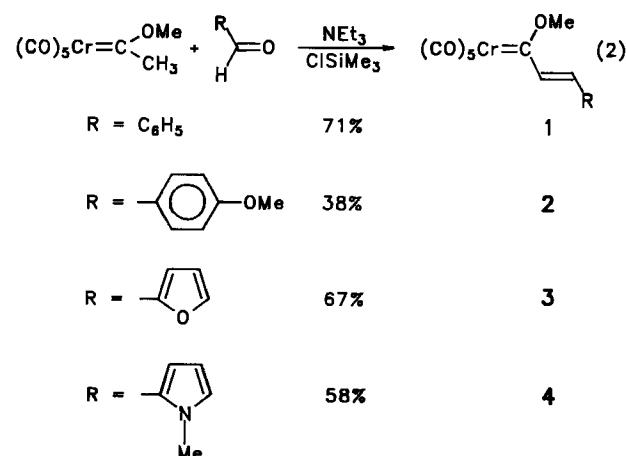
Acc = CO_2Me , CN, CONMe_2 , $\text{PO}(\text{OMe})_2$, SO_2Ph

Wir überprüften kürzlich die Breite der in Gleichung (1) beschriebenen Cyclopropanierungsmethode und fanden, daß neben den α,β -ungesättigten Carbonsäureestern auch andere elektronenarme Olefine erfolgreich eingesetzt werden können⁵⁾. Selbst ein weiterer Alkylsubstituent am Alken wird toleriert. Der Rest R am Carbenkohlenstoffatom kann eine Aryl- oder Heteroarylgruppe⁶⁾, aber auch ein Alkylsubstituent^{5,7,8)} sein. Die Chrom-Komplexe haben sich bisher für die Cyclopropanierung am besten bewährt und ermöglichen die glatte Synthese einer breiten Palette recht unterschiedlich substituierter difunktioneller Cyclopropanerivate⁹⁾. Wir berichten hier über die Verwendung alkenylsubstituierter Chromcarben-Komplexe, bei denen neben der erwarteten Cyclopropanbildung^{5a)} jetzt erstmals auch die

Bildung von Cyclopentenderivaten – das Ergebnis einer formalen [3 + 2]-Cycloaddition des Vinylcarbenliganden – beobachtet wurde.

Synthese der Chromcarben-Komplexe

Die hier verwendeten alkenylsubstituierten Chromcarben-Komplexe **1–4** wurden in guten Ausbeuten nach der eleganten Methode von Aumann und Heinen¹⁰⁾ dargestellt. Dabei wird der Methylcarben-Komplex entsprechend einer Aldolreaktion mit den (hetero)aromatischen Aldehyden ClSiMe_3 -unterstützt kondensiert (Gleichung 2).

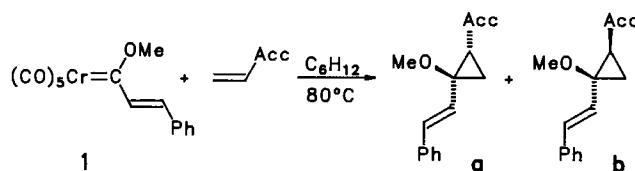


Das Verfahren ließ sich problemlos auf die neuen Komplexe **2** und **4** anwenden; die zu **1** und **3** analogen ethoxy-

substituierten Vertreter waren bereits auf diesem Weg synthetisiert worden¹⁰). Die alkenylsubstituierten Carben-Komplexe **1–4** fallen als schwarzrot glänzende Kristalle an, die nur mäßig lufotempfindlich sind und bei –20°C ohne Zersetzung gelagert werden können. Ihre CC-Doppelbindung ist immer *E*-konfiguriert ($J = 15$ –16 Hz).

Cyclopropane aus Komplex **1** und verschiedenen Olefinen

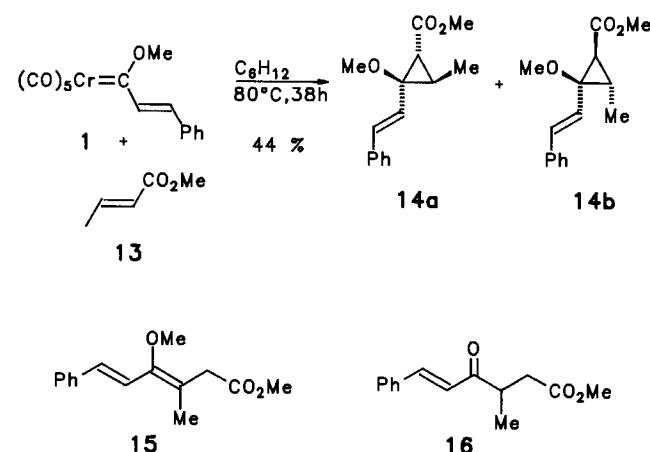
Der styrylsubstituierte Carben-Komplex **1** überträgt seinen Carbenliganden glatt auf verschiedene Acceptor-substituierte Olefine. Man erhält die erwarteten Vinylcyclopropane **6**, **8**, **10** und **12** in guten Ausbeuten, wenn äquimolare Mengen der Edukte bei 80°C umgesetzt werden. Das *trans*-Isomer **a** der Cyclopropane entsteht immer deutlich bevorzugt.



Acc	t[h]			
CO ₂ Me	5	1.5	81%	6a:6b = 80:20
CONMe ₂	7	4	45%	8a:8b = 85:15
CN	9	7	59%	10a:10b = 73:27
PO(OMe) ₂	11	3.5	73%	12a:12b = 81:19

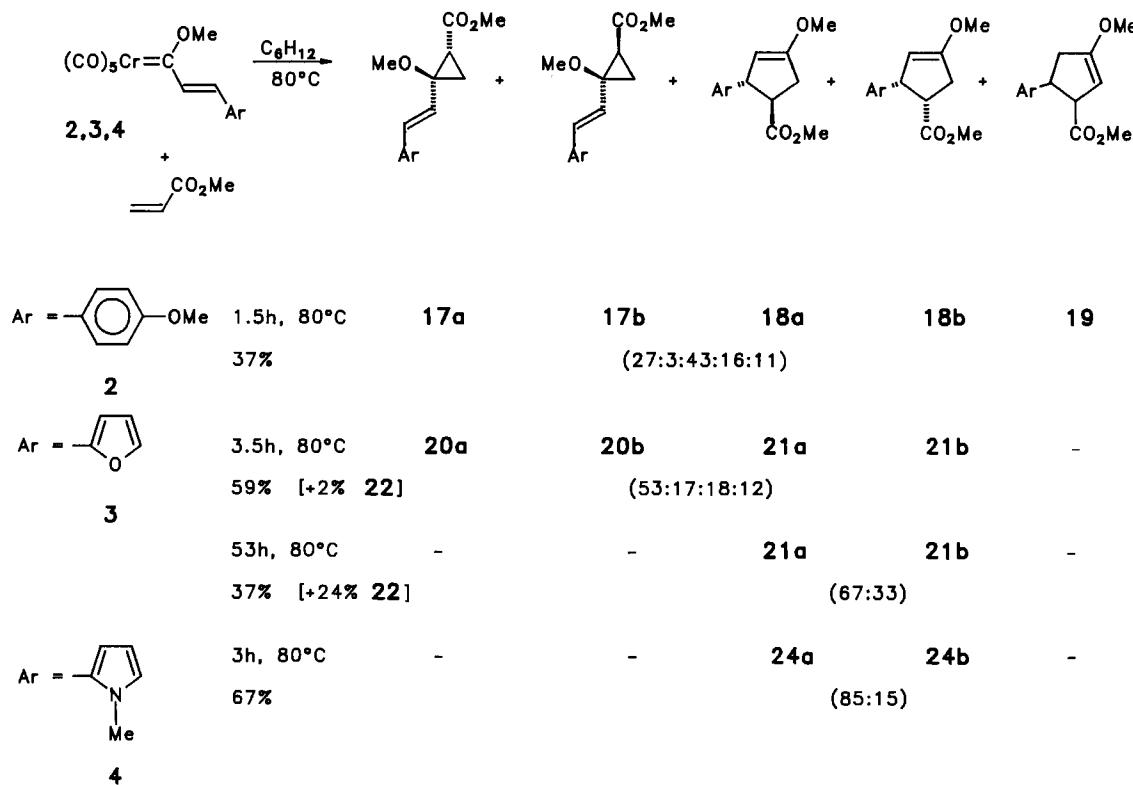
Die Umsetzungen werden am besten in Cyclohexan bei 80°C durchgeführt; 1,2-Dichlorethan und Acetonitril ergeben niedrigere Ausbeuten. Das bei der Reaktion freigesetzte Hexacarbonylchrom kann zu mindestens 50% zurückgewonnen und wieder zur Synthese von Chromcarben-Komplexen verwendet werden. Bei keiner der Umsetzungen gibt es Hinweise auf die Bildung acyclischer Isomere der Cyclopropane. Diese werden bei den Reaktionen des verwandten Methoxyphenylcarben-Chrom-Komplexes mit einigen Olefinen als Nebenprodukt (<10%)⁵, mit *E/Z*-Crotonsäure-nitril sogar als Hauptprodukt¹¹ gefunden.

