

# Vinylcyclopropan-Komplexe und Vinylcyclopropane aus Carben-Komplexen und 1,3-Dienen

Helmut Fischer\* und Josef Hofmann

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz,  
Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1

Eingegangen am 9. Oktober 1990

**Key Words:** Benzyldiene complexes / Vinylcyclopropane complexes / Vinylcyclopropanes / Cyclopropanation

## Vinylcyclopropane Complexes and Vinylcyclopropanes from Benzyldiene Complexes and 1,3-Dienes

Benzyldienepentacarbonyl complexes  $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)\text{H}]$  (**1**) [ $\text{M} = \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{H}$  (**a**),  $\text{OMe}$  (**b**);  $\text{M} = \text{Cr}$ ;  $\text{R} = \text{H}$  (**c**),  $\text{OMe}$  (**d**)], react with cyclopentadiene by stereospecific transfer of the benzyldiene ligand to one  $\text{C}=\text{C}$  bond of the diene and coordination of the resulting *endo*-6-aryl-bicyclo[3.1.0]hex-2-ene (**4**) to the metal. The  $(\text{CO})_5\text{M}$  fragment occupies the *exo*-position. Addition of bromide liberates **4** from the metal. The reaction of **1a** with 1,3-cyclohexadiene gives the corresponding (*endo*-7-phenylbicyclo[4.1.0]hept-2-ene)ungsten complex (**6**) and, after addition of  $\text{Br}^-$ , the free bicyclic compound. The sequential

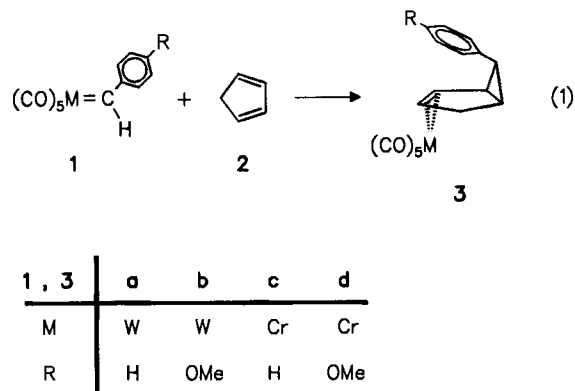
reaction of **1a** with 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene and  $\text{Br}^-$  affords the *endo*-6-phenyl-*exo*-4-methyl isomer of pentamethylphenylbicyclo[3.1.0]hex-2-ene **9** with more than 85% stereoselectivity. The benzyldiene transfer from **1a** to *cis*- and *trans*-pentadiene, isoprene, and 2-chloro-1,3-butadiene proceeds regiospecifically to the more electron-rich  $\text{C}=\text{C}$  bond to give (*E*)- and (*Z*)-phenylvinylcyclopropanes. The *E/Z* ratio ranges from 0.52 to 2.2. The structures of the complexes **3d** and **6** were established by X-ray analyses.

Elektrophile Carben-Komplexe erwiesen sich in den letzten Jahren als sehr nützliche Synthone für den Aufbau von Carbo- und Heterocyclen<sup>1)</sup>. So läßt sich z. B. der Carbenligand auf olefinische Doppelbindungen unter Bildung von Cyclopropanen übertragen<sup>2)</sup>. Die Reaktionen verlaufen stereoselektiv, bevorzugt entstehen im allgemeinen die thermodynamisch weniger stabilen *cis*-Cyclopropane. Die Untersuchungen beschränkten sich im wesentlichen auf die Cyclopropanierung von Monoolefinen<sup>2)</sup>. Während die Reaktionen von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carben-Komplexen mit konjugierten Dienen, die unter  $[4 + 2]$ -Cycloaddition des Diens an die  $\alpha,\beta$ -CC-Bindung ablaufen<sup>3)</sup>, detailliert studiert wurden, sind nur wenige Beispiele für die Cyclopropanierung von 1,3-Dienen mit isolierbaren Carben-Komplexen bekannt. Bisher wurde lediglich über thermische  $[2 + 1]$ -Cycloaddition von elektronenreichen 1,3-Dienen wie z. B. Danishefskys Dien mit  $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OMe})\text{R}]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}$ , Cyclohexenyl)<sup>4)</sup> und von Akzeptor-substituierten elektronenarmen 1,3-Dienen mit  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OMe})\text{R}]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{Me}$ )<sup>5)</sup> und über die photochemisch initiierte Cyclopropanierung von 1,3-Hexadien mit Pentacarbonyl(oxacyclopentyliden)chrom<sup>6)</sup> berichtet. Bei den thermischen Umsetzungen waren lange Reaktionszeiten und/oder erhöhte Temperaturen erforderlich. Wir berichten nun über die regio- und stereoselektiven, bereits unter sehr milden Bedingungen verlaufenden Cyclopropanierungen von nicht-aktivierten 1,3-Dienen mit Benzyldien-Komplexen.

### Reaktionen von Benzyldien-Komplexen mit cyclischen konjugierten Dienen

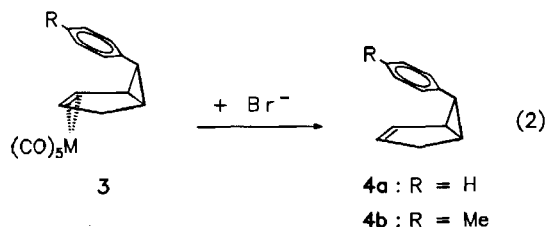
Die Benzyldien-Komplexe **1a–d** reagieren bereits bei  $-40^\circ\text{C}$  rasch mit Cyclopentadien (**2**) im Überschuß (20–40

Äquivalente), wobei sich die Farbe der Lösung von tiefrot nach gelborange verändert. Die Umsetzung verläuft bei den Komplexen **1a** und **1c** deutlich schneller als bei den *p*-MeO-substituierten Verbindungen **1b** und **1d**. In guten Ausbeuten läßt sich jeweils ein Pentacarbonyl(olefin)-Komplex (**3**) isolieren, in dem das durch Addition des Benzyldienliganden von **1** an eine der beiden Doppelbindungen von **2** entstehende Bicyclo[3.1.0]hex-2-en über die verbleibende  $\text{C}=\text{C}$ -Bindung an das Metall koordiniert ist (Gl. 1).



Die thermolabilen Verbindungen **1** müssen nicht in reiner Form eingesetzt werden. Es reicht vielmehr, **1** in Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  aus der ( $\alpha$ -Methoxybenzyl)metallat-Vorstufe  $\text{NEt}_4[(\text{CO})_5\text{M}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p)(\text{OMe})\text{H}]$  zu erzeugen und unmittelbar mit **2** umzusetzen.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch läßt sich nur ein Isomer von **3** nachweisen, die Stereoselektivität des Carbentransfers ist also größer als 98:2.

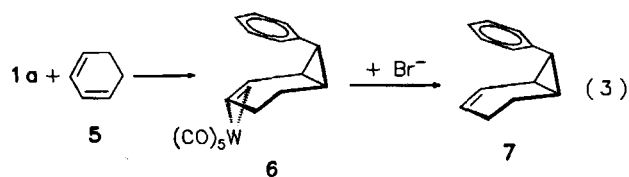
In kristalliner Form sind die Wolfram-Verbindungen **3a,b** luft- und raumtemperaturstabil. In Lösung wird der Bicyclus **4** innerhalb weniger Minuten (**3c,d**) bzw. einer Stunde (**3a,b**) abgespalten. Durch Versetzen der Lösungen von **3** mit  $\text{NEt}_4\text{Br}$  im Überschuß läßt sich die Abspaltung beschleunigen und die Reinigung von **4** vereinfachen (Gl. 2).



