

# Zur Bildung von Vinylcyclopropan- und Cyclopentenderivaten aus alkenylsubstituierten Chromcarben-Komplexen: Konkurrenz von formalen [2 + 1]- und [3 + 2]-Cycloadditionen<sup>1)</sup>

Anette Wienand<sup>2)</sup> 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] Cycloadditions<sup>1)</sup>

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 cyclopentenones **24a/b**

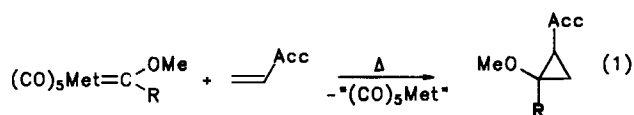
which are the result of a hitherto unprecedented formal [3 + 2] cycloaddition of the vinylcarbene complex to the olefin. However, there are strong arguments suggesting the corresponding vinylcyclopropanes as intermediates. The very smooth vinylcyclopropane → cyclopentene rearrangement probably occurs 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  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester zu Cyclopropanderivaten wurde von Fischer und Dötz 1970 erstmals beschrieben<sup>3)</sup>. Weitere eindrucksvolle Beispiele zur Verwendung von Carben-Komplexen in der organischen Synthese folgten bald<sup>4)</sup>.

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

## Synthese der Chromcarben-Komplexe

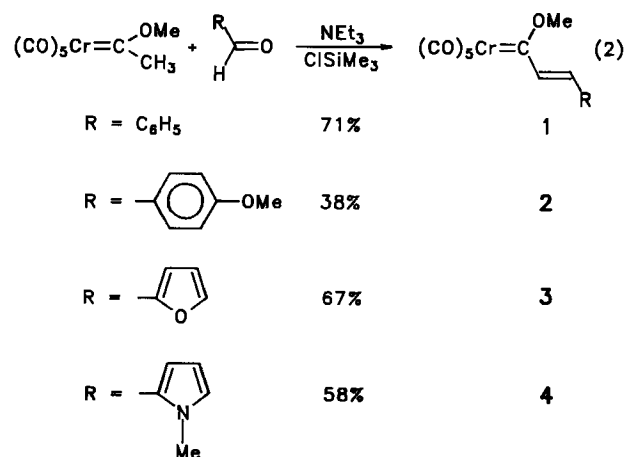
Die hier verwendeten alkenylsubstituierten Chromcarben-Komplexe **1–4** wurden in guten Ausbeuten nach der eleganten Methode von Aumann und Heinen<sup>10)</sup> dargestellt. Dabei wird der Methylcarben-Komplex entsprechend einer Aldolreaktion mit den (hetero)aromatischen Aldehyden ClSiMe<sub>3</sub>-unterstützt kondensiert (Gleichung 2).



Met = Cr, Mo, W    R = Aryl, Alkyl

Acc = CO<sub>2</sub>Me, CN, CONMe<sub>2</sub>, PO(OMe)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>Ph

Wir überprüfen kürzlich die Breite der in Gleichung (1) beschriebenen Cyclopropanierungsmethode und fanden, daß neben den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern auch andere elektronenarme Olefine erfolgreich eingesetzt werden können<sup>5)</sup>. Selbst ein weiterer Alkylsubstituent am Alken wird toleriert. Der Rest R am Carbenkohlenstoffatom kann eine Aryl- oder Heteroarylgruppe<sup>6)</sup>, aber auch ein Alkylsubstituent<sup>5,7,8)</sup> 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 Cyclopropan-derivate<sup>9)</sup>. Wir berichten hier über die Verwendung alkenyl-substituierter Chromcarben-Komplexe, bei denen neben der erwarteten Cyclopropanbildung<sup>5a)</sup> jetzt erstmals auch die

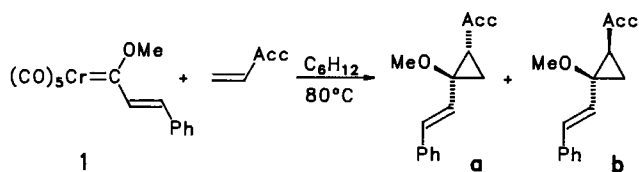


Das Verfahren ließ sich problemlos auf die neuen Komplexe **2** und **4** anwenden; die zu **1** und **3** analogen ethoxy-

substituierten Vertreter waren bereits auf diesem Weg synthetisiert worden<sup>10</sup>. Die alkenylsubstituierten Carben-Komplexe **1–4** fallen als schwarzrot glänzende Kristalle an, die nur mäßig luftempfindlich sind und bei  $-20^{\circ}\text{C}$  ohne Zersetzung gelagert werden können. Ihre CC-Doppelbindung ist immer *E*-konfiguriert ( $J = 15–16$  Hz).