ben niedrigere Ausbeuten. Das bei der Reaktion freigesetzte Hexacarbonylchrom kann zu mindestens 50% zurückgewonnen und wieder zur Synthese von Chromcarben-Komplexen verwendet werden. Bei keiner der Umsetzungen gibt es Hinweise auf die Bildung acyclischer Isomere der Cyclopropane. Diese werden bei den Reaktionen des verwandten Methoxyphenylcarben-Chrom-Komplexes mit einigen Olefinen als Nebenprodukt (<10%)⁵, mit *E/Z*-Crotonsäure-nitril sogar als Hauptprodukt¹¹ gefunden.



Auch Crotonsäure-methylester (13) wird von **1** in das entsprechende Cyclopropan **14** mit vergleichbarer *cis/trans*-Selektivität übergeführt. Die Reaktion verläuft erwartungsgemäß⁵ deutlich langsamer. Hier lassen sich auch Spuren des Dienolethers **15** und des Enons **16** nachweisen. Ver-

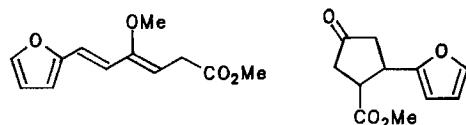
Schema 1



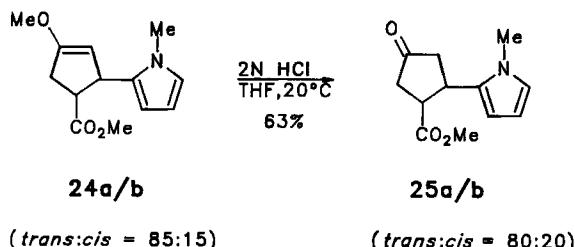
mutlich entsteht **15** durch (Lewis)Säure-Katalyse¹²⁾ aus **14**, während **16** durch ringöffnende saure Hydrolyse von **14** oder aus **15** gebildet wird. Tatsächlich kann **14** mit konz. Salzsäure in hoher Ausbeute zum ungesättigten γ -Oxocarbonäureester **16** geöffnet werden. Auch die Vinylcyclopropane **6** und **10** werden beim Lagern zu den entsprechenden Enonen hydrolysiert.

Reaktionen der Komplexe **2–4** mit Acrylsäure-methylester

Setzt man den anisylsubstituierten Komplex **2** mit Acrylsäure-methylester um, so fällt in mäßiger Ausbeute ein 30:70-Gemisch der erwarteten Vinylcyclopropanderivate **17** und der Cyclopentenisomere **18/19** an (Schema 1). Das Entstehen der Fünfringverbindungen wird unten diskutiert werden. Die Versuche mit dem furylsubstituierten Carben-Komplex **3** legen jedoch nahe, daß diese Cyclopentenderivate aus den Vinylcyclopropanen hervorgehen. Bei kurzer Reaktionszeit (3.5 h) findet man die Cyclopropane **20a/b** als Hauptkomponenten. Diese können jedoch nach längerem Erhitzen auf 80°C (53 h) nicht mehr nachgewiesen werden. Man erhält die beiden Cyclopentenisomere **21a/b** sowie den acyclischen Dienether **22**¹³⁾. Diese Verbindung dürfte durch (Lewis)Säure-Katalyse¹²⁾ aus **20** entstanden sein. Beim Lagern werden die cyclischen Enolether **21** zum Cyclopentanonderivat **23** hydrolysiert.

**22****23**

Einfacher verläuft die Umsetzung von Acrylsäure-methylester mit dem *N*-Methylpyrrolyl-substituierten Chromcarben-Komplex **4**. Eine Reaktionszeit von 3 h bei 80°C genügt, um die Cyclopentenderivate **24a/b** in befriedigender Ausbeute zu erhalten. Die entsprechenden Vinylcyclopropane können hier nicht nachgewiesen werden; das Isomergemisch enthält aber noch geringe Mengen (<10%) eines **19** entsprechenden Cyclopentenisomers. Hydrolyse der Enolether **24a/b** mit verdünnter Säure ergibt die Cyclopentanonderivate **25a/b**.



Konfiguration und Konstitution der Cyclopropan- und Cyclopentenderivate

Die Struktur der erhaltenen Vinylcyclopropane wird durch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten bestätigt. Die chemischen Verschiebungen der H- und C-Atome der Cyclopro-

panringe finden sich in den typischen Bereichen¹⁴⁾; die CC-Doppelbindungen sind wie in den Ausgangskomplexen *E*-konfiguriert. Bei den bevorzugt gebildeten *trans*-Isomeren (**a**) absorbiert 1-H um ca. 0.2 ppm bei tieferem Feld als bei den *cis*-Verbindungen (**b**). Dies ist ebenso in Übereinstimmung mit früheren Befunden bei stereoisomeren Cyclopropan- und Cyclopentenderivaten wie der größere Unterschied der chemischen Verschiebungen der 3-H-Protonen in *cis*-Isomeren (**b**) verglichen mit dem in den *trans*-Cyclopropanen (**a**) beobachteten¹⁴⁾.

Auch die Konstitution der Cyclopentenderivate ergibt sich klar aus den spektroskopischen Daten. Signifikant sind die Enoletherprotonen 3-H bei $\delta \approx 4.5$, die C-Atome dieser Einheit (C-3, C-4) bei $\delta = 155$ –160 und $\delta = 93$ –97 sowie die C=C-Bande bei $\tilde{\nu} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum von **24a/b**. Auch die Hydrolysen zu den Cyclopentanonderivaten **23** und **25** sind ein Beweis für die Fünfringstruktur der Vorstufen. Die Stereochemie der Cyclopentenderivate **18b**, **21b** und **24b**, die jeweils im Unterschluß entstehen, kann aus den chemischen Verschiebungen der Esterprotonen abgeleitet werden. Diese liegen um ca. 0.3 ppm bei höherem Feld als in den entsprechenden Hauptprodukten (**a**). Dafür sollte der *cis*-ständige (Hetero-)Arylrest verantwortlich sein. Bemerkenswert ist, daß für die *trans*-konfigurierten Cyclopentenderivate (**a**) die chemischen Verschiebungen der beiden geminalen 5-H-Protonen sehr ähnlich sind, während sie sich in den *cis*-Isomeren (**b**) um jeweils ca. 0.5 ppm unterscheiden. Auch die vicinalen, allylischen und homoallylischen Kopplungen der Fünfringprotonen (Tab. 4) und die ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 5) sind mit der getroffenen stereochemischen Zuordnung im Einklang.