Die Struktur der Bicyclen **4** ist aus den Spektren ableitbar. **4a** und **4b** weisen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum Resonanzen für zwei nicht-äquivalente Protonen im olefinischen Bereich (**4a**:  $\delta = 5.15$  und  $5.76$ ; **4b**:  $5.15$  und  $5.72$ ) sowie fünf Signale (relative Intensität jeweils 1) im aliphatischen Bereich zwischen  $\delta = 1.92$  und  $2.53$  und im C-H-gekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum drei Resonanzen für aliphatische CH-Kohlenstoffe und ein Signal für eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe auf. Damit kann ein eventuell durch formale 1,4-Addition des Carbenliganden an **2** entstehender [2.1.1]-Bicyclus ausgeschlossen werden. Anzahl und Intensitätsverteilung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale stimmen hingegen mit dem für einen [3.1.0]-Bicyclus zu erwartenden Muster überein. Das Signal für den C(Aryl)H-Wasserstoff bei  $\delta = 2.25$  (**4a**) bzw.  $2.16$  (**4b**) spricht für die *endo*-Anordnung der Phenylgruppe. Bei einer *exo*-Stellung wäre die C(Aryl)H-Resonanz bei höherem Feld zu erwarten<sup>7)</sup>. Diese Folgerungen werden durch die Ergebnisse der an **3d** durchgeführten Röntgenstrukturanalyse bestätigt (siehe unten).

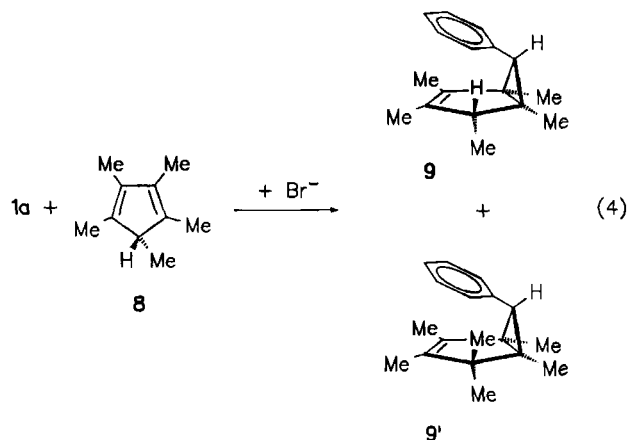
Aus den NMR-Spektren läßt sich die Stellung des Pentacarbonylmctall-Fragments in **3** (*exo* oder *endo*) nicht eindeutig festlegen. Von Eisen sind sowohl *exo*- als auch *endo*-Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-tetracarbonyl-Komplexe bekannt<sup>8)</sup>. Bei einem konzertierten Verlauf von Cyclopropanierung und Wanderung des  $(\text{CO})_5\text{M}$ -Fragments zur koordinierenden C=C-Bindung wäre eine *endo*-Anordnung zu erwarten. Allerdings ist dann mit starken sterischen Wechselwirkungen zwischen der  $(\text{CO})_5\text{M}$ - und der Ph-Gruppe zu rechnen. Wie Abb. 1 zeigt, steht die Pentacarbonylchromgruppe *exo*. Die Komplexe **3** dürften also über eine  $(\text{CO})_5\text{M}$ -Abspaltung und -Wiederanlagerung gebildet werden.

Ähnlich wie **2** reagiert auch 1,3-Cyclohexadien (**5**) mit **1a** unter stereoselektiver Cyclopropanierung zum entsprechenden  $\pi$ -7-Phenylbicyclo[4.1.0]hept-2-en-Komplex (**6**) (Gl. 3). Die Umsetzung verläuft langsamer als die von **1a** mit **2**, ist jedoch bei  $-20^\circ\text{C}$  nach einer Stunde quantitativ (bei einem



Molverhältnis **5**:**1a** = 7.5). Wie bei **3** läßt sich NMR-spektroskopisch nur ein Isomer von **6** nachweisen, dem wie bei **3a** die *endo*-Phenyl-*exo*-[( $\text{CO}$ )<sub>5</sub>W]-Struktur zukommt. Mit  $\text{NEt}_4\text{Br}$  läßt sich der intakte Bicyclus **7** von **6** ablösen (Gl. 3).

Die faciale Selektivität der Cycloaddition wurde anhand der Umsetzung von **1a** mit 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (**8**) überprüft. Die Reaktion verläuft wesentlich schneller als die von **1a** mit **2** (Reaktionszeit bei  $-70^\circ\text{C}$  und einem Molverhältnis **8**/**1a** von 2 nur wenige Minuten), der resultierende bicyclische Olefin-Komplex ist jedoch beträchtlich labiler als **3a**, so daß auf seine Isolierung verzichtet wurde. Zugabe von  $\text{Br}^-$  zur Reaktionslösung gibt **9/9'** (Gl. 4).

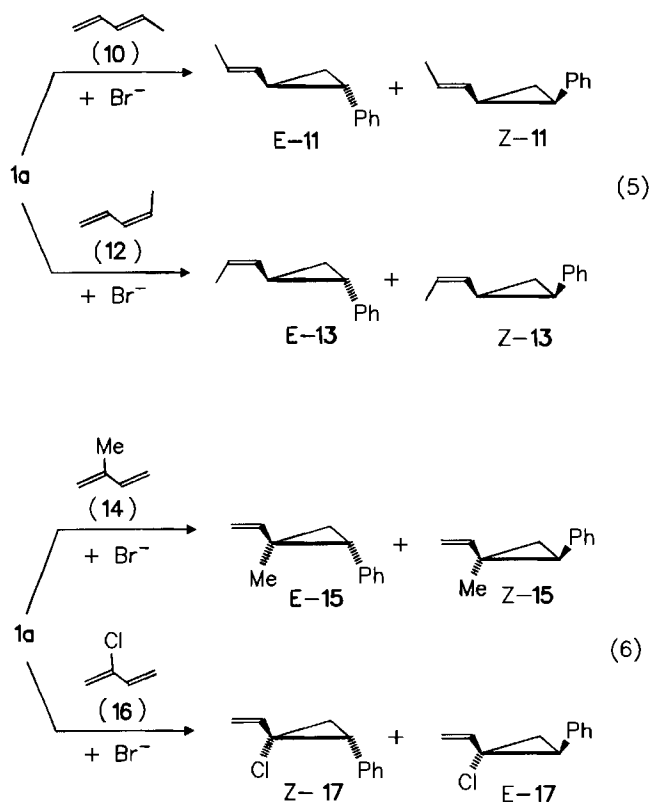


Die NMR-Spektren des Rohprodukts zeigen, daß überwiegend ein Isomer von **9** gebildet wird. Da sich die Signale zum Teil stark überlappen, läßt sich der Anteil dieses Isomers am Gemisch nicht genau bestimmen. Er beträgt jedoch mindestens 85%. Nach Chromatographie fällt es in reiner Form an. Das Hauptisomer weist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein Quartett der relativen Intensität 1 bei  $\delta = 1.97$  für das C(Me)H-Wasserstoffatom auf. Daraus folgt, daß dieser Wasserstoff *endo*-ständig angeordnet ist (Struktur **9**). Ein weiteres Quartett von nur geringer Intensität (bei  $\delta = 2.55$ ) im Spektrum des Rohprodukts dürfte auf das Isomer **9'** mit dem C(Me)H-Wasserstoff in *exo*-Position zurückzuführen sein. Nimmt man an, daß die Richtung der Annäherung des Diens an den Carbenliganden hauptsächlich durch sterische Faktoren bestimmt wird, dann ist mit einer bevorzugten Bildung des Isomers **9** zu rechnen – in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

#### Reaktionen von **1a** mit offenkettigen konjugierten Dienen

Der Komplex **1a** reagiert auch mit offenkettigen 1,3-Dienen wie *trans*- und *cis*-1,3-Pentadien (**10** bzw. **12**), Isopren (**14**) oder 2-Chlor-1,3-butadien (**16**) bereits bei  $-30^\circ\text{C}$  rasch, am langsamsten mit **16**. Nach Zugabe von  $\text{NEt}_4\text{Br}$  und Reinigung mittels Dünnschichtchromatographie werden die Vinylcyclopropane **11**, **13** und **15** als Isomerengemische erhalten, bei **17** gelingt die Auftrennung in die beiden Isomere (Gl. 5 und 6).