### Cyclopropane aus Komplex **1** und verschiedenen Olefinen

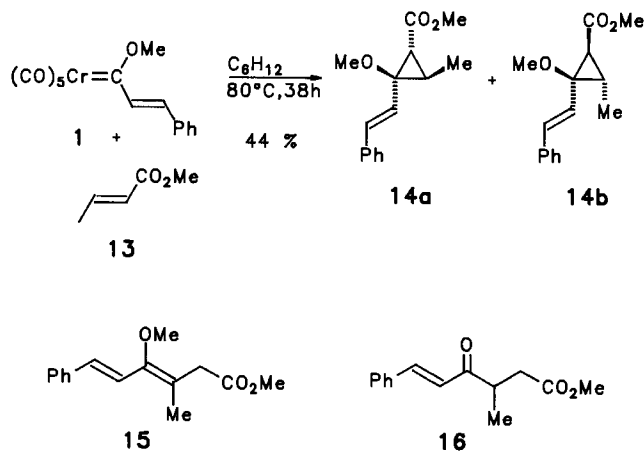
Der styrylsubstituierte Carben-Komplex **1** überträgt seinen Carbenliganden glatt auf verschiedene Acceptor-substituierte Olefine. Man erhält die erwarteten Vinylcyclopropane **6, 8, 10** und **12** in guten Ausbeuten, wenn äquimolare Mengen der Edukte bei  $80^{\circ}\text{C}$  umgesetzt werden. Das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



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

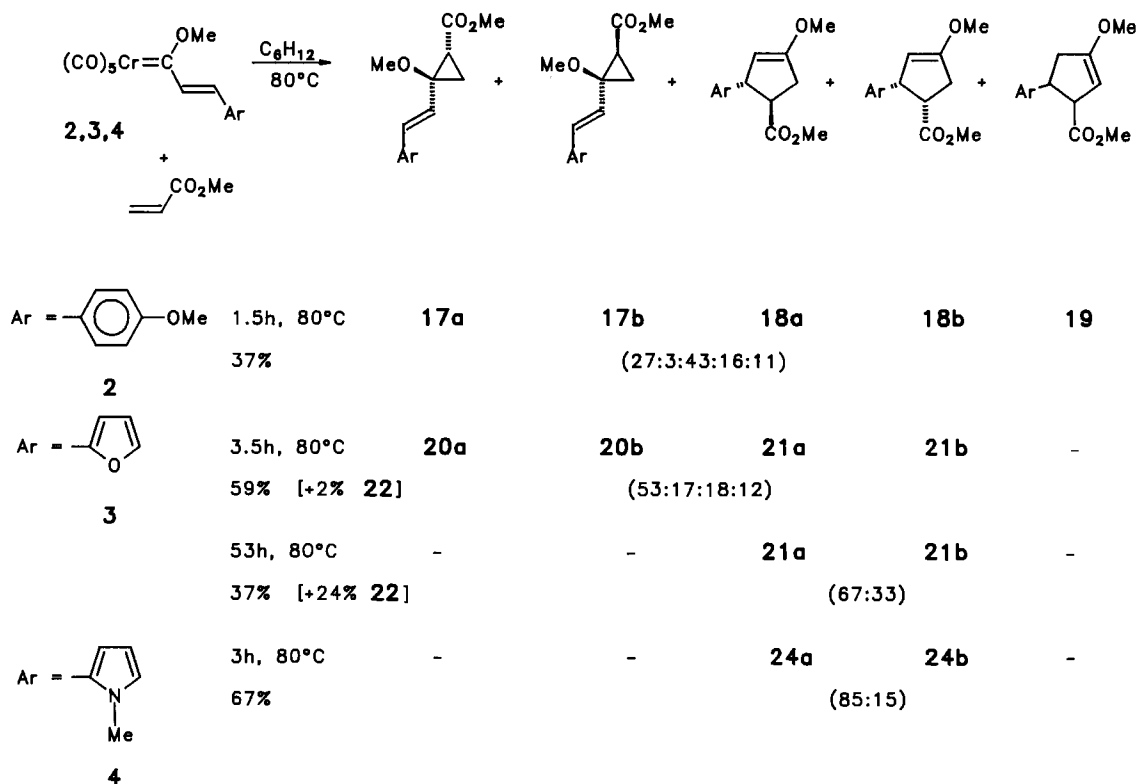
Die Umsetzungen werden am besten in Cyclohexan bei  $80^{\circ}\text{C}$  durchgeführt; 1,2-Dichlorethan und Acetonitril erge-

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 ( $<10\%$ )<sup>5</sup>, mit *E/Z*-Crotonsäurenitril sogar als Hauptprodukt<sup>11</sup>) gefunden.