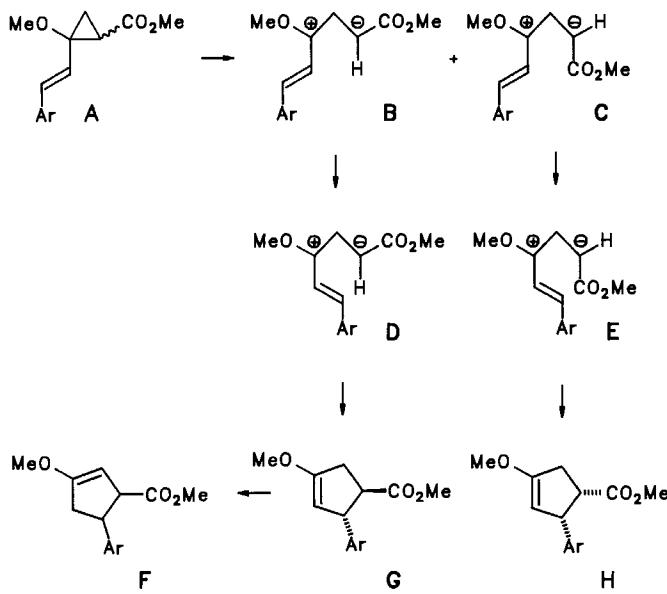
Diskussion

Die Bildung von Vinylcyclopropanen aus dem styrylsubstituierten Chromcarben-Komplex **1** stellt das erwartete Ergebnis dar und bedarf keiner weiteren Diskussion; bemerkenswert ist jedoch die im Vergleich zum Standardkomplex $[(\text{CO})_5\text{Cr} = \text{CPhOMe}]$ viel höhere Stereoselektivität des Carbentransfers^{5,15)}. Für das Entstehen der Cyclopentenderivate aus den Komplexen **2**, **3** und **4** kommen zwei Möglichkeiten in Betracht: 1) es werden zunächst Vinylcyclopropane gebildet, die jedoch unter den Reaktionsbedingungen eine Ringerweiterung zu den Fünfringderivaten (Vinylcyclopropan \rightarrow Cyclopenten-Umlagerung¹⁶⁾) erfahren; 2) eine [3 + 2]-Cycloaddition des Vinylcarben(oid)s führt direkt zum Cyclopentensystem.

Für [3 + 2]-Cycloadditionen von Vinylcarben(oid)en gibt es nur wenige, zudem mechanistisch nicht eindeutig geklärte Beispiele¹⁷⁾. Wir nehmen deshalb an, daß die Vinylcyclopropane als Zwischenstufen bei der Bildung der Cyclopentenderivate auftreten. Dafür spricht, daß die furylsubstituierten Verbindungen **20** bei längeren Reaktionszeiten offenbar in die Fünfringisomere **21** umgewandelt werden (Schema 1). Auch der beobachtete starke Substituenteneinfluß – nämlich höherer Anteil oder raschere Bildung von Cyclopentenen bei Gruppen, die einen stärkeren Donoreffekt ausüben – kann als Argument für eine nachgeschaltete Vinylcyclopropan \rightarrow Cyclopenten-Umlagerung gewertet werden.

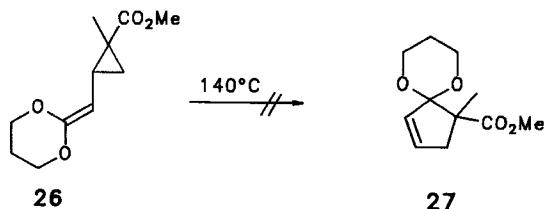
tet werden. Als Zwischenstufen bei dieser Umwandlung sind die Zwitter-Ionen **B/C** sehr wahrscheinlich, die durch eine Spaltung der durch Methoxy- und Estergruppe labilisierten¹⁸⁾ Cyclopropanbindung von **A** gebildet werden. Die zusätzliche Stabilisierung des Allylkation-Teiles in **B/C** durch Gruppen Ar mit Donoreigenschaft erklärt den beobachteten Substituenteneffekt (Schema 2).

Schema 2



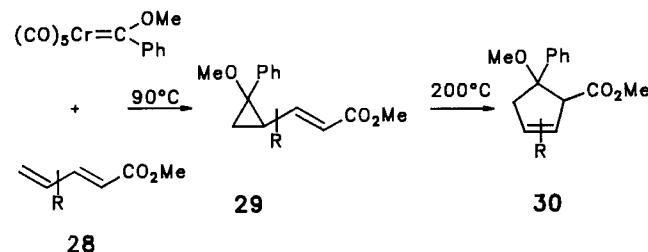
Die bevorzugte Bildung von *trans*-substituierten Cyclopentenderivaten **G** kann mit einer überwiegenden Cyclisierung von Zwitter-Ion **D** erklärt werden; im isomeren **E** stoßen sich Arylrest und Methoxycarbonylgruppe stärker ab. Ob die Stereochemie der Vinylcyclopropane einen Einfluß auf die resultierenden Fünfringverbindungen hat, wurde bisher ebensowenig geprüft wie die Frage, ob ein ausgeprägter Solvenseffekt vorhanden ist. Die beobachtete Ringerweiterung könnte auch durch im Reaktionsgemisch enthaltene — während der Cyclopropanierung gebildete — metallorganische Komplexe katalysiert werden. Beispiele für Übergangsmetall-katalysierte Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerungen sind bekannt^{16,19)}. Isomere vom Typ **F** (Verbindung **19**), die gelegentlich in geringer Menge nachgewiesen wurden, entstehen vermutlich durch eine Metall-katalysierte Doppelbindungsverschiebung. η^3 -Allyl-Metall-Hydrid-Komplexe kämen als Zwischenstufen in Frage²⁰⁾.

Die Ringerweiterung der hier wahrscheinlich durchlauenen Vinylcyclopropane, die bereits bei 80°C (oder darüber) abläuft, sollte mit dem Cyclopropancarbonsäureester



26 verglichen werden, der eine Ketenacetal-Einheit enthält und bis 140°C nicht zu **27** umlagert²¹⁾.

Die vorgestellte formale [3 + 2]-Cycloaddition der alkenylsubstituierten Chromcarben-Komplexe an elektronenarme Alkene zu Cyclopentenderivaten ergänzt vorhandene Synthesemöglichkeiten für diese Carbocyclen²²⁾. Abschließend sollte erwähnt werden, daß ein komplementärer Weg zu dieser Verbindungsklasse, ebenfalls mit Fischer-Carben-Komplexen als Schlüsselverbindungen, existiert: regioselektive Cyclopropanierung von Dienestern wie **28** gefolgt von thermischer Ringerweiterung (**29** → **30**) ergibt Cyclopentenderivate, die damit insgesamt aus einer formalen [4 + 1]-Cycloaddition hervorgegangen sind²³⁾.



Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule zu Darmstadt* für die großzügige Unterstützung. Der *BASF AG* (Ludwigshafen) sind wir für Chemikalienspenden sehr dankbar.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben siehe Lit.²⁴⁾. — Zur präparativen Dünnschichtchromatographie wurde ein Chromatotron der Fa. Harrison Research, Modell 7924 T, mit Kieselgelplatten benutzt. — Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60, Korngröße 0.063 bis 0.200 mm, der Fa. Merck verwendet. — Zur präparativen HPLC wurde ein Gerät der Fa. ERC mit einer Hygroly-Säule (Nucleosil-100-5 μ , 250 × 20 mm) eingesetzt; Detektion erfolgte mit einem UV-Detektor (Fa. Soma) oder RI-Detektor (Fa. ERC). — Zur Destillation wurde eine Kugelrohrdestillationsapparatur der Fa. Büchi benutzt. Die angegebenen Siedepunkte entsprechen daher der Temperatur des Kugelrohrofens.

(Methoxymethylcarben)pentacarbonylchrom wurde nach Lit.²⁵⁾ dargestellt. Cyclohexan wurde von CaH_2 abdestilliert und über Molekularsieb aufbewahrt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Chromcarben-Komplexe **1**–**4** in Anlehnung an Lit.¹⁰⁾: Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom(0) wird unter Stickstoff in absol. Diethylether gelöst. Dazu gibt man die angegebene Menge Chlortrimethylsilan, Triethylamin und Aldehyd und röhrt 4 d bei Raumtemperatur. Der Ether wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in etwas Pentan gelöst und über eine mit Kieselgel gefüllte Säule chromatographiert (Laufmittel: Pentan). Aus der roten Hauptfraktion erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels die alkenylsubstituierten Chromcarben-Komplexe **1**–**4**.