In allen Fällen erfolgt die Carbenübertragung regiospezifisch auf die elektronenreichere Doppelbindung des Diens.



Eine ähnliche Regioselektivität wurde auch bei der Addition des Carbenliganden von  $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) an Danishefskys Dien,  $\text{H}(\text{Me}_3\text{SiO})\text{C}=\text{CH}-(\text{Me}_3\text{OSi})\text{C}=\text{CH}_2$ , bzw. von Pentacarbonyl(cyclohexenylmethoxycarben)-chrom an  $\text{H}(\text{Me}_3\text{SiO})\text{C}=\text{CH}-(t\text{BuMe}_2\text{SiO})\text{C}=\text{CH}_2$ <sup>4</sup> und bei der Cyclopropanierung von Allenen mit **1a**<sup>9</sup> beobachtet. Die Reaktionen der Alkoxy-carben-Komplexe mit den Triorganylsiloxy-aktivierten 1,3-Dienen verlaufen jedoch wesentlich langsamer als diejenigen von **1** mit **10**, **12**, **14** und **16** und erfordern für eine vollständige Umsetzung sogar bei Raumtemperatur mehrere Tage. Der Austausch von OMe gegen H im Carben-Komplex verursacht also eine drastische Reaktivitätssteigerung.

Im Vergleich zur stereospezifischen Addition des Benzylidenliganden von **1a** an die konjugierten cyclischen Diene **2** und **5** ist die Stereoselektivität der Reaktion von **1a** mit **10**, **12**, **14** und **16** nur gering. Das <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmte *Z/E*-Isomerenverhältnis beträgt 1.3 (**11**), 1.9 (**13**), 0.45 (**15**) bzw. 1.3 (**17**). Die Zuordnung der Resonanzen der einzelnen Isomere und damit die Bestimmung der Isomerenverhältnisse ist mit Hilfe der Kopplungskonstanten und unter Berücksichtigung des Anisotropieeffekts des Phenylsubstituenten sowie unter Verwendung von Vergleichsdaten bekannter Phenyl-substituierter einfacher Cyclopropane<sup>10</sup> möglich.

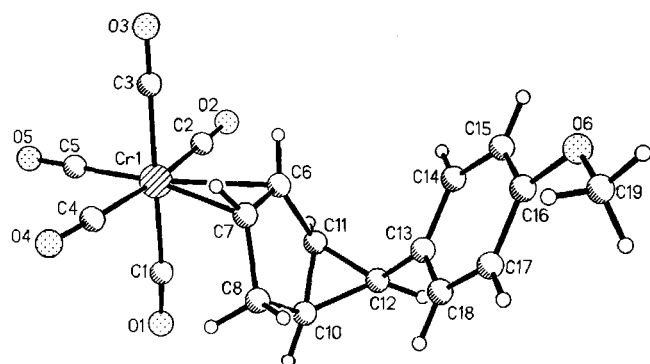
Bei den in 4-Position substituierten Butadienen **10** und **12** wird bevorzugt dasjenige Isomer gebildet, in dem die Phenyl- und die Vinylgruppe zueinander *cis*-ständig sind, bei den 2-substituierten **14** und **16** hingegen jeweils das entsprechende *trans*-Isomer. Überraschend ist die starke Abnahme der Stereoselektivität von >98:2 auf 1.9:1, die ein

„Öffnen“ des Substrat-Fünfrings (**2** → **12**) bewirkt. Offensichtlich wird die *cis*-Addition durch die räumliche Fixierung der beiden Doppelbindungen stark begünstigt. Der „zweiten“ Doppelbindung dürfte also eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung des zum *cis*-Produkt führenden Übergangszustands zukommen. Darauf deutet auch das niedrige *Z/E*-Verhältnis von 2.6 bei dem aus **1a** und Cyclopenten entstehenden Cyclopropan hin<sup>10</sup>. Bereits früher war für die Reaktion von Cyclopentadien mit Aryl(phenyl)diazomethanen und  $\text{ZnCl}_2$  vorgeschlagen worden, daß die Stereochemie im Hauptübergangszustand durch sekundäre Wechselwirkungen zwischen der elektronenreicheren Arylgruppe und dem Dien kontrolliert wird<sup>11</sup>. Vergleichbar den Reaktionen von Gl. (5) und (6) wird auch bei der Cyclopropanierung von Danishefskys Dien mit  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$  eine nur geringe Stereoselektivität gefunden<sup>14</sup>. Bei Raumtemperatur entstehen die beiden Stereoisomere im Verhältnis 1.4:1 (Die genauen Strukturen wurden nicht bestimmt!). Eine Mittelstellung zwischen **2** und **12** nimmt Styrol ein (*cis/trans*-Verhältnis des Cyclopropanes: 9.7<sup>10</sup>), hingegen >100 bei der Umsetzung mit  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}=\text{C}(\text{Ph})\text{H}]^+ \text{ }^{12}$ ). Eine ähnliche Verschiebung bei der Einführung eines Substituenten in 2-Stellung (**10/12** → **14** bzw. **16**) in Richtung „*trans*“-Addition (Ph und Vinyl im Cyclopropan *trans*) beobachtet man auch beim Wechsel von Styrol zu  $\alpha$ -Methoxystyrol<sup>13</sup>. Möglicherweise sind hierfür sterische Faktoren verantwortlich.

### Struktur der Komplexe **3d** und **6**

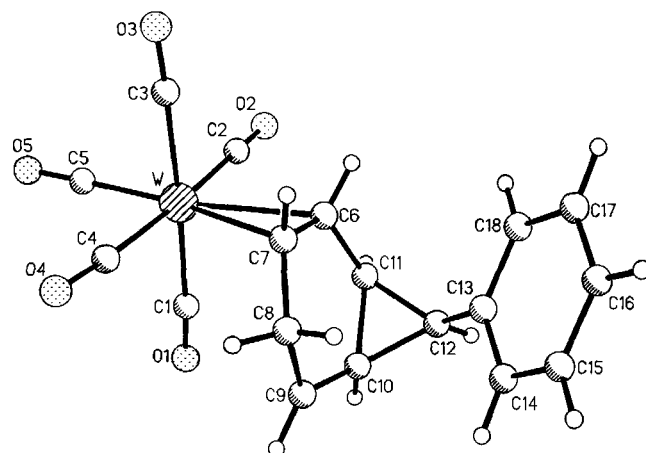
Die Ergebnisse der an **3d** (Abb. 1) und **6** (Abb. 2) durchgeführten Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen, daß das Pentacarbonylmethyl-Fragment in beiden Komplexen die *exo*-Position einnimmt und der Arylsubstituent *endo*-ständig ist. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Die C(6)=C(7)-Bindung liegt in (**3d**) bzw. nahezu in (**6**) der durch die Atome C(2), C(4), C(5) und M gebildeten Ebene [Torsionswinkel C(2)–M–C(6)–C(7) 179.8 (**3b**) bzw. 168.5° (**6**)], der Ring ist jeweils in Richtung C(1)–O(1) orientiert. Infolge dieser Anordnung sind alle Carbonylsubstituenten mit Ausnahme von C(3)–O(3) vom Bicyclus weggebogen. Der Cyclopentenring in **3d** ist nahezu planar, das C(10)-Atom ist nur leicht aus der C(11)/C(6)/C(7)/C(8)-Ebene heraus- und vom  $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Fragment weggebogen [Torsionswinkel C(8)–C(10)–C(11)–C(6) 2.8°]. In freiem Bicyclo[3.1.0]hex-2-en ist der Ring (aufgrund von mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen<sup>14</sup>) mit 6.2° geringfügig stärker gefaltet. Die Aufweitung bei **3d** dürfte auf den Einfluß der Phenylgruppe zurückzuführen sein.