Auch Crotonsäure-methylester (**13**) wird von **1** in das entsprechende Cyclopropan **14** mit vergleichbarer *cis/trans*-Selektivität übergeführt. Die Reaktion verläuft erwartungsgemäß<sup>5</sup>) deutlich langsamer. Hier lassen sich auch Spuren des Dienolethers **15** und des Enons **16** nachweisen. Ver-

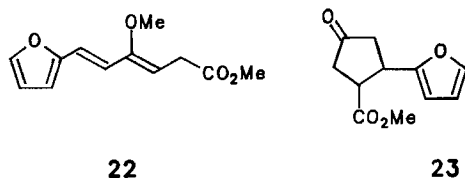
Schema 1



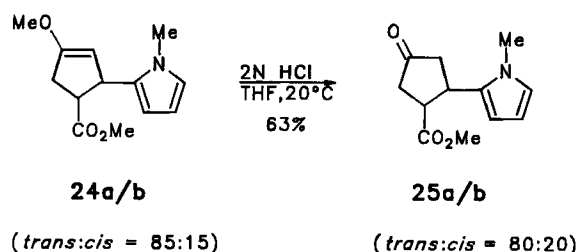
mutlich entsteht **15** durch (Lewis)Säure-Katalyse<sup>12)</sup> aus **14**, während **16** durch ringöffnende saure Hydrolyse von **14** oder aus **15** gebildet wird. Tatsächlich kann **14** mit konz. Salzsäure in hoher Ausbeute zum ungesättigten  $\gamma$ -Oxocarbonsäureester **16** geöffnet werden. 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**<sup>13)</sup>. Diese Verbindung dürfte durch (Lewis)Säure-Katalyse<sup>12)</sup> aus **20** entstanden sein. Beim Lagern werden die cyclischen Enoether **21** zum Cyclopentanonderivat **23** hydrolysiert.



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 Isomerenmisch enthält aber noch geringe Mengen (<10%) eines **19** entsprechenden Cyclopentenisomers. Hydrolyse der Enoether **24a/b** mit verdünnter Säure ergibt die Cyclopentanocarbonsäureester **25a/b**.



### Konfiguration und Konstitution der Cyclopropan- und Cyclopentenderivate

Die Struktur der erhaltenen Vinylcyclopropane wird durch die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten bestätigt. Die chemischen Verschiebungen der H- und C-Atome der Cyclopro-

panringe finden sich in den typischen Bereichen<sup>14)</sup>; 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 Cyclopropanderivaten wie der größere Unterschied der chemischen Verschiebungen der 3-H-Protonen in *cis*-Isomeren (**b**) verglichen mit dem in den *trans*-Cyclopropanen (**a**) beobachteten<sup>14)</sup>.

Auch die Konstitution der Cyclopentenderivate ergibt sich klar aus den spektroskopischen Daten. Signifikant sind die Enoetherprotonen 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 Unterschuß 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 <sup>13</sup>C-NMR-Daten (Tab. 5) sind mit der getroffenen stereochemischen Zuordnung im Einklang.

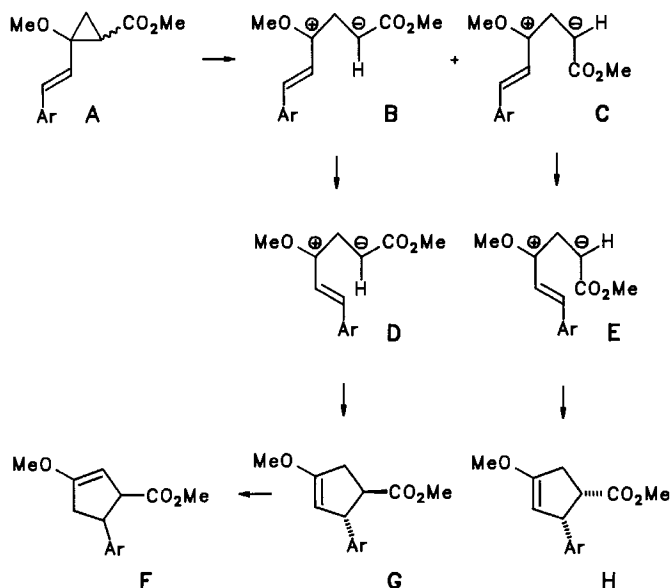
### Diskussion

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 [(CO)<sub>5</sub>Cr=CPhOMe] viel höhere Stereoselektivität des Carbentransfers<sup>5,15)</sup>. 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-Umlagerung<sup>16)</sup>) erfahren; 2) eine [3 + 2]-Cycloaddition des Vinylcarben(oids) führt direkt zum Cyclopentensystem.