Pentacarbonyl/methoxy(trans-2-phenylethethyl)carben/chrom(0) (**1**): 5.12 g (20.0 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$, 8.10 g (80.0 mmol) Triethylamin, 6.51 g (60.0 mmol) Chlortrimethylsilan und 4.24 g (40.0 mmol) Benzaldehyd in 100 ml Diethylether ergeben 4.82 g (71%) **1** als schwarzgrün glänzende Kristalle vom Schmp. 74–76°C (Lit.²⁶⁾ 73–76°C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.92 (d, J = 15.0 Hz,

1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.68–7.18 (m, 5H, C_6H_5), 6.90 (d, $J = 15.0$ Hz, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.80 (s, 3H, OCH_3). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2940 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2050, 1980–1850 (C=O), 1590, 1565, 1490 (C=C).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{CrO}_6$ (338.2) Ber. C 53.27 H 2.98 Gef. C 53.46 H 2.97

Pentacarbonyl{methoxy[trans-2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]carben}chrom(0) (**2**): 3.03 g (12.1 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$, 6.78 g (67.1 mmol) Triethylamin, 4.89 g (45.1 mmol) Chlortrimethylsilan und 3.29 g (24.2 mmol) Anisaldehyd in 70 ml Diethylether liefern 1.71 g (38%) **2** als dunkelrote Kristalle vom Schmp. 85–88°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.86, 7.02$ (2 d, $J = 15.2$ Hz, je 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.55, 6.92 (2 d, $J = 7.9$ Hz, je 2H, C_6H_4), 4.76 (s, 3H, OCH_3), 3.84 (s, 3H, Ar-OCH₃). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 331.0$ (s, Cr=C), 224.3 (s, CO_{trans}), 217.0 (s, CO_{cis}), 162.3, 131.0, 126.6, 114.8 (s, d, s, d, C_6H_4), 137.8, 131.5 (2 d, $\text{CH}=\text{CH}$), 66.1, 55.5 (2 q, OCH_3). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3020 \text{ cm}^{-1}$, 2960 (CH), 2790 (OCH_3), 2060, 1980–1890 (C=O), 1600, 1580, 1550, 1540 (C=C).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{CrO}_7$ (368.3) Ber. C 52.18 H 3.28 Gef. C 51.12 H 3.11

Pentacarbonyl{[trans-2-(2-furyl)ethenyl]methoxycarbene}chrom(0) (**3**): 2.00 g (8.00 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$, 3.46 g (34.3 mmol) Triethylamin, 3.23 g (29.8 mmol) Chlortrimethylsilan und 0.769 g (8.00 mmol) Furfural in 50 ml Diethylether ergeben 1.75 g (67%) **3** als schwarzrote Kristalle vom Schmp. 76–78°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.80$ (d, $J = 16.0$ Hz, 1H, ArCH=CH), 7.52 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H, 5-H, Furan), 6.75 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H, 3-H, Furan), 6.70 (d, $J = 16.0$ Hz, 1H, ArCH=CH), 6.52 (dd, $J = 1.0, 3.0$ Hz, 1H, 4-H, Furan), 4.72 (s, 3H, OCH_3). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2950 \text{ cm}^{-1}$ (CH), 2780 (OCH_3), 2050, 1980–1850 (C=O), 1590, 1535, 1495 (C=C).

$\text{C}_{15}\text{H}_8\text{CrO}_7$ (328.2) Ber. C 47.58 H 2.46 Gef. C 47.48 H 2.47

Pentacarbonyl{methoxy[trans-2-(1-methyl-2-pyrrolyl)ethenyl]carben}chrom(0) (**4**): 3.75 g (15.0 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$, 6.07 g (60.0 mmol) Triethylamin, 4.89 g (45.0 mmol) Chlortrimethylsilan und 3.27 g (30.0 mmol) 1-Methyl-2-pyrrolcarbaldehyd in

90 ml Diethylether liefern 2.95 g (58%) **4** als schwarzdunkelrot glänzende Kristalle vom Schmp. 98–99°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.60, 7.27$ (2 d, $J = 15.0$ Hz, je 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.90, 6.87, 6.26 (d, dd, d, $J \approx 1, 3.5$ Hz, je 1H, Pyrrol-5-H, -4-H, -3-H), 4.63 (s, 3H, OCH_3), 3.76 (s, 3H, NCH₃). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 323.9$ (s, Cr=C), 224.4 (s, CO_{trans}), 217.5 (s, CO_{cis}), 139.9, 125.0 (2 d, $\text{CH}=\text{CH}$), 130.5, 129.9, 115.6, 111.0 (d, s, 2 d, Pyrrol-C-5, -C-2, -C-3, -C-4), 64.7, 34.5 (2 q, OCH_3 , NCH₃). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$, 2950, 2920, 2850 (CH), 2050, 2000–1750 (C=O), 1570, 1470 (C=C).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{CrNO}_6$ (341.2) Ber. C 49.28 H 3.25 N 4.10
Gef. C 49.59 H 3.25 N 4.00

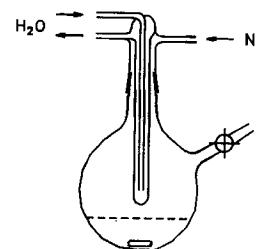


Abb. 1. Apparatur für die Reaktion der Chromcarben-Komplexe **1–4** mit Alkenen

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reaktion der Chromcarben-Komplexe **1–4** mit Alkenen:* Die Reaktionen wurden in einem Reaktionsgefäß mit einem zur Kühlung dienenden Sublimationsfinger (siehe Abb. 1) durchgeführt. Zuvor wurde im Vakuum ausgeheizt und mit trockenem N_2 begast. Der Carbenkomplex wird in Cyclohexan gelöst, mit dem entsprechenden Olefin versetzt und auf 80°C (Badtemp.) erwärmt. Dabei scheidet sich nach kurzer Zeit am Sublimationsfinger $[(\text{CO})_5\text{Cr}]$ ab. Das Ende der Reaktion zeigt sich im Verschwinden der dunkelroten Farbe des Carbenkomplexes an. Man entfernt den Sublimationsfinger [zur Rückgewinnung von

Tab. 1. Analytische Daten der Cyclopropane **6, 8, 10, 12** und **14**

Verbindung	IR (Film) ν [cm ⁻¹]	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		
			C	H	N
6	3090, 3060, 3030, 2960 (CH), 2840 (OCH_3), 1730 (C=O), 1650, 1600, 1575, 1495 (C=C)	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (232.3)	Ber. 72.39 Gef. 72.11	6.94 7.07	
8	3080, 3060, 3030, 3000, 2940 (CH), 2840 (OCH_3), 1710 (C=O), 1640, 1600, 1575, 1490 (C=C)	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (245.3)	Ber. 73.44 Gef. 72.49	7.81 8.09	5.71 5.21 ^{a)}
10	3080, 3040, 3030, 2940 (CH), 2960 (OCH_3), 2240 (C=N), 1650, 1600, 1575, 1490 (C=C)	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$ (199.3)	Ber. 78.36 Gef. 77.96	6.85 6.55	7.03 6.81
12	3060, 3030, 3000, 2960 (CH), 2860, 2840 (OCH_3), 1640, 1600, 1570, 1490 (C=C), 1245 (P=O)	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$ (282.3)	Ber. 59.57 Gef. 59.46	6.78 6.88	
14	3060, 3030, 2950 (CH), 2840 (OCH_3), 1720 (C=O), 1640, 1595, 1575, 1490 (C=C)	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (246.3)	Ber. 73.15 Gef. 73.14	7.37 7.46	

^{a)} Eine bessere Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Tab. 2. ^1H -NMR-Daten der Cyclopropane 6, 8, 10, 12 und 14 (CDCl_3 , 300 MHz, δ -Werte, Multiplizität)