Der Cyclohexenring in **6** ist erwartungsgemäß stärker verdreht als der Cyclopentenring in **3d**. Während bei **3d** die Atome C(11), C(6), C(7) und C(8) in einer Ebene liegen [Torsionswinkel 0.8(0.5)°], sind in **6** die beiden Ebenen C(11)/C(6)/C(7) und C(6)/C(7)/C(8) um 6.9(1.2)° gegeneinander verdreht. Entsprechend einer partiellen Umhybridisierung der Atome C(6) und C(7) von  $\text{sp}^2$  nach  $\text{sp}^3$  ist der Ring jeweils vom Pentacarbonylmethyl-Fragment weggebogen [Torsionswinkel M–C(6)–C(7)–C(8) 108.0° (**3d**), 115.2° (**6**)]. In beiden Komplexen ist der Arylsubstituent an

Abb. 1. Struktur von **3d** im KristallTab. 1. Ausgewählte Abstände [Å] in **3d** (M = Cr) und **6** (M = W) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stellen in Klammern); für die Atomnumerierung siehe Abb. 1 und 2

Abstand	<b>3d</b>	<b>6</b>
M–C(1)	1.908(4)	2.035(13)
M–C(2)	1.874(5)	2.044(9)
M–C(3)	1.937(5)	2.031(11)
M–C(4)	1.901(5)	2.008(9)
M–C(5)	1.849(6)	1.966(10)
M–C(6)	2.380(4)	2.500(8)
M–C(7)	2.405(4)	2.528(8)
C(6)–C(7)	1.363(6)	1.387(11)
C(7)–C(8)	1.530(6)	1.488(12)
C(8)–C(10)	1.517(7)	
C(8)–C(9)		1.531(15)
C(9)–C(10)		1.506(12)
C(10)–C(11)	1.508(6)	1.520(13)
C(6)–C(11)	1.497(6)	1.496(14)
C(10)–C(12)	1.487(7)	1.505(12)
C(11)–C(12)	1.498(7)	1.504(13)
C(12)–C(13)	1.515(7)	1.499(13)
C(16)–O(6)	1.371(6)	
O(6)–C(19)	1.410(7)	

C(12) *endo*-ständig und überlappt den Fünf- bzw. Sechsring, d. h. die beiden Vektoren C(10)–C(11) und C(14)–C(18) stehen annähernd parallel zueinander. Die C–C-Abstände und der Dreiring/Fünfring-Faltungswinkel in **3d** und im freien Bicyclo[3.1.0]hex-2-en stimmen weitgehend überein [Torsionswinkel C(8)–C(10)–C(11)–C(12) 113.3(4)° in **3d**, 113.5° im freien C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>]. Lediglich C(6)–C(7) ist in **3d** geringfügig aufgeweitet [von 1.338 auf 1.363(6) Å]. Entsprechendes gilt im Prinzip auch für die Strukturen von **7** in **6** und für freies Bicyclo[4.1.0]hept-2-en (2-Norcaren). Da jedoch zum einen die Werte von **6** relativ große Standardabweichungen aufweisen und zum anderen die über Gasphasenelektronenstreuung für 2-Norcaren bestimmten Abstände und Winkel Mittelwerte für zwei Konformere (70% Pseudo-Stuhl- und 30% Pseudo-Boot-Struktur<sup>15</sup>) darstellen, ist ein detaillierter Vergleich nicht möglich. Eine gute Übereinstimmung beobachtet man jedoch beim Vergleich von **6**, das in der Pseudo-Boot-Konformation vorliegt, mit den für die analoge Konformation von 2-Norcaren berechneten Werten<sup>16</sup>, nur C(6)–C(7) ist aufgrund der Komplexbildung aufgeweitet [1.387(11) Å in **6**, 1.335 Å in 2 Norcaren].

Abb. 2. Struktur von **6** im KristallTab. 2. Ausgewählte Winkel [°] in **3d** (M = Cr) und **6** (M = W) (Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern); für die Atomnumerierung siehe Abb. 1 und 2

Winkel	<b>3d</b>	<b>6</b>
C(5)–M–C(1)	88.0(2)	87.4(5)
C(5)–M–C(2)	86.5(2)	87.4(4)
C(5)–M–C(3)	92.7(7)	90.7(4)
C(5)–M–C(4)	86.6(2)	87.5(4)
C(1)–M–C(3)	179.3(2)	177.8(4)
C(2)–M–C(4)	173.1(2)	174.9(4)
C(1)–M–C(6)	91.2(2)	90.8(4)
C(1)–M–C(7)	90.9(2)	97.0(4)
C(5)–M–C(6)	161.5(2)	164.2(3)
C(5)–M–C(7)	165.4(2)	163.7(3)
C(6)–M–C(7)	33.1(1)	32.0(3)
M–C(6)–C(7)	74.5(2)	75.1(5)
M–C(6)–C(11)	111.3(3)	113.1(5)
M–C(7)–C(8)	112.5(3)	120.1(6)
C(6)–C(7)–C(8)	110.8(4)	122.6(9)
C(7)–C(8)–C(9)		114.1(7)
C(7)–C(8)–C(10)		
C(8)–C(9)–C(10)		115.7(7)
C(9)–C(10)–C(11)		119.0(9)
C(8)–C(10)–C(11)	108.4(4)	
C(10)–C(11)–C(6)	105.2(3)	117.3(7)
C(10)–C(11)–C(12)	59.3(3)	59.7(6)
C(11)–C(10)–C(12)	60.0(3)	59.6(6)
C(10)–C(12)–C(13)	124.1(4)	124.8(7)
C(11)–C(12)–C(13)	122.9(4)	123.9(9)

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Baden-Württemberg (Schwerpunkt „Metallzentrierte Substrattransformationen“) für die Förderung dieser Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub>-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na, CaH<sub>2</sub>) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Merck Nr. 60, 0.062–0.2 mm) mit Stickstoff gesättigt. — Präparative Dünnschichtchromatographie: PSC-Fertigplatten (Fa. Merck, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Schichtdicke 2 bis 5 mm), Ausbeuten beziehen sich auf isolierte, reine Substanzen und sind nicht optimiert. — Die Ausgangskomplexe **1a–d**<sup>10,17</sup> und 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien<sup>18</sup> wurden nach Literaturangaben, Cyclopentadien durch Cracken von Dicyclopenten

tadien hergestellt. Alle übrigen Verbindungen waren handelsübliche Produkte. — Bei den als Öle anfallenden Vinylcyclopropanen wurde wegen der geringen Substanzmengen auf Elementaranalysen verzichtet. — IR: Perkin-Elmer-Spektrometer 983. — NMR: Bruker HX 90, Jeol FX 90Q, Bruker AC 250 bzw. WM 250, Jeol FX 400. — Die NMR-Resonanzen sind, wenn nicht anders angegeben, auf den jeweiligen Lösungsmittelpeak bezogen, Numerierung der Atome von **3**, **4** und **9** entsprechend Abb. 1, von **6** und **7** entsprechend Abb. 2. — MS: Varian MAT 112 S, Finnigan MAT 312.

**Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Komplexe 3a–d und 6:** Wegen der Thermolabilität der Benzyliden-Komplexe **1a–d** ist es zweckmäßig, diese jeweils frisch herzustellen. Hierfür wird eine Lösung von 3.5 mmol  $\text{NEt}_4\{(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{H})(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}-p]\}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}; \text{R} = \text{H}, \text{OMe}$ ) in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei ca.  $-100^\circ\text{C}$  rasch unter starkem Rühren mit 1 ml  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  versetzt. Die gelbe Lösung färbt sich augenblicklich unter Bildung des jeweiligen Benzyliden-Komplexes **1a–d** tiefrot. Nach 1 min werden 25 ml auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühltes Pentan zugegeben, und die Lösung wird bei  $-80^\circ\text{C}$  über eine ca. 15 cm hohe Schicht Kieselgel filtriert. Anschließend wird noch mit 150 ml Pentan/Dichlormethan (1:1) eluiert. Diese Lösung kann unmittelbar für die nachfolgenden Umsetzungen verwendet werden, eine Isolierung von **1a–d** ist nicht nötig. Die tiefrote Lösung von **1a–d** wird bei  $-70^\circ\text{C}$  mit Cyclopentadien (**2**) bzw. 1,3-Cyclohexadien (**5**) versetzt (genaue Angaben siehe unten) und auf die Reaktionstemperatur erwärmt. Während der Umsetzung färbt sich die Lösung hellgelb. Anschließend werden das Lösungsmittel und das überschüssige Diolefin bei  $-30^\circ\text{C}$  im Hochvak. entfernt. Die Wolfram-Komplexe **3a, b** und **6** werden durch Säulenchromatographie, die Chrom-Verbindungen **3c, d** durch Umkristallisieren gereinigt.