Für [3 + 2]-Cycloadditionen von Vinylcarben(oiden) gibt es nur wenige, zudem mechanistisch nicht eindeutig geklärte Beispiele<sup>17)</sup>. 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 Cyclopenten bei Gruppen, die einen stärkeren Donoreffekt ausüben – kann als Argument für eine nachgeschaltete Vinylcyclopropan  $\rightarrow$  Cyclopenten-Umlagerung gewer-

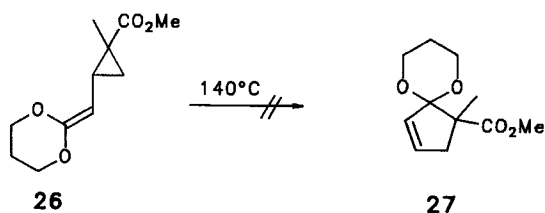
tet werden. Als Zwischenstufen bei dieser Umwandlung sind die Zwitter-Ionen **B/C** sehr wahrscheinlich, die durch eine Spaltung der durch Methoxy- und Estergruppe labilisierten<sup>18)</sup> Cyclopropanbindung von **A** gebildet werden. Die zusätzliche Stabilisierung des Allylkation-Teiles in **B/C** durch Gruppen Ar mit Donoreigenschaft erklärt den beobachteten Substituenteneffekt (Schema 2).

Schema 2



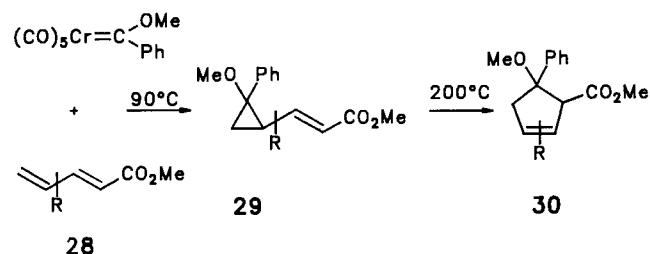
Die bevorzugte Bildung von *trans*-substituierten Cyclopentenderivaten **G** kann mit einer überwiegenden Cyclisierung von Zwitter-Ion **D** erklärt werden; im isomeren **E** stoßen sich Arylrest und Methoxycarbonylgruppe stärker ab. Ob die Stereochemie der Vinylcyclopropane einen Einfluß auf die der 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<sup>16,19)</sup>. Isomere vom Typ **F** (Verbindung **19**), die gelegentlich in geringer Menge nachgewiesen wurden, entstehen vermutlich durch eine Metall-katalysierte Doppelbindungsverschiebung.  $\eta^3$ -Allyl-Metall-Hydrid-Komplexe kämen als Zwischenstufen in Frage<sup>20)</sup>.

Die Ringerweiterung der hier wahrscheinlich durchlaufenen Vinylcyclopropane, die bereits bei 80°C (oder darunter) abläuft, sollte mit dem Cyclopropan-carbonsäureester



**26** verglichen werden, der eine Ketenacetal-Einheit enthält und bis 140°C nicht zu **27** umlagert<sup>21)</sup>.

Die vorgestellte formale [3 + 2]-Cycloaddition der alkenylsubstituierten Chromcarben-Komplexe an elektronenarme Alkene zu Cyclopentenderivaten ergänzt vorhandene Synthesemöglichkeiten für diese Carbocyclen<sup>22)</sup>. 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 sind<sup>23)</sup>.



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.<sup>24)</sup>. – 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 Hygrosyl-Säule (Nucleosil-100-5 $\mu$ , 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 Kugelrohrforns.

(Methoxymethylcarben)pentacarbonylchrom wurde nach Lit.<sup>25)</sup> dargestellt. Cyclohexan wurde von CaH<sub>2</sub> abdestilliert und über Molekularsieb aufbewahrt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Chromcarben-Komplexe **1–4** in Anlehnung an Lit.<sup>10)</sup>: Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom(0) wird unter Stickstoff in absol. Diethylether gelöst. Dazu gibt man die angegebene Menge Chlortrimethylsilan, Triethylamin und Aldehyd und rührt 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-phenylethenyl)carben]chrom(0) (**1**): 5.12 g (20.0 mmol) (CO)<sub>5</sub>Cr=C(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>, 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.<sup>26)</sup> 73–76°C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.92 (d, *J* = 15.0 Hz,

1H, CH=CH), 7.68–7.18 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.90 (d, *J* = 15.0 Hz, 1H, CH=CH), 4.80 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2940 cm<sup>-1</sup> (CH), 2050, 1980–1850 (C=O), 1590, 1565, 1490 (C=C).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>CrO<sub>6</sub> (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) (CO)<sub>5</sub>Cr=C(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>, 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. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 7.86, 7.02 (2 d, *J* = 15.2 Hz, je 1H, CH=CH), 7.55, 6.92 (2 d, *J* = 7.9 Hz, je 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.76 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.84 (s, 3H, Ar-OCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 331.0 (s, Cr=C), 224.3 (s, CO<sub>trans</sub>), 217.0 (s, CO<sub>cis</sub>), 162.3, 131.0, 126.6, 114.8 (s, d, s, d, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 137.8, 131.5 (2 d, CH=CH), 66.1, 55.5 (2 q, OCH<sub>3</sub>). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3020 cm<sup>-1</sup>, 2960 (CH), 2790 (OCH<sub>3</sub>), 2060, 1980–1890 (C=O), 1600, 1580, 1550, 1540 (C=C).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>CrO<sub>7</sub> (368.3) Ber. C 52.18 H 3.28 Gef. C 51.12 H 3.11

*Pentacarbonyl{[trans-2-(2-furyl)ethenyl]methoxycarben}chrom(0)* (**3**): 2.00 g (8.00 mmol) (CO)<sub>5</sub>Cr=C(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>, 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. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 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<sub>3</sub>). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup> (CH), 2780 (OCH<sub>3</sub>), 2050, 1980–1850 (C=O), 1590, 1535, 1495 (C=C).