Ver- bindung	C ₆ H ₅ (5 H)			CH=CH (je 1 H)			OCH ₃ (3 H)			ABX-System von 1-H, 3-H (3 H)					Sonstige Signale
	m	d	d	d	J [Hz]	s	1-H	3-H ^{a)}	3-H ^{b)}	<i>J</i> _{cis}	<i>J</i> _{trans}	<i>J</i> _{gem}			
6a	7.37-7.30	6.72	16.2	6.22		3.39	2.24	1.61	1.58	9.2	7.7	5.6		3.68 (s, 3 H, CO ₂ Me)	
6b	7.37-7.30	6.64	15.9	5.94		3.36	2.05	1.29	1.93	9.0	7.1	5.6		3.73 (s, 3 H, CO ₂ Me)	
8a	7.39-7.17	6.78	16.2	5.98		3.40	2.36	1.46	1.68	9.5	7.1	5.7		3.10, 2.93 (2 s, je 3 H, NMe ₂) ^{c)}	
8b	7.39-7.17	6.65	15.9	5.95		3.34	2.01	1.26	1.93	9.0	7.0	5.5		3.06, 2.99 (2 s, je 3 H, NMe ₂)	
10a	7.39-7.24	6.81	16.0	6.13		3.37	1.91	1.68	1.46	10.3	6.6	6.2		-	
10b	7.39-7.24	6.64	16.0	6.01		3.68	1.70	1.43	1.65	8.6	6.6	4.9		-	
12a	7.46-7.19	6.74	16.1	6.40		3.39				d)				3.74, 3.69 [2 d, <i>J</i> = 11.1 bzw. 10.9 Hz, je 3 H, P(OMe) ₂]	
12b	7.46-7.19	6.65	15.9	5.94		3.42				d)				3.77, 3.76 [2 d, <i>J</i> = 11.1 bzw. 10.9 Hz, je 3 H, P(OMe) ₂]	
14a	7.42-7.16	6.68	16.2	6.25		3.45				e)				3.68 (s, 3 H, CO ₂ Me), 1.28 (d, <i>J</i> = 6.2 Hz, 3 H, CH ₃) ^{f)}	
14b	7.42-7.16	6.73	15.9	6.02		3.29				g)				3.73 (s, 3 H, CO ₂ Me), 1.12 (d, <i>J</i> = 6.5 Hz, 3 H, CH ₃)	

^{a)} 3-H *cis* zu 1-H. - ^{b)} 3-H *trans* zu 1-H. - ^{c)} Zusätzliche Signale: δ = 3.80, 3.72, 3.66, 2.64, 2.54 (5 s, je 0.1 H). - ^{d)} Wegen der Kopplung zum Phosphor nicht genau zu bestimmen, zwischen 1.82-1.21 (m, 3 H, 1-H, 3-H). - ^{e)} 1.88 (dq, *J* = 6.2 und 7.1 Hz, 1 H, 3-H), 1.80 (d, *J* = 7.1 Hz, 1 H, 1-H). - ^{f)} Zusätzliche Signale für 15 und 16: δ = 7.70, 6.77, 6.57, 6.44 (4 d, *J* = 16 Hz), 3.80, 3.66, 3.36, 3.22 (4 s), 1.23, 1.21 (2 s). - ^{g)} 2.21 (quint, *J* = 6.5 Hz, 1 H, 3-H), 1-H verdeckt.

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten der Cyclopropane 6, 8, 10, 12 und 14 (CDCl_3 , δ -Werte, Multiplizität)

Ver- bindung	C ₆ H ₅		CH=CH	C-2	OCH ₃	C-1	C-3	Sonstige Signale
	s, 3 d	d						
6a	136.8, 129.0-126.3		130.6	124.2	68.5	55.7	30.0	22.0 171.0, 51.9 (s, q, CO ₂ Me)
6b	136.3, 129.0-126.3		130.0	117.8	67.9	56.2	29.5	19.6 169.0, 52.0 (s, q, CO ₂ Me)
8a	136.8, 128.5, 127.3, 126.3		129.8	125.6	67.6	55.5	30.9	19.3 168.7, 37.3, 35.6 [s, 2 q, C(O)NMe ₂]
8b	136.4, 129.0, 128.7, 127.6		129.2	126.2	65.8	56.2	31.8	17.2 167.8, 37.3, 35.5 [s, 2 q, C(O)NMe ₂]
10a	137.5, 128.8-126.5		133.4	123.0	66.3	55.8	12.6	21.3 118.7 (s, CN)
10b	135.5, 128.8-126.5		132.7	124.7	66.7	57.2	12.3	21.0 118.5 (s, CN)
12a	136.7, 130.0, 128.6, 126.3		128.1	126.1	65.5	55.8	20.6 (187 Hz) ^{a)}	19.8 52.8, 52.4 [2 q, P(OMe) ₂]
12b	136.2, 130.0, 127.8, 126.3		127.8	126.2	65.5	56.0	21.5 (181 Hz) ^{a)}	17.9 52.7, 52.3 [2 q, P(OMe) ₂]
14a	136.9, 128.6, 127.3, 126.3		129.5	125.2	72.1	56.5	35.3	30.0 (d) 171.4, 51.8 (s, q, CO ₂ Me), 11.2 (q, CH ₃) ^{b)}
14b	136.4, 128.7, 128.1, 126.4		132.5	117.8	72.6	55.7	34.6	27.9 (d) 170.2, 51.9 (s, q, CO ₂ Me), 13.1 (q, CH ₃)

^{a)} dd, Kopplung zum Phosphor. - ^{b)} Zusätzliche Signale für 15 und 16: δ = 95.7, 59.3 (2 s), 56.9, 56.1, 53.3 (3 q), 49.5, 42.8, 30.4 (3 s).

(CO)₆Cr], gibt die meist grünlichbraun gefärbte Reaktionsmischung auf eine mit Celite gefüllte Fritte und wäscht mit Ether nach. Das Filtrat wird eingeeckt und Reste von [(CO)₆Cr] werden daraus bei 50°C/0.5 Torr entfernt; die weitere Reinigung der Produkte wird in den einzelnen Versuchen beschrieben. Die analytischen und spektroskopischen Daten finden sich in den Tab. 1-5.

Umsetzung von 1 mit Acrylsäure-dimethylamid: 0.507 g (1.50 mmol) 1, 0.149 g (1.50 mmol) Acrylsäure-dimethylamid, 7.5 ml Cyclohexan, 1.5 h, 80°C. Kugelrohrdestillation bei 160°C/0.02 Torr liefert 0.166 g (45%) 2-Methoxy-2-(2-phenylethenyl)cyclopropancarbonäure-dimethylamid (8) (a:b = 85:15).

Umsetzung von 1 mit Acrylnitril: 0.457 g (1.35 mmol) 1, 0.072 g (1.35 mmol) Acrylnitril, 7 ml Cyclohexan, 7 h, 80°C. Kugelrohrdestillation bei 120°C/0.02 Torr liefert 0.160 g (59%) 2-Methoxy-2-(2-phenylethenyl)cyclopropancarbonitril (10) (a:b = 73:27).

Umsetzung von 1 mit Vinylphosphonsäure-dimethyllester: 0.507 g (1.50 mmol) 1, 0.205 g (1.50 mmol) Vinylphosphonsäure-dimethyl-

Umsetzung von 1 mit Acrylsäure-methylester: 0.507 g (1.50 mmol) 1, 0.130 g (1.50 mmol) Acrylsäure-methylester, 10 ml Cyclohexan, 1.5 h, 80°C. Kugelrohrdestillation bei 140°C/0.02 Torr liefert 0.282 g (81%) 2-Methoxy-2-(2-phenylethenyl)cyclopropancarbonäure-methylester (6) (a:b = 80:20).

Umsetzung von 1 mit Acrylnitril: 0.457 g (1.35 mmol) 1, 0.072 g (1.35 mmol) Acrylnitril, 7 ml Cyclohexan, 7 h, 80°C. Kugelrohrdestillation bei 120°C/0.02 Torr liefert 0.160 g (59%) 2-Methoxy-2-(2-phenylethenyl)cyclopropancarbonitril (10) (a:b = 73:27).

Umsetzung von 1 mit Vinylphosphonsäure-dimethyllester: 0.507 g (1.50 mmol) 1, 0.205 g (1.50 mmol) Vinylphosphonsäure-dimethyl-

ester, 10 ml Cyclohexan, 3.5 h, 80°C. Kugelrohrdestillation bei 150°C/0.02 Torr liefert 0.307 g (73%) *{2-Methoxy-2-(2-phenylethenyl)cyclopropyl}phosphonsäure-dimethylester* (**12**) (**a:b** = 81:19).