**Pentacarbonyl $\{\eta^2-(endo-6-phenylbicyclo[3.1.0]hex-2-en)\}$ wolfram (**3a**):** 5.2 ml Cyclopentadien (63 mmol); Reaktionstemp.  $-40^\circ\text{C}$ , 15 min. Die Rohprodukte werden in 25 ml Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) gelöst und bei  $-30^\circ\text{C}$  zunächst mit Pentan, dann mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5:1) an Kieselgel chromatographiert. Man eluiert die orange Zone. Umkristallisation aus Pentan. Gelbes Pulver, Ausb. ca. 900 mg (70%, bez. auf **1a**), Schmp.  $81^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR (*n*-Hexan):  $\nu(\text{CO}) = 2082 \text{ cm}^{-1}$  w, 1964 s, 1950 vs. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-50^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.76$  (q, 6.8 Hz, 10-H), 2.44 (t, 7.8 Hz, 12-H), 2.59 (d, 17.6 Hz, *syn*-8-H), 2.73 (dt, 2.0/6.7 Hz, 11-H), 2.90 (dd, 17.6/5.9 Hz, *anti*-8-H), 3.97 (dd, 4.4/3.1 Hz, 7-H), 5.10 (d, 4.6 Hz, 6-H), 7.20 (m, 3H, Ph), 7.27 (m, 2H, Ph). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-45^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 20.5$  (C-10), 30.9 (C-8), 34.3 (C-11), 34.5 (C-12), 85.7 ( $J_{\text{W,C}} = 9 \text{ Hz}$ , C-7), 89.3 ( $J_{\text{W,C}} = 7 \text{ Hz}$ , C-6), 126.1, 128.1, 131.4, 134.1 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 197.0 [ $J_{\text{W,C}} = 128 \text{ Hz}$ , CO(*cis*)], 202.3 [CO(*trans*)].

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{W}$  (480.1) Ber. C 42.53 H 2.52 O 16.66 W 38.29  
Gef. C 42.43 H 2.57 O 16.62 W 38.43

**Pentacarbonyl $\{\eta^2-[endo-6-(4-methoxyphenyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en]\}$ wolfram (**3b**):** 10 ml Cyclopentadien (120 mmol); Reaktionstemp.  $-25^\circ\text{C}$ , 2 h. Die Rohprodukte werden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und bei  $-30^\circ\text{C}$  zunächst mit Pentan, dann mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) an Kieselgel chromatographiert. Die gelbe Zone enthält **3b**. Umkristallisation aus Pentan bei  $-35^\circ\text{C}$ . Gelbes Pulver, Ausb. ca. 520 mg (35%, bez. auf **1b**), Schmp.  $68^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR (*n*-Hexan):  $\nu(\text{CO}) = 2081 \text{ cm}^{-1}$  w, 1964 s, 1950 vs. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.77$  (q, 6.5 Hz, 10-H), 2.42 (t, 7.8 Hz, 10-H), 2.66 (d, 17.3 Hz, *syn*-8-H), 2.75 (dt, 2.1/6.1 Hz, 11-H), 2.93 (dd, 17.3/6.3 Hz, *anti*-8-H), 3.82 (s, OCH<sub>3</sub>), 4.06 (m, 7-H), 5.08 (d, 4.4 Hz, 6-H), 6.87 (d, 8.0 Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.17 (d, 8.0 Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-50^\circ\text{C}$ , bez. auf TMS):  $\delta = 20.6$  (C-10), 31.0 (C-8), 34.5 (C-11), 34.7 (C-10),

55.1 (C-9), 85.3 (C-7), 89.7 (C-6), 113.5, 124.6, 132.4, 157.6 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 196.9 [CO(*cis*)], 201.8 [CO(*trans*)]. — MS:  $[\text{M}]^+$  und  $[\text{4b}]^+$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{W}$  (510.2) Ber. C 42.39 H 2.77  
Gef. C 42.60 H 2.85  
Molmasse: 510 (MS,  $^{184}\text{W}$ )

**Pentacarbonyl $\{\eta^2-(endo-6-phenylbicyclo[3.1.0]hex-2-en)\}$ chrom (**3c**):** 6.3 ml Cyclopentadien (77 mmol); Reaktionstemp.  $-30^\circ\text{C}$ , 20 min. Die Reaktionsprodukte werden in Pentan gelöst, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  filtriert und, nach Entfernen des Solvens im Hochvak., zweimal bei  $-35^\circ\text{C}$  aus Pentan umkristallisiert. Gelbe Oktaeder, Ausb. ca. 760 mg (80%, bez. auf **1a**), Schmp.  $69^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR (*n*-Hexan):  $\nu(\text{CO}) = 2073 \text{ cm}^{-1}$  w, 1957 br. — Wegen geringer Mengen paramagnetischer Verunreinigungen konnten keine NMR-Spektren erhalten werden. — MS:  $[\text{M}^+]$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{CrO}_5$  (348.3) Ber. C 58.62 H 3.48  
Gef. C 58.59 H 3.55  
Molmasse 348 (MS)

**Pentacarbonyl $\{\eta^2-[endo-6-(4-methoxyphenyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en]\}$ chrom (**3d**):** 14 ml Cyclopentadien (170 mmol); Reaktionstemp.  $-10^\circ\text{C}$ , 4 h. Die Reaktionsprodukte werden zweimal bei  $-35^\circ\text{C}$  aus Pentan umkristallisiert. Gelbe Oktaeder, Ausb. ca. 670 mg (40%, bez. auf **1d**), Schmp.  $65^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR (*n*-Hexan):  $\nu(\text{CO}) = 2073 \text{ cm}^{-1}$  w, 1957 br. — Wegen paramagnetischer Verunreinigungen konnten keine NMR-Spektren erhalten werden. — MS:  $[\text{M}]^+$  und Peaks für  $[\text{M} - n(\text{CO})]^+$  ( $n = 2, 4, 5$ ) sowie  $[\text{4b}]^+$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{CrO}_6$  (378.3) Ber. C 57.15 H 3.73  
Gef. C 56.89 H 3.76  
Molmasse 378 (MS)