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>CrO<sub>7</sub> (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) (CO)<sub>5</sub>Cr=C(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>, 6.07 g (60.0 mmol) Triethylamin, 4.89 g (45.0 mmol) Chlortrimethylsilan und 3.27 g (30.0 mmol) 1-Methyl-2-pyrrolylcarbaldehyd in

90 ml Diethylether liefern 2.95 g (58%) **4** als schwarzdunkelrot glänzende Kristalle vom Schmp. 98–99°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 7.60, 7.27 (2 d, *J* = 15.0 Hz, je 1H, CH=CH), 6.90, 6.87, 6.26 (d, dd, d, *J* ≈ 1, 3.5 Hz, je 1H, Pyrrol-5-H, -4-H, -3-H), 4.63 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.76 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 323.9 (s, Cr=C), 224.4 (s, CO<sub>trans</sub>), 217.5 (s, CO<sub>cis</sub>), 139.9, 125.0 (2 d, CH=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<sub>3</sub>, NCH<sub>3</sub>). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3000 cm<sup>-1</sup>, 2950, 2920, 2850 (CH), 2050, 2000–1750 (C=O), 1570, 1470 (C=C).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>CrNO<sub>6</sub> (341.2) Ber. C 49.28 H 3.25 N 4.10

Gef. C 49.59 H 3.25 N 4.00

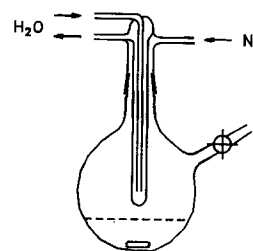


Abb. 1. Apparatur für die Reaktion der Chromcarben-Komplexe **1–4** mit Alkenen

*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<sub>2</sub> 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 [(CO)<sub>6</sub>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) $\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse C	H	N
<b>6</b>	3090,3060,3030,2960 (CH), 2840 (OCH <sub>3</sub> ),1730 (C=O), 1650,1600,1575,1495 (C=C)	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> (232.3)	Ber. 72.39 Gef. 72.11	6.94 7.07	
<b>8</b>	3080,3060,3030,3000,2940 (CH),2840 (OCH <sub>3</sub> ), 1710 (C=O), 1640,1600, 1575,1490 (C=C)	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> (245.3)	Ber. 73.44 Gef. 72.49	7.81 8.09	5.71 5.21 <sup>a)</sup>
<b>10</b>	3080,3040,3030,2940 (CH), 2960 (OCH <sub>3</sub> ), 2240 (C=N), 1650,1600,1575,1490 (C=C)	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO (199.3)	Ber. 78.36 Gef. 77.96	6.85 6.55	7.03 6.81
<b>12</b>	3060,3030,3000,2960 (CH), 2860,2840 (OCH <sub>3</sub> ), 1640, 1600, 1570,1490 (C=C), 1245 (P=O)	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> P (282.3)	Ber. 59.57 Gef. 59.46	6.78 6.88	
<b>14</b>	3060,3030,2950 (CH), 2840 (OCH <sub>3</sub> ), 1720 (C=O), 1640,1595,1575,1490 (C=C)	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> (246.3)	Ber. 73.15 Gef. 73.14	7.37 7.46	

a) Eine bessere Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Cyclopropane **6**, **8**, **10**, **12** und **14** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, δ-Werte, Multiplizität)

Ver- bindung	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (5 H) m	CH=CH (je 1 H) d      J [Hz]      d			OCH <sub>3</sub> (3 H) s	ABX-System von 1-H, 3-H (3 H) 1-H   3-H <sup>a)</sup> 3-H <sup>b)</sup> J <sub>cis</sub> J <sub>trans</sub> J <sub>gem</sub>						Sonstige Signale
<b>6 a</b>	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 <sub>2</sub> Me)
<b>6 b</b>	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 <sub>2</sub> Me)
<b>8 a</b>	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 <sub>2</sub> ) <sup>c)</sup>
<b>8 b</b>	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 <sub>2</sub> )
<b>10 a</b>	7.39-7.24	6.81	16.0	6.13	3.37	1.91	1.68	1.46	10.3	6.6	6.2	-
<b>10 b</b>	7.39-7.24	6.64	16.0	6.01	3.68	1.70	1.43	1.65	8.6	6.6	4.9	-
<b>12 a</b>	7.46-7.19	6.74	16.1	6.40	3.39				d)			3.74, 3.69 [2 d, J = 11.1 bzw. 10.9 Hz, je 3 H, P(OMe) <sub>2</sub> ]
<b>12 b</b>	7.46-7.19	6.65	15.9	5.94	3.42				d)			3.77, 3.76 [2 d, J = 11.1 bzw. 10.9 Hz, je 3 H, P(OMe) <sub>2</sub> ]
<b>14 a</b>	7.42-7.16	6.68	16.2	6.25	3.45				e)			3.68 (s, 3 H, CO <sub>2</sub> Me), 1.28 (d, J = 6.2 Hz, 3 H, CH <sub>3</sub> ) <sup>f)</sup>
<b>14 b</b>	7.42-7.16	6.73	15.9	6.02	3.29				g)			3.73 (s, 3 H, CO <sub>2</sub> Me), 1.12 (d, J = 6.5 Hz, 3 H, CH <sub>3</sub> )