Umsetzung von 1 mit Crotonsäure-methylester: 0.962 g (2.84 mmol) **1**, 0.284 g (2.84 mmol) Crotonsäure-methylester, 14 ml Cyclohexan, 38 h, 80°C. Kugelrohrdestillation bei 150°C/0.02 Torr

Tab. 4. ^1H -NMR-Daten der Cyclopentenderivate **18**, **21** und **24** (CDCl_3 , 300 MHz, δ -Werte, Multiplizität, Kopplungskonstanten in Hz)

Signale	18a	18b	21a	21b	24a	24b
(Hetero)	7.18 (2.0, 6.7)	7.09 (2.0, 6.7)	7.33 (0.8, 1.8)	7.29 (1.4 ^a)	6.54 (0.5, 2.0)	6.49 (0.3, 2.0)
Arylrest (dd)	6.84 (2.0, 6.7)	6.79 (2.0, 6.7)	6.29 (1.8, 3.2) 6.07 (0.8, 3.2)	6.26 (1.4, 3.2) 6.05 (3.2 ^a)	6.04 (0.5, 3.3) 5.93 (2.0, 3.3)	6.00-5.96 (m)
CO_2CH_3 (s)	3.79	3.22	3.72	3.45	3.71	3.28
OCH_3 (s)	3.67	3.76	3.65	3.67	3.65	3.66
XCH_3 (s)	3.69	3.68	-	-	3.60	3.59
3-H	4.48 (q)	4.51 (q) ^b	4.51 (q)	4.48 (m _c)	4.49 (q)	4.47 (q) ^b
2-H	4.12 (dq)	4.17 (dt)	4.26 (dq)	4.28 (dt)	4.22 (m _c)	4.32 (ddt)
1-H	2.93 (dt)	- ^c	3.18 (dt)	3.9-3.6 (m)	3.04 (ddd)	3.5-3.4 (m)
5-H _c ^d	2.79-2.68 (m)	2.42 (ddd)	2.75 (dt)	2.41 (ddd)	2.78 (ddt)	2.47 (ddt)
5-H _t ^e		3.08 (ddt)	2.75 (dt)	3.07 (ddt)	2.70 (ddt)	3.1-3.0 ^f
$J_{3,5t}$	1.8	2.0	1.8	2.3	1.5	2.0
$J_{3,5c}$	1.8	1.2	1.8	1.1	1.8	1.2
$J_{3,2}$	1.8	2.0	1.8	2.3	1.8	2.0
$J_{2,1}$	6.3	9.5	5.8	9.0	4.9	9.0
$J_{1,5t}$	6.3	8.5	8.3	8.3	6.2	9.0
$J_{1,5c}$	9.5	9.5	8.3	9.0	9.0	9.0
$J_{5,5}$	- ^c	16.5	-	15.7	15.7	16.0
$J_{2,5c}$	1.8	-	1.8	-	1.8	1.2
$J_{2,5t}$	1.8	2.0	1.8	2.3	1.5	2.0

^a Allylische Kopplung nicht eindeutig zu bestimmen. - ^b Stark verbreitert. - ^c Nicht eindeutig bestimmbar. - ^d 5-H_c : *cis* zu 1- CO_2CH_3 . - ^e 5-H_t : *trans* zu 1- CO_2CH_3 . - ^f Von Signal des Hauptisomeren **24a** weitgehend verdeckt.

Tab. 5. ^{13}C -NMR-Daten der Cyclopentenderivate **18**, **19**, **21** und **24** (CDCl_3 , δ -Werte, Multiplizität)

Verbindung	CO_2CH_3 s, q	Arylrest s, 3 d	C-4 s	C-3 d	OCH_3 , Ar-OCH ₃ (2) q NCH ₃	C-1, C-2 2 d	C-5 t
18a	175.4, 50.7	158.9, 130.6, 129.3, 114.3 ^a)	158.3	96.9	55.4, 55.2	50.1, 46.5	35.2
19	b) 51.5	160.4, 129.0, 129.5, 113.2 ^a)	b)	33.0 (t)	55.7, 55.3	49.8 ^b)	96.5 (d)
21a	175.0, 52.1	159.4, 141.5, 110.1, 104.6	157.8	94.0	57.0	46.1, 44.6	34.9
21b	172.9, 51.6	161.2, 141.3, 110.2, 106.4	155.5	93.3	57.0	45.3, 43.8	33.0
24a	175.5, 52.0	136.3, 121.9, 106.5, 105.3	158.9	95.4	57.0, 47.7	42.5, 33.8	34.7
24b	173.1, 51.4	132.6, 121.8, 107.0, 106.0	159.9	95.2	57.0, 45.4	41.7, 33.6	33.2

^a 2 s, 2 d. - ^b Signale wegen der geringen Konzentration nicht sichtbar oder mit denen eines anderen Isomeren identisch.

liefert ein rotes Öl, das man in Diethylether löst, mit ca. 1 g Al_2O_3 versetzt und 2–3 d an der Luft stehen lässt (Oxidation von nicht umgesetztem 1). Man filtriert über eine mit Celite gefüllte Fritte, entfernt das Lösungsmittel und erhält 0.310 g (44%) 2-Methoxy-3-methyl-2-(2-phenylethenyl)cyclopropancarbonsäure-methylester (14) als farblose Flüssigkeit ($\mathbf{a}:\mathbf{b} = 79:21$).

Ringöffnung von 14: Cyclopropancarbonsäureester 14 (0.123 g, 0.50 mmol) wird in 3 ml Methanol gelöst und mit 1 ml konz. Salzsäure 1.5 h auf 70°C erhitzt. Verdünnen mit Wasser und Extraktion mit *tert*-Butylmethylketten liefert nach Trocknen (MgSO_4) und Einengen der organischen Phase 0.162 g des Rohproduktes. Kugelrohrdestillation bei 140°C/0.02 Torr gibt 0.100 g (86%) 3-Methyl-4-oxo-6-phenyl-5-hexensäure-methylester (16) als blaßgelbes Öl. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.60$ –7.53, 7.42–7.38 (2 m, 2 H, 3 H, C_6H_5), 7.63, 6.83 (2 d, $J = 16.1$ Hz, je 1 H, 6-H, 5-H), 3.67 (s, 3 H, CO_2CH_3), 3.42–3.33 (m, 1 H, 3-H), 2.88 (dd, $J = 8.3$, 16.7 Hz, 1 H, 2-H), 2.39 (dd, $J = 5.7$, 16.7 Hz, 1 H, 2-H), 1.22 (d, $J = 7.2$ Hz, 3 H, CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 201.6$ (s, C-4), 172.6, 51.5 (s, q, CO_2CH_3), 143.0, 124.4 (2 d, C-6, C-5), 134.4, 130.4, 128.6, 128.2 (s, 3 d, C_6H_5), 41.3, 36.7 (d, t, C-3, C-2), 17.0 (q, CH_3). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3100$ –2800 cm^{-1} (CH), 1735 (breit, CO_2CH_3), 1690 (C=O), 1660, 1610, 1575 (C=C).

Die Analysenprobe wird mit dem Chromatotron gereinigt (Elution mit Pentan/Essigsäure-ethylester, 4:1).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (232.3) Ber. C 72.39 H 6.94 Gef. C 71.80 H 6.93

Umsetzung von 2 mit Acrylsäure-methylester: 1.68 g (4.57 mmol) 2, 0.394 g (4.57 mmol) Acrylsäure-methylester, 23 ml Cyclohexan, 1.5 h, 80°C. Kugelrohrdestillation bei 150°C/0.02 Torr liefert 0.893 g eines braunorangen Öls, das mit dem Chromatotron (Pantan/Essigsäure-ethylester, 1:1) gereinigt wird: 0.446 g (37%) 17, 18, 19 (Isomerenverhältnis 17a:17b:18a:18b:19 = 27:3:43:16:11).