**Pentacarbonyl $\{\eta^2-(endo-7-phenylbicyclo[4.1.0]hept-2-en)\}$ wolfram (**6**):** 2.1 ml 1,3-Cyclohexadien (22 mmol); Reaktionstemp.  $-20^\circ\text{C}$ , 1 h. Die Rohprodukte werden in Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1) gelöst und bei  $-30^\circ\text{C}$  zunächst mit Pentan, dann mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5:1) an Kieselgel chromatographiert. Die braune Zone enthält **6**. Umkristallisieren bei  $-35^\circ\text{C}$  aus Pentan. Braune Nadeln, Ausb. ca. 60%, bez. auf **1a**, Schmp.  $90^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR (*n*-Hexan):  $\nu(\text{CO}) = 2079 \text{ cm}^{-1}$  w, 1958 s, 1945 vs. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-30^\circ\text{C}$ , bez. auf TMS, Zuordnung der Signale aufgrund von Doppelresonanzexperimenten):  $\delta = 1.16$  (dt, 17.6/9.0 Hz, *syn*-9-H), 1.59 (dt, 4.6/8.5 Hz, 10-H), 1.90 (m, *anti*-9-H), 2.00 (dd, 15.0/8.1 Hz, *syn*-8-H), 2.06 (m, *anti*-8-H), 2.19 (dt, 2.9/8.3 Hz, 11-H), 2.46 (t, 8.6 Hz, 12-H), 4.60 (d, 8.6 Hz, 7-H), 5.66 (dd, 8.6/2.1 Hz, 6-H), 7.3 (m, Ph). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-27^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 14.8$  (C-10), 16.4 (C-9), 18.7 (C-8), 21.7 (C-11), 31.9 (C-12), 84.2 (C-7), 90.2 (C-6), 126.4, 128.4, 129.6, 136.6 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 196.8 [ $J_{\text{W,C}} = 128 \text{ Hz}$ , CO(*cis*)], 201.2 [CO(*trans*)]. — MS:  $[\text{M}]^+$  und Peaks für  $[\text{M} - n(\text{CO})]^+$  ( $n = 2, 3, 4, 5$ ) und  $[\text{7}]^+$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{W}$  (494.2) Ber. C 43.73 H 2.86  
Gef. C 43.91 H 2.88  
Molmasse 494 (MS,  $^{184}\text{W}$ )

**Allgemeine Vorschrift für die Abspaltung der Bicyclen aus 3 und 6:** Eine Lösung von **3** bzw. **6** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei Raumtemp. mit einem 10- bis 100-fach molaren Überschuß an  $[\text{NEt}_4]\text{Br}$  versetzt und 24 h gerührt. Das Solvens wird im Hochvak. entfernt und der Rückstand mehrmals mit  $\text{Et}_2\text{O}$  unter Verwendung eines Ultraschallbads extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über  $\text{MgSO}_4$  oder Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **4** bzw. **7** als farblose Öle.

**endo-6-Phenylbicyclo[3.1.0]hex-2-en (**4a**):** Ausb. 95 mg (75%, bez. auf **3a**). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , Zuordnung mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten):  $\delta = 2.01$  (m, 10-H), 2.03 (m, *syn*-8-H), 2.25 (t, 8.0 Hz, 12-H), 2.38 (m, 11-H), 2.53 (dd, 18.3/7.6 Hz, *anti*-8-H), 5.15 (dd, 4.9/0.9 Hz, 7-H), 5.76 (ddd, 5.8/4.3/2.1 Hz, 6-H), 7.2

(m, Ph). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 22.2 (C-11), 27.5 (C-12), 29.6 (C-10), 33.0 (C-8), 126.2 und 130.5 (C-6, -7), 128.1, 131.0, 132.1, 137.1 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$  (156.2) Molmasse 156 (MS)

*endo*-6-(4-Methoxyphenyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**4b**): Ausb. 90 mg (80%, bez. auf **3b**). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 1.92 (m, 10-H), 1.99 (m, *syn*-8-H), 2.16 (t, 7.9 Hz, 12-H), 2.32 (m, 11-H), 2.49 (ddt, 18.3/7.4/1.8 Hz, *anti*-8-H), 3.75 (s, Me), 5.15 (dd, 4.3/0.6 Hz, 7-H), 5.72 (ddd, 5.5/4.3/2.1 Hz, 6-H), 6.9 (m, Ph). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , bez. auf TMS, H-gekoppelt):  $\delta$  = 21.7 (dd, 170/4 Hz, C-11), 26.1 (d, 158 Hz, C-12), 29.6 (ddd, 170/12/9 Hz, C-10), 32.3 (t, 119 Hz, C-8), 55.2 (q, 143 Hz,  $\text{OCH}_3$ ), 130.1 (ddd, 163/12/6 Hz, C-6, -7), 113.3 (dd, 165/5 Hz, *m*-C), 128.4 (t, 7 Hz, *i*-C), 132.4 (dd, 160/8 Hz, *o*-C), 157.8 (s, *p*-C).

*endo*-7-Phenylbicyclo[4.1.0]hept-2-en (**7**): Ausb. 80 mg (87%, bez. auf **6**). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemp.):  $\delta$  = 0.60 (m, *syn*-9-H), 1.55–1.71 (m, 4H), 1.94 (dd, 8.9/2.3 Hz, 11-H), 2.30 (t, 8.9 Hz, 12-H), 5.36 (ddd, 9.9/6.0/2.5 Hz, 7-H), 6.08 (dd, 9.9/2.2 Hz, 6-H), 7.2 (m, Ph). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.3 (C-10), 17.4 (C-9), 17.9 (C-8), 22.1 (C-11), 28.8 (C-12), 125.0 (C-7), 125.8 (C-6), 126.2, 127.8, 130.3, 138.5 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}$  (170.3) Molmasse 170 (MS)

1,2,3,4,5-Pentamethyl-*endo*-6-phenylbicyclo[3.1.0]hex-2-en (**9/9'**): Eine Lösung von **1a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (durch Umsetzung von 3.6 mmol ( $\text{NEt}_4[(\text{CO})_2\text{WC}(\text{H})(\text{OMe})\text{Ph}]$  in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 1 ml  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  frisch bereitet) wird bei  $-70^\circ\text{C}$  mit 0.56 ml Pentamethylcyclopentadien (**8**) (3.5 mmol) versetzt. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemp. färbt sich die Lösung braun. Das Solvens wird im Hochvak. entfernt und der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach Versetzen mit 8.5 g  $\text{NEt}_4\text{Br}$  (40 mmol) wird 12 h gerührt, das Solvens entfernt und der Rückstand mit Ether extrahiert. Mittels Dünnschichtchromatographie [Laufmittel Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10:2)] werden die Produkte aufgetrennt. Die Zone mit einem  $R_f$ -Wert von 0.8 enthält **9/9'**. Farbloses Öl. Ausb. 300 mg (ca. 45%, bez. auf **1a**). — Die angegebenen NMR-Daten beziehen sich auf das mit einem Anteil von >85% gebildete Isomer **9**.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemp.):  $\delta$  = 0.98 (d, 7.3 Hz, 8- $\text{CH}_3$ ), 1.10 (s, 10- $\text{CH}_3$ ), 1.28 (s, 11- $\text{CH}_3$ ), 1.30 (s, 7- $\text{CH}_3$ ), 1.65 (s, 6- $\text{CH}_3$ ), 1.70 (s, 12-H), 1.97 (q, 7.3 Hz, 8-H), 7.1 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). — MS:  $[\text{M}^+]$  und  $[\text{M} - n(\text{CH}_3)]^+$  ( $n = 1-4$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}$  (226.4) Molmasse 226 (MS)

Reaktionen von **1a** mit offenkettigen konjugierten Dienen: Eine Lösung von **1a** (Darstellung siehe oben) wird bei  $-70^\circ\text{C}$  mit dem jeweiligen Dien im Überschuß versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemp. färbt sich die tiefrote Lösung hellrot bis gelb. Das Solvens wird im Hochvak. entfernt. Der Rückstand wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, die Lösung mit einem ca. 10-fachen Überschuß (bezogen auf **1a**) von  $\text{NEt}_4\text{Br}$  versetzt und einige Stunden gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die Reinigung erfolgt über präparative Dünnschichtchromatographie mit Pentan.