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. <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Cyclopropane **6**, **8**, **10**, **12** und **14** (CDCl<sub>3</sub>, δ-Werte, Multiplizität)

Ver- bindung	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> s, 3 d	CH=CH d	d	C-2 s	OCH <sub>3</sub> q	C-1 d	C-3 t	Sonstige Signale
<b>6a</b>	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 <sub>2</sub> Me)
<b>6b</b>	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 <sub>2</sub> Me)
<b>8a</b>	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 <sub>2</sub> ]
<b>8b</b>	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 <sub>2</sub> ]
<b>10a</b>	137.5, 128.8-126.5	133.4	123.0	66.3	55.8	12.6	21.3	118.7 (s, CN)
<b>10b</b>	135.5, 128.8-126.5	132.7	124.7	66.7	57.2	12.3	21.0	118.5 (s, CN)
<b>12a</b>	136.7, 130.0, 128.6, 126.3	128.1	126.1	65.5	55.8	20.6 (187 Hz) <sup>a)</sup>	19.8	52.8, 52.4 [2 q, P(OMe) <sub>2</sub> ]
<b>12b</b>	136.2, 130.0, 127.8, 126.3	127.8	126.2	65.5	56.0	21.5 (181 Hz) <sup>a)</sup>	17.9	52.7, 52.3 [2 q, P(OMe) <sub>2</sub> ]
<b>14a</b>	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 <sub>2</sub> Me), 11.2 (q, CH <sub>3</sub> ) <sup>b)</sup>
<b>14b</b>	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 <sub>2</sub> Me), 13.1 (q, CH <sub>3</sub> )

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)<sub>6</sub>Cr], gibt die meist grünlichbraun gefärbte Reaktionsmischung auf eine mit Celite gefüllte Fritte und wäscht mit Ether nach. Das Filtrat wird eingengt und Reste von [(CO)<sub>6</sub>Cr] 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-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)cyclopropancarbon-säure-methylester (**6**) (a:b = 80:20).

**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, 4 h, 80°C. Kugelrohrdestillation bei 160°C/0.02 Torr liefert 0.166 g (45%) 2-Methoxy-2-(2-phenylethenyl)cyclopropancarbon-säure-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-dimethylester:** 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. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Cyclopentenderivate **18**, **21** und **24** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, δ-Werte, Multiplizität, Kopplungskonstanten in Hz)

Signale	<b>18a</b>	<b>18b</b>	<b>21a</b>	<b>21b</b>	<b>24a</b>	<b>24b</b>
(Hetero)	7.18 (2.0, 6.7)	7.09 (2.0, 6.7)	7.33 (0.8, 1.8)	7.29 (1.4 <sup>a</sup> )	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 <sup>a</sup> )	6.04 (0.5, 3.3) 5.93 (2.0, 3.3)	6.00-5.96 (m)
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (s)	3.79	3.22	3.72	3.45	3.71	3.28
OCH <sub>3</sub> (s)	3.67	3.76	3.65	3.67	3.65	3.66
XCH <sub>3</sub> (s)	3.69	3.68	-	-	3.60	3.59
3-H	4.48 (q)	4.51 (q) <sup>b</sup>	4.51 (q)	4.48 (m <sub>c</sub> )	4.49 (q)	4.47 (q) <sup>b</sup>
2-H	4.12 (dq)	4.17 (dt)	4.26 (dq)	4.28 (dt)	4.22 (m <sub>c</sub> )	4.32 (ddt)
1-H	2.93 (dt)	- <sup>c</sup>	3.18 (dt)	3.9-3.6 (m)	3.04 (ddd)	3.5-3.4 (m)
5-H <sub>c</sub> <sup>d</sup>		2.42 (ddd)	2.75 (dt)	2.41 (ddd)	2.78 (ddt)	2.47 (ddt)
5-H <sub>t</sub> <sup>e</sup>	2.79-2.68 (m)	3.08 (ddt)	2.75 (dt)	3.07 (ddt)	2.70 (ddt)	3.1-3.0 <sup>f</sup>
J <sub>3,5t</sub>	1.8	2.0	1.8	2.3	1.5	2.0
J <sub>3,5c</sub>	1.8	1.2	1.8	1.1	1.8	1.2
J <sub>3,2</sub>	1.8	2.0	1.8	2.3	1.8	2.0
J <sub>2,1</sub>	6.3	9.5	5.8	9.0	4.9	9.0
J <sub>1,5t</sub>	6.3	8.5	8.3	8.3	6.2	9.0
J <sub>1,5c</sub>	9.5	9.5	8.3	9.0	9.0	9.0
J <sub>5,5</sub>	- <sup>c</sup>	16.5	-	15.7	15.7	16.0
J <sub>2,5c</sub>	1.8	-	1.8	-	1.8	1.2
J <sub>2,5t</sub>	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<sub>c</sub> : cis zu 1-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. - e) 5-H<sub>t</sub> : trans zu 1-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. - f) Von Signal des Hauptisomer **24a** weitgehend verdeckt.