Durch präparative HPLC (Elution mit Pantan/*tert*-Butylmethylketten, 98:2) erhält man aus 100 mg des Gemisches 14 mg 18a (enthält 11% 19, Ret.-Zeit 14 min) sowie 16 mg eines 71:11:18-Gemisches aus 17a, 17b, 18b (Ret.-Zeit 17 min).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) von 17a: $\delta = 7.32$, 6.85 (2 dd, $J = 2.0$, 6.7 Hz, je 2 H, C_6H_4), 6.64, 6.07 (2 d, $J = 16.2$ Hz, je 1 H, $\text{CH}=\text{CH}$), 3.81 (s, 3 H, CO_2CH_3), 3.68, 3.38 (2 s, je 3 H, OCH_3), ABX-System ($\delta_X = 2.21$, $\delta_A = 1.58$, $\delta_B = 1.55$, $J_{AX} = 9.0$, $J_{BX} = 8.0$, $J_{AB} = 5.5$ Hz, je 1 H, 1-H, 3-H). — Von 17b: $\delta = 7.48$, 6.91 (2 d, $J = 7$ Hz, je 2 H, C_6H_4), 7.65, 6.32 (2 d, $J = 16.0$ Hz, je 1 H, $\text{CH}=\text{CH}$), 3.84 (s, 3 H, CO_2CH_3), 3.70, 3.40 (2 s, je 3 H, OCH_3), ABX-System ($\delta_A = 2.03$, $\delta_B = 1.91$, $\delta_X = 1.29$, $J_{AX} = 8.5$, $J_{BX} = 6.0$, $J_{AB} = 7.0$ Hz, je 1 H, 1-H, 3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) von 17a: $\delta = 171.1$, 51.9 (s, q, CO_2CH_3), 159.1, 137.8, 128.1, 114.0 (2 s, 2 d, C_6H_4), 130.0, 127.5 (2 d, $\text{CH}=\text{CH}$), 68.6 (s, C-2), 57.0, 55.3 (2 q, OCH_3), 29.6 (d, C-1), 21.8 (t, C-3). — Die Signale für 17b sind im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht sichtbar. Die ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von 18a/b sind in Tab. 4 und 5 zusammengestellt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) von 19: $\delta = 7.62$, 6.96 (2 d, $J = 7$ Hz, je 2 H, C_6H_4), 4.48 (m, 1 H, 5-H), 4.28 (m, 1 H, 1-H), 3.86, 3.69, 3.66 (3 s, je 3 H, OCH_3), 2.84–2.79, 2.69–2.62 (2 m, 1 H, 2-H, 3-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten siehe Tab. 5.

Umsetzung von 3 mit Acrylsäure-methylester: a) 1.31 g (4.00 mmol) 3, 0.344 g (4.00 mmol) Acrylsäure-methylester, 20 ml Cyclohexan, 3.5 h, 80°C. Kugelrohrdestillation bei 130°C/0.02 Torr liefert 0.539 g (61%) 20, 21, 22 (Isomerenverhältnis: 20a : 20b : 21a : 21b : 22 = 51:17:18:11:3; das Gemisch könnte in geringer Menge auch Regio- bzw. Stereoisomere von 22 enthalten). Durch präparative HPLC (Bedingungen siehe oben) erhält man reines 20b und 21a sowie Anreicherung von 21b.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) von 20a: $\delta = 7.33^*$, 6.36, 6.23* (d, dd, d, $J = 1.9$, 3.3 Hz, je 1 H, Furyl-5-H, -4-H, -3-H), 6.53, 6.16 (2 d, $J = 16.0$ Hz, je 1 H, $\text{CH}=\text{CH}$), 3.69 (s, 3 H, CO_2CH_3), 3.37 (s, 3 H, OCH_3), ABX-System ($\delta_X = 2.23$, $\delta_A = 1.60$, $\delta_B = 1.58$, $J_{AX} = 9.2$, $J_{BX} = 7.7$, $J_{AB} = 5.5$ Hz, je 1 H, 1-H, 3-H). — Von 20b: $\delta = 7.34^*$, 6.38, 6.24* (d, dd, d, $J = 1.7$, 3.3 Hz, je 1 H, Furyl-5-H, -4-H, -3-H), 6.47, 5.85 (2 d, $J = 15.8$ Hz, je 1 H, $\text{CH}=\text{CH}$), 3.73 (s, 3 H, CO_2CH_3), 3.35 (s, 3 H, OCH_3), ABX-System ($\delta_A = 2.03$, $\delta_B = 1.93$, $\delta_X = 1.27$, $J_{AX} = 7.0$, $J_{BX} = 5.5$, $J_{AB} = 8.5$ Hz, je 1 H, 1-H, 3-H). Bei Signalen, die mit * gekennzeichnet sind, ist die allylische Kopplung nicht genau bestimmbar.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) von 20a: $\delta = 170.9$, 51.5 (s, q, CO_2CH_3), 152.6, 141.9, 111.3, 107.4 (s, 3 d, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$), 123.0, 119.1 (2 d, $\text{CH}=\text{CH}$), 68.3 (s, C-2), 55.7 (q, OCH_3), 29.8 (d, C-1), 21.9 (t, C-3). — Von Isomer 20b konnte aufgrund der geringen Menge kein $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden. — Die ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von 21a/b sind in Tab. 4 und 5 zusammengestellt.

b) Ansatzgröße wie a), aber 53 h Reaktionszeit. Man erhält nach Kugelrohrdestillation bei 150°C/0.02 Torr 0.546 g (61%) 21, 22 als gelbes Öl [Isomerenverhältnis: 21a:21b:22 = 40:20:40; das Gemisch enthält mindestens eine weitere Komponente (<10%), bei der es sich vermutlich um ein Sterco- oder Regiosomeren von 22 handelt].

6-(2-Furyl)-4-methoxy-3,5-hexadienkarbonsäure-methylester (22): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.37$, 6.39, 6.31 (d, dd, d, $J = 1.6$, 3.2 Hz, je 1 H, Furyl-H), 6.79, 6.69 (2 d, $J = 15.5$ Hz, je 1 H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4.86 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H, =CH), 3.71, 3.64 (2 s, je 3 H, CO_2CH_3 , OCH_3), 3.27 (d, $J = 7.6$ Hz, 2 H, CH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 172.5$, 51.5 (s, q, CO_2CH_3), 153.7, 142.4, 111.6, 109.7 (s, 3 d, Furyl-C), 152.9 (s, C-4), 117.8, 117.3 (2 d, $\text{CH}=\text{CH}$), 94.4 (d, =CH), 54.6 (q, OCH_3), 32.9 (t, CH_2).

Die Elementaranalyse wurde von einem 21/22-Gemisch angefertigt.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 63.65 H 6.45

Umsetzung von 4 mit Acrylsäure-methylester: 0.682 g (2.00 mmol) 4, 0.172 g (2.00 mmol) Acrylsäure-methylester, 10 ml Cyclohexan, 3 h, 80°C. Das rotgefärbte Rohprodukt wird durch zweimalige Kugelrohrdestillation bei 150°C/0.02 Torr gereinigt: 0.316 g (67%) 4-Methoxy-2-(1-methyl-2-pyrrolyl)-3-cyclopenten-1-carbonsäure-methylester (24) als blaßgelbes Öl (a:b = 85:15). Die ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten sind in Tab. 4 und 5 zusammengestellt. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3100$ cm^{-1} (=CH), 3050–2800 (CH), 1730 (C=O), 1650 (C=C). $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (235.3) Ber. C 66.36 H 7.28 N 5.95 Gef. C 65.82 H 7.36 N 6.00

2-(1-Methyl-2-pyrrolyl)-4-oxocyclopenten-1-carbonsäure-methylester (25): Enolether 24 (0.251 g, 1.07 mmol) wird in 5 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 2 ml 2 N HCl 5 min bei Raumtemp. gerührt. Extraktive Aufarbeitung (H_2O , *tert*-Butylmethylether) und Kugelrohrdestillation (150°C/0.02 Torr) liefern 0.150 g (63%) 25 als blaßgelbes Öl (a:b = 80:20).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) von 25a: $\delta = 6.57$, 6.05, 5.95 (3 dd, $J = 2.2$, 0.3 Hz, $J = 3.1$, 0.3 Hz, $J = 3.1$, 2.2 Hz, je 1 H, Pyrrol-H), 3.71, 3.61 (2 s, je 3 H, CO_2CH_3 , NCH_3), 3.23, 2.58 (2 dd, $J_{51} = 8.0$, 8.1 Hz, $J_{55} = 16.0$ Hz, je 1 H, 5-H), 2.78, 2.35 (2 dd, $J_{31} = 8.5$, 7.9 Hz, $J_{33} = 18.4$ Hz, je 1 H, 3-H), 2.9–2.3 (m, 2 H, 1-H, 2-H). — Von 25b: $\delta = 6.58$, 6.01, 5.88 (3 dd, $J = 1.8$, 0.5 Hz, $J = 2.9$, 0.5 Hz, $J = 2.9$, 1.8 Hz, je 1 H, Pyrrol-H), 3.66, 3.38 (2 s, je 3 H, CO_2CH_3 , NCH_3), 3.49 (dd, $J_{51} = 7.7$ Hz, $J_{55} = 16.4$ Hz, 1 H, 5-H), 2.9–2.3 (m, 5 H, 1-H, 2-H, 3-H, 5-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25a, Werte für 25b in Klammern): $\delta = 214.2$ (215.0) (s, C-4), 174.0, 52.1 (51.5) (s, q, CO_2CH_3), 132.8 (132.0), 122.3 (122.6), 106.9 (106.7), 104.7 (105.8) (s, 3 d, Pyrrol-C), 46.8 (45.3) (q, NCH_3), 44.3 (41.2), 40.7 (38.5)