(*E*)- und (*Z*)-1-Phenyl-2-[(*E*)-propenyl]cyclopropan (**11**): 1.2 ml *trans*-1,3-Pentadien (**10**) (12 mmol), Reaktionstemp.  $-30^\circ\text{C}$ , 10 min. Die Zone mit  $R_f$  = 0.60 enthält *E*- und *Z*-**11**. Ausb. ca. 340 mg (80%, bez. auf **1a**). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemp.): *Z*-**11**:  $\delta$  = 0.92 (dt, 5.1/6.1 Hz, 3-H), 1.17 (dt, 5.1/8.5 Hz, 3-H), 1.52 (dd, 6.5/1.7 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.80 (dt, 6.4/8.6 Hz, 2-H), 2.24 (dt, 5.1/6.1 Hz, 1-H), 4.78 (ddq, 15.2/6.5/1.7 Hz, =CH), 5.54 [dq, 15.2/6.6 Hz,  $\text{C}(\text{Me})\text{H}$ ], 7.1 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). *E*-**11**:  $\delta$  = 1.1 (m, 3-H), 1.60 (dt, 8.6/6.4 Hz, 2-H), 1.66 (dd, 6.4/1.6 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.77 (dt, 8.6/6.4 Hz, 1-H), 5.15 (ddq, 15.1/8.1/1.6 Hz, =CH), 5.52 [dp, 15.1/6.5 Hz,  $\text{C}(\text{Me})\text{H}$ ], 7.1 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemp.): 12 Signale zwischen 123.6 und 142.7 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$  und C=C von *E*- und *Z*-**11**) sowie *cis*-**11**:  $\delta$  = 11.5

( $\text{CH}_3$ ), 17.9 (C-3), 22.0 (C-2), 22.8 (C-1); *E*-**11**:  $\delta$  = 16.5 ( $\text{CH}_3$ ), 17.8 (C-3), 24.7 (C-2), 26.4 (C-1).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$  (158.2) Molmasse 158 (MS)

(*E*)- und (*Z*)-1-Phenyl-2-[(*Z*)-propenyl]cyclopropan (**13**): 1 ml *cis*-1,3-Pentadien (**12**) (10 mmol), Reaktionstemp.  $30^\circ\text{C}$ , 10 min. Die Zone mit  $R_f$  = 0.52 enthält **13** als *E*/*Z*-Isomerengemisch. Ausb. ca. 250 mg (60%, bez. auf **1a**). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemp.): *Z*-**13**:  $\delta$  = 0.93 (m, *Z*-3-H), 1.26 (dt, 5.2/8.6 Hz, *E*-3-H), 1.72 (dd, 6.7/1.8 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.97 (dq, 5.8/8.8 Hz, 2-H), 2.32 (dt, 6.7/8.4 Hz, 1-H), 4.68 (ddq, 12.0/9.5/1.8 Hz, =CH), 5.36 [ddq, 10.7/6.7/1.0 Hz,  $\text{C}(\text{Me})\text{H}$ ], 7.06–7.30 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). *E*-**13**:  $\delta$  = 0.99 und 1.22 (m,  $\text{CH}_2$ ), 1.72 (dd, 6.7/1.8 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.84 (m, 1- und 2-H), 4.95 (ddq, 10.7/9.1/1.8 Hz, =CH), 5.40 [dq, 10.1/6.7 Hz,  $\text{C}(\text{Me})\text{H}$ ], 7.0–7.3 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemp.): 12 Signale zwischen 123.2 und 142.6 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$  und C=C von *E*- und *Z*-**13**) sowie *Z*-**13**: 12.3 ( $\text{CH}_3$ ), 16.9 (C-3), 17.2 (C-2), 23.0 (C-1); *E*-**13**: 13.0 ( $\text{CH}_3$ ), 13.1 (C-3), 22.0 (C-2), 25.1 (C-1).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$  (158.2) Molmasse 158 (MS)

(*E*)- und (*Z*)-1-Methyl-2-phenyl-1-vinylcyclopropan (**15**): 0.72 ml Isopren (7 mmol),  $-30^\circ\text{C}$ , 15 min. Die Zone mit  $R_f$  = 0.66 enthält *E*- und *Z*-**15**. Ausb. ca. 280 mg (65%, bez. auf **1a**). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemp.): *Z*-**15**:  $\delta$  = 1.06 (m, 3-H), 1.20 (dd, 6.1/5.5 Hz, 3-H), 1.33 (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.16 (m, 1-H), 4.85 [dd, 10.4/1.9 Hz, =CH(*E*)], 4.99 (dd, 17.1/1.9 Hz, =CH(*Z*)), 5.20 (dd, 17.1/10.4 Hz, =CH), 7.2 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); *E*-**15**:  $\delta$  = 0.87 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.08 (m, 3-H), 2.14 (m, 1-H), 4.93 [dd, 10.4/1.3 Hz, =CH(*E*)], 5.00 [dd, 17.1/1.3 Hz, =CH(*Z*)], 5.61 (dd, 17.1/10.4 Hz, =CH), 7.2 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemp.): *Z*-**15**:  $\delta$  = 19.1 ( $\text{CH}_3$ ), 19.9 (C-3), 25.1 (C-1), 31.2 (C-2), 111.9 (=CH<sub>2</sub>), 139.1 (=CH), 125.8, 127.9, 129.1, 141.9 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ). *E*-**15**:  $\delta$  = 16.4 ( $\text{CH}_3$ ), 22.9 (C-3), 25.6 (C-1), 32.3 (C-2), 109.7 (=CH<sub>2</sub>), 138.8 (=CH), 125.9, 128.0, 129.1, 146.6 ( $\text{C}_{\text{Ph}}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$  (158.2) Molmasse 158 (MS)

(*E*)-1-Chlor-2-phenyl-1-vinylcyclopropan (*E*-**17**) und (*Z*)-1-Chlor-2-phenyl-1-vinylcyclopropan (*Z*-**17**): 17 g 2-Chlor-1,3-butadien (190 mmol), Reaktionstemp.  $-20^\circ\text{C}$ , 1 h. Die Zone mit  $R_f$  = 0.43 enthält *Z*-**17**, diejenige mit  $R_f$  = 0.58 *E*-**17**. Ausb. 160 mg (32%) *E*-**17** und 120 mg (25%) *Z*-**17**, jeweils bez. auf **1a**. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemp.): *E*-**17**:  $\delta$  = 1.64 (dd, 7.6/6.7 Hz, 3-H), 1.79 (dd, 9.8/6.7 Hz, 3-H), 2.91 (dd, 9.8/7.6 Hz, 1-H), 5.06 [dd, 10.8/1.8 Hz, =CH(*E*)], 5.27 (dd, 16.5/10.1 Hz, =CH), 5.43 [dd, 16.5/1.8 Hz, =CH(*Z*)], 7.3 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). *Z*-**17**:  $\delta$  = 1.62 (dd, 9.8/6.7 Hz, 3-H), 1.73 (dd, 7.9/6.4 Hz, 3-H), 2.45 (dd, 9.8/7.9 Hz, 1-H), 5.15 [d, 10.4 Hz, =CH(*E*)], 5.40 [d, 16.5 Hz, =CH(*Z*)], 5.79 (dd, 16.5/10.4 Hz, =CH), 7.3 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemp.): *E*-**17**:  $\delta$  = 21.8 (C-3), 34.6 (C-1), 47.3 (C-2), 115.9 (=CH<sub>2</sub>), 126.2, 126.9, 128.3, 128.8, 136.0 ( $\text{C}_6\text{H}_5$  und =CH). *Z*-**17**:  $\delta$  = 21.5 (C-3), 32.3 (C-1), 48.8 (C-2), 113.6 (=CH<sub>2</sub>), 126.9, 128.0, 129.2, 136.1, 140.4 ( $\text{C}_6\text{H}_5$  und =CH).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}$  (178.5) Molmasse *E*-**17**: 178 (MS,  $^{35}\text{Cl}$ ), *Z*-**17**: 178 (MS,  $^{35}\text{Cl}$ )

Röntgenstrukturanalysen von **3d** und **6**: Ein Einkristall von **3d** bzw. **6** (jeweils aus Pentan erhalten) wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Die Ermittlung der Elementarzelle und die Datensammlung erfolgten mit einem Syntex-P3-Diffraktometer (Graphitmonochromator, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  = 0.71069 Å). Tab. 3 enthält die Kristalldaten und Angaben zur Strukturanalyse. Die Koordinaten der Nicht-H-Atome sind in Tab. 4 und 5 zusammengestellt. Vollständige Listen der Atomkoordinaten und thermischen Parameter wurden hinterlegt<sup>19)</sup>. Die Struktur von **3d** wurde mit direkten Methoden unter Verwendung des Programmpakets SHELXTL gelöst und verfeinert. Mit Ausnahme von H19a–c wurden alle Wasserstoffatome lokalisiert und als „Rigid