Tab. 5. <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Cyclopentenderivate **18**, **19**, **21** und **24** (CDCl<sub>3</sub>, δ-Werte, Multiplizität)

Verbindung	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> s, q	Arylrest s, 3 d	C-4 s	C-3 d	OCH <sub>3</sub> , Ar-OCH <sub>3</sub> (2) q NCH <sub>3</sub>	C-1, C-2 2 d	C-5 t
<b>18a</b>	175.4, 50.7	158.9, 130.6, 129.3, 114.3 <sup>a</sup>	158.3	96.9	55.4, 55.2	50.1, 46.5	35.2
<b>19</b>	<sup>b</sup> 51.5	160.4, 129.0, 129.5, 113.2 <sup>a</sup>	<sup>b</sup>	33.0 (t)	55.7, 55.3	49.8 <sup>b</sup>	96.5 (d)
<b>21a</b>	175.0, 52.1	159.4, 141.5, 110.1, 104.6	157.8	94.0	57.0	46.1, 44.6	34.9
<b>21b</b>	172.9, 51.6	161.2, 141.3, 110.2, 106.4	155.5	93.3	57.0	45.3, 43.8	33.0
<b>24a</b>	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
<b>24b</b>	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 Isomer identisch.

liefert ein rotes Öl, das man in Diethylether löst, mit ca. 1 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 (**a**:**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*-Butylmethylether liefert nach Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) 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. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 7.60–7.53, 7.42–7.38 (2 m, 2 H, 3 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.63, 6.83 (2 d,  $J$  = 16.1 Hz, je 1 H, 6-H, 5-H), 3.67 (s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 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,  $\text{CH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 201.6 (s, C-4), 172.6, 51.5 (s, q,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 143.0, 124.4 (2 d, C-6, C-5), 134.4, 130.4, 128.6, 128.2 (s, 3 d,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 41.3, 36.7 (d, t, C-3, C-2), 17.0 (q,  $\text{CH}_3$ ). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3100–2800  $\text{cm}^{-1}$  (CH), 1735 (breit,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 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 (Pentan/Essigsäure-ethylester, 1:1) gereinigt wird: 0.446 g (37%) **17**, **18**, **19** (Isomenverhältnis **17a**:**17b**:**18a**:**18b**:**19** = 27:3:43:16:11).

Durch präparative HPLC (Elution mit Pentan/*tert*-Butylmethylether, 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).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) von **17a**:  $\delta$  = 7.32, 6.85 (2 dd,  $J$  = 2.0, 6.7 Hz, je 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.64, 6.07 (2 d,  $J$  = 16.2 Hz, je 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 3.81 (s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.68, 3.38 (2 s, je 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 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,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.65, 6.32 (2 d,  $J$  = 16.0 Hz, je 1 H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 3.84 (s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.70, 3.40 (2 s, je 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 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).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) von **17a**:  $\delta$  = 171.1, 51.9 (s, q,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 159.1, 137.8, 128.1, 114.0 (2 s, 2 d,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 130.0, 127.5 (2 d,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 68.6 (s, C-2), 57.0, 55.3 (2 q,  $\text{OCH}_3$ ), 29.6 (d, C-1), 21.8 (t, C-3). — Die Signale für **17b** sind im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nicht sichtbar. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von **18a/b** sind in Tab. 4 und 5 zusammengestellt.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) von **19**:  $\delta$  = 7.62, 6.96 (2 d,  $J$  = 7 Hz, je 2 H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 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,  $\text{OCH}_3$ ), 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** (Isomenverhältnis: **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**.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 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,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.37 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 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,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.35 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 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.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) von **20a**:  $\delta$  = 170.9, 51.5 (s, q,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 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,  $\text{OCH}_3$ ), 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  $^1\text{H}$ - 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 [Isomenverhältnis: **21a**:**21b**:**22** = 40:20:40; das Gemisch enthält mindestens eine weitere Komponente (<10%), bei der es sich vermutlich um ein Stereo- oder Regioisomer von **22** handelt].