Vinylcyclopropan- und Cyclopentenderivate aus alkenylsubstituierten Chromcarben-Komplexen

(2 t, C-3, C-5), 36.4 (36.5), 35.5 (33.5) (2 d, C-1, C-2). — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3090 cm^{-1} (=CH), 3050–2800 (CH), 1750–1730 (sehr breit, C=O), 1620, 1585 (C=C).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (221.3) Ber. C 65.14 H 6.83 N 6.33
Gef. C 64.58 H 6.87 N 6.16

CAS-Registry-Nummern

1: 88034-35-9 / 2: 131407-71-1 / 3: 131407-72-2 / 4: 131407-73-3 / 5: 96-33-3 / 6a: 131486-55-0 / 6b: 131486-50-5 / 7: 2680-03-7 / 8a: 131407-53-9 / 8b: 131486-51-6 / 9: 107-13-1 / 10a: 131407-54-0 / 10b: 131486-52-7 / 11: 4645-32-3 / 12a: 131407-55-1 / 12b: 131486-53-8 / 13: 18707-60-3 / 14a: 131407-56-2 / 14b: 131486-54-9 / 16: 131407-57-3 / 17a: 131407-58-4 / 17b: 131486-56-1 / 18a: 131407-59-5 / 18b: 131407-60-8 / 19: 131407-61-9 / 20a: 131407-62-0 / 20b: 131407-63-1 / 21a: 131407-64-2 / 21b: 131407-65-3 / 22: 131407-66-4 / 24a: 131407-67-5 / 24b: 131407-68-6 / 25a: 131407-69-7 / 25b: 131407-70-0 / (CO)₅Cr=C(OCH₃)CH₃: 20540-69-6 / Benzaldehyd: 100-52-7 / Anisaldehyd: 123-11-5 / Furfural: 98-01-1 / 1-Methyl-2-pyrrolcarbaldehyd: 1192-58-1

¹⁾ Herrn Professor Siegfried Hünig zum 70. Geburtstag gewidmet.
²⁾ A. Wienand, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, 1990.

³⁾ E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **103** (1970) 1273; K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1356.
⁴⁾ Übersichten: K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiß, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983; K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 587; H.-U. Reiβig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **34** (1986) 22; M. Brookhart, W. B. Studabaker, *Chem. Rev.* **87** (1987) 411; R. Aumann, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1456; W. D. Wulff in *Advances in Metal-Organic Chemistry* (L. S. Liebeskind, Ed.), Bd. 1, S. 209, JAI Press Inc., Greenwich, CT, 1989; L. S. Hegedus in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (U. Schubert, Ed.) S. 233, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht 1989.
^{5a)} A. Wienand, H.-U. Reiβig, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 2315. — ^{5b)} A. Wienand, H.-U. Reiβig, *Organometallics* **9** (1990) 3133.
⁶⁾ B. Hofmann, H.-U. Reiβig, unveröffentlichte Ergebnisse.
⁷⁾ J. W. Herndon, S. U. Turner, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 4771; *J. Org. Chem.* **56** (1991) 286.
⁸⁾ Jüngst wurden auch alkyl-substituierte Molybdäncarben-Komplexe erfolgreich mit elektronenarmen Olefinen umgesetzt: D. F. Harvey, M. F. Brown, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 2529; vgl. auch Lit.³⁾.
^{9a)} H.-U. Reiβig in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Z. Rappoport, Ed.), S. 375, J. Wiley & Sons, Chichester 1987. — ^{9b)} H.-U. Reiβig, *Top. Curr. Chem.* **144** (1988) 75.

- ¹⁰⁾ R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 537.
- ¹¹⁾ A. Wienand, H.-U. Reiβig, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1156; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1129.
- ¹²⁾ Zur Enoetherbildung aus Donor/Acceptor-substituierten Cyclopropanen siehe Lit.⁵⁾ sowie: ^{12a)} M. P. Doyle, D. van Leusen, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 5326. — ^{12b)} H.-U. Reiβig, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3943.
- ¹³⁾ In einer weiteren Umsetzung von **3** mit **5** wurde weniger von **22**, dafür aber zusätzlich (ca. 15%) ein **19** entsprechendes Regiosomeren der Cyclopentenderivate **21** nachgewiesen.
- ¹⁴⁾ I. Reichelt, H.-U. Reiβig, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3895; E. Kunkel, I. Reichelt, H.-U. Reiβig, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 512; H. Booth, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Bd. 5, S. 149, Pergamon Press, Oxford 1969.
- ¹⁵⁾ A. Wienand, H.-U. Reiβig, Manuskript in Vorbereitung.
- ¹⁶⁾ Übersichten: T. Hudlicky, T. M. Kutchan, S. M. Naqvi, *Org. React.* **33** (1985) 247; J. Salaün in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Z. Rappoport, Ed.), S. 809, John Wiley & Sons, Chichester 1987; Z. Goldschmidt, B. Crammer, *Chem. Soc. Rev.* **17** (1988) 229.
- ¹⁷⁾ Formale [3 + 2]-Cycloadditionen von Vinylcarben(oid)en: M. Frank-Neumann, P. Goeffroy, J. J. Lohmann, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 1775; M. Frank-Neumann, P. Goeffroy, *ibid.* **24** (1983) 1779; D. L. Boger, R. J. Wysocki, Jr., *J. Org. Chem.* **53** (1988) 3408; Übersicht zu Vinylcarben(oid)en: U. Misslitz, A. de Meijere in *Carbene(oxide), Carbine in Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Band E 19b (M. Regitz, Ed.) S. 664, Thieme-Verlag, Stuttgart 1989. — Formale [3 + 2]-Cycloadditionen von Arylcarben-Komplexen an Alkine zu Indenderivaten: K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **140** (1977) 177; R. Aumann, H. Heinen, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.* **123** (1990) 605.
- ¹⁸⁾ MNDO-Rechnungen von Prof. Dr. E.-U. Würthwein legen nahe, daß diese Bindung des Cyclopropan durch die Substituenten labilisiert wird [siehe C. Brückner, H.-U. Reiβig, *Chem. Ber.* **120** (1987) 617].
- ¹⁹⁾ Beispiele für (Übergangs)metall-katalysierte Vinylcyclopropan → Cyclopenten-Umlagerungen: Y. Morizawa, K. Oshima, H. Nozaki, *Isr. J. Chem.* **24** (1984) 149; *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 2871; Lit.^{12a)}; E. J. Corey, A. G. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5574.
- ²⁰⁾ Eine solche Zwischenstufe wurde bei Kupfer-induzierten Umlagerungen in Lit.^{12a)} postuliert.
- ²¹⁾ D. L. Boger, C. E. Brotherton, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6695, 6713.
- ²²⁾ Übersichten: L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **79** (1979) 41, 119 (1984) 1; K. Krohn, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **35** (1987) 606, 700.
- ²³⁾ M. Buchert, H.-U. Reiβig, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 2319, und unveröffentlichte Versuche.
- ²⁴⁾ A. Wienand, H.-U. Reiβig, H. Fischer, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1589.
- ²⁵⁾ R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **101** (1968) 954.
- ²⁶⁾ Synthese auf einem anderen Weg: C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **77** (1974) 345.

[362/90]