**6-(2-Furyl)-4-methoxy-3,5-hexadiencarbonsäure-methylester (22):**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 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,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ), 3.27 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 172.5, 51.5 (s, q,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 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,  $\text{OCH}_3$ ), 32.9 (t,  $\text{CH}_2$ ).

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  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten sind in Tab. 4 und 5 zusammengestellt. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3100  $\text{cm}^{-1}$  (=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-oxocyclopentan-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 ( $\text{H}_2\text{O}$ , *tert*-Butylmethylether) und Kugelrohrdestillation (150°C/0.02 Torr) liefern 0.150 g (63%) **25** als blaßgelbes Öl (**a**:**b** = 80:20).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 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,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{NCH}_3$ ), 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,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{NCH}_3$ ), 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). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , **25a**, Werte für **25b** in Klammern):  $\delta$  = 214.2 (215.0) (s, C-4), 174.0, 52.1 (51.5) (s, q,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 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,  $\text{NCH}_3$ ), 44.3 (41.2), 40.7 (38.5)



(2 t, C-3, C-5), 36.4 (36.5), 35.5 (33.5) (2 d, C-1, C-2). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3090 \text{ cm}^{-1}$  (=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 /  $(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ : 20540-69-6 / Benzaldehyd: 100-52-7 / Anisaldehyd: 123-11-5 / Furfural: 98-01-1 / 1-Methyl-2-pyrrolcarbaldehyd: 1192-58-1

<sup>1)</sup> Herrn Professor Siegfried Hünig zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>2)</sup> A. Wienand, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt, 1990.

<sup>3)</sup> E. O. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **103** (1970) 1273; K. H. Dötz, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1356.

<sup>4)</sup> 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. Reißig, *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. Hegeudus in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (U. Schubert, Ed.) S. 233, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht 1989.

<sup>5a)</sup> A. Wienand, H.-U. Reißig, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 2315. — <sup>5b)</sup> A. Wienand, H.-U. Reißig, *Organometallics* **9** (1990) 3133.

<sup>6)</sup> B. Hofmann, H.-U. Reißig, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>7)</sup> J. W. Herndon, S. U. Tumer, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 4771; *J. Org. Chem.* **56** (1991) 286.

<sup>8)</sup> Jüngst wurden auch alkyl-substituierte Molybdän-carben-Komplexe erfolgreich mit elektronenarmen Olefinen umgesetzt: D. F. Harvey, M. F. Brown, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 2529; vgl. auch Lit.<sup>3)</sup>

<sup>9a)</sup> H.-U. Reißig in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Z. Rappoport, Ed.), S. 375, J. Wiley & Sons, Chichester 1987. —

<sup>9b)</sup> H.-U. Reißig, *Top. Curr. Chem.* **144** (1988) 75.

<sup>10)</sup> R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **120** (1987) 537.

<sup>11)</sup> A. Wienand, H.-U. Reißig, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1156; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1129.

<sup>12)</sup> Zur Enoletherbildung aus Donor/Acceptor-substituierten Cyclopropanen siehe Lit.<sup>5)</sup> sowie: <sup>12a)</sup> M. P. Doyle, D. van Leusen, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 5326. — <sup>12b)</sup> H.-U. Reißig, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3943.

<sup>13)</sup> In einer weiteren Umsetzung von 3 mit 5 wurde weniger von 22, dafür aber zusätzlich (ca. 15%) ein 19 entsprechendes Regioisomer der Cyclopentenderivate 21 nachgewiesen.

<sup>14)</sup> I. Reichelt, H.-U. Reißig, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3895; E. Kunkel, I. Reichelt, H.-U. Reißig, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 512; H. Booth, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Bd. 5, S. 149, Pergamon Press, Oxford 1969.

<sup>15)</sup> A. Wienand, H.-U. Reißig, Manuskript in Vorbereitung.

<sup>16)</sup> 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.

<sup>17)</sup> 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(oide)*, *Carbene 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.

<sup>18)</sup> 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. Reißig, *Chem. Ber.* **120** (1987) 617].

<sup>19)</sup> 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.<sup>12a)</sup>; E. J. Corey, A. G. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5574.

<sup>20)</sup> Eine solche Zwischenstufe wurde bei Kupfer-induzierten Umlagerungen in Lit.<sup>12a)</sup> postuliert.

<sup>21)</sup> D. L. Boger, C. E. Brotherton, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6695, 6713.

<sup>22)</sup> Übersichten: L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **79** (1979) 41, 119 (1984) 1; K. Krohn, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **35** (1987) 606, 700.

<sup>23)</sup> M. Buchert, H.-U. Reißig, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 2319, und unveröffentlichte Versuche.

<sup>24)</sup> A. Wienand, H.-U. Reißig, H. Fischer, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1589.

<sup>25)</sup> R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **101** (1968) 954.

<sup>26)</sup> Synthese auf einem anderen Weg: C. P. Casey, W. R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.* **77** (1974) 345.

[362/90]