Tab. 3. Kristallstrukturdaten für **3d** und **6**

	<b>3d</b>	<b>6</b>
Formel	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> CrO <sub>6</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> W
M <sub>r</sub>	378.3	494.2
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.3x0.4x0.3	0.1x0.2x0.1
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Pcab	P2 <sub>1</sub> /c
a [Å]	12.629(3)	12.812(8)
b [Å]	10.627(2)	13.518(5)
c [Å]	26.161(4)	10.407(4)
β [°]	90	111.40(4)
V [Å <sup>3</sup> ]	3511	1678
Z	8	4
D <sub>ber</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.43	1.96
μ(Mo-Kα) [cm <sup>-1</sup> ]	6.6	70.5
F(000) [e]	1552	944
T [°C]	-54	-47
Scan	Omega	Wykoff
Scanbreite [°]	4.0 ≤ θ ≤ 52.0	4.0 ≤ θ ≤ 52.0
Geschwindigkeit	1.5 - 29.3 °/min	2.0 - 29.3 °/min
Reflexe gem.	3893	3049
Reflexe mit I > xσ	2432 (x = 3)	3049 (x = 0)
LS-Parameter	226	217
R	0.0554	0.0536
R <sub>w</sub>	0.0554	0.0525

Tab. 4. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter für **3d**;  $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$ , wobei  $U_i$  die Eigenwerte der  $U_{ij}$ -Matrix sind

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Cr(1)	0.6139(1)	0.2943(1)	0.1031(1)	0.035(1)
C(1)	0.6041(4)	0.2108(5)	0.0387(2)	0.043(2)
O(1)	0.6059(3)	0.1630(4)	0.0000(1)	0.063(1)
C(2)	0.6647(4)	0.1469(5)	0.1338(2)	0.045(2)
O(2)	0.6983(3)	0.0584(4)	0.1525(1)	0.067(1)
C(3)	0.6220(4)	0.3787(5)	0.1686(2)	0.049(2)
O(3)	0.6283(3)	0.4270(4)	0.2063(1)	0.071(2)
C(4)	0.5797(4)	0.4497(5)	0.0711(2)	0.046(1)
O(4)	0.5639(3)	0.5431(4)	0.0509(2)	0.075(2)
C(5)	0.7535(5)	0.3301(5)	0.0876(2)	0.051(2)
O(5)	0.8411(3)	0.3469(4)	0.0781(2)	0.070(2)
C(6)	0.4601(3)	0.1884(4)	0.1334(2)	0.031(1)
C(7)	0.4241(3)	0.2962(4)	0.1111(2)	0.035(1)
C(8)	0.3682(4)	0.2673(5)	0.0605(2)	0.043(2)
C(10)	0.3743(4)	0.1252(5)	0.0562(2)	0.043(2)
C(11)	0.4355(4)	0.0754(4)	0.1014(2)	0.039(1)
C(12)	0.3200(4)	0.0467(5)	0.0953(2)	0.045(2)
C(13)	0.2362(4)	0.0958(4)	0.1316(2)	0.039(1)
C(14)	0.2437(4)	0.0714(5)	0.1834(2)	0.048(2)
C(15)	0.1663(4)	0.1079(6)	0.2169(2)	0.054(2)
C(16)	0.0768(4)	0.1723(5)	0.1993(2)	0.045(2)
C(17)	0.0683(4)	0.1966(5)	0.1473(2)	0.049(2)
C(18)	0.1484(4)	0.1563(5)	0.1152(2)	0.046(2)
O(6)	0.0041(3)	0.2047(4)	0.2359(1)	0.058(1)
C(19)	-0.0832(5)	0.2775(7)	0.2200(2)	0.076(2)

group“ verfeinert. H19a–c wurden in idealisierter Geometrie berechnet und ebenfalls als „Rigid group“ verfeinert. Die Restelektronendichte betrug 0.43 e/Å<sup>3</sup>. Die Struktur von **6** wurde mit Patterson-Methoden (SHELXTL) gelöst und verfeinert. Eine empiri-

sche Absorptionskorrektur, basierend auf 10 Reflexen, wurde durchgeführt. Die H-Atome wurden in idealer Position berechnet und als „Rigid group“ verfeinert. Das Restelektronenmaximum mit 4.4 e/Å<sup>3</sup> liegt 0.8 Å vom W-Atom entfernt.

Tab. 5. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope thermische Parameter für **6**;  $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$ , wobei  $U_i$  die Eigenwerte der  $U_{ij}$ -Matrix sind

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq)
W	0.2186(1)	0.6191(1)	0.6642(1)	0.043(1)
C(1)	0.3412(9)	0.6477(7)	0.5885(11)	0.057(4)
O(1)	0.4081(7)	0.6712(6)	0.5472(10)	0.079(4)
C(2)	0.0998(8)	0.6481(7)	0.4744(10)	0.054(4)
O(2)	0.0369(7)	0.6672(6)	0.3688(8)	0.080(3)
C(3)	0.0984(8)	0.5949(7)	0.7449(10)	0.049(3)
O(3)	0.0316(6)	0.5830(6)	0.7927(8)	0.070(3)
C(4)	0.3358(8)	0.6035(6)	0.8538(10)	0.052(4)
O(4)	0.4026(6)	0.5987(6)	0.9652(9)	0.075(3)
C(5)	0.2183(8)	0.7614(7)	0.7033(10)	0.057(4)
O(5)	0.2193(8)	0.8440(5)	0.7279(9)	0.084(4)
C(6)	0.1840(6)	0.4532(6)	0.5500(9)	0.039(3)
C(7)	0.2468(7)	0.4340(6)	0.6875(9)	0.044(3)
C(8)	0.3619(7)	0.3917(6)	0.7338(9)	0.047(3)
C(9)	0.4263(7)	0.4174(7)	0.6398(10)	0.051(3)
C(10)	0.3577(7)	0.4199(7)	0.4876(9)	0.051(3)
C(11)	0.2333(8)	0.4431(6)	0.4405(8)	0.047(3)
C(12)	0.2720(8)	0.3433(7)	0.4121(9)	0.048(3)
C(13)	0.2515(8)	0.2487(6)	0.4744(9)	0.046(3)
C(14)	0.3385(10)	0.1839(7)	0.5402(10)	0.065(4)
C(15)	0.3151(13)	0.0928(9)	0.5868(11)	0.080(6)
C(16)	0.2081(13)	0.0656(8)	0.5634(12)	0.078(6)
C(17)	0.1196(12)	0.1294(7)	0.4977(12)	0.075(5)
C(18)	0.1419(8)	0.2197(7)	0.4515(10)	0.055(4)

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 72602-49-4 / **1b**: 92011-84-2 / **1c**: 130861-61-9 / **1d**: 92011-86-4 / **2**: 542-92-7 / **3a**: 130861-56-2 / **3b**: 130861-57-3 / **3c**: 130861-58-4 / **3d**: 130861-59-5 / **4a**: 130861-49-3 / **4b**: 128990-66-9 / **5**: 592-57-4 / **6**: 130861-60-8 / **7**: 130861-50-6 / **8**: 4045-44-7 / **9**: 130861-51-7 / **9'**: 130931-53-2 / **(E)-11**: 130931-54-3 / **(Z)-11**: 130861-52-8 / **12**: 1574-41-0 / **(E)-13**: 130931-55-4 / **(Z)-13**: 130931-56-5 / **14**: 78-79-5 / **(E)-15**: 130861-53-9 / **(Z)-15**: 74752-52-6 / **16**: 126-99-8 / **(E)-17**: 130861-54-0 / **(Z)-17**: 130861-55-1 /  $\text{NEt}_4\{(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_5]\}$ : 116212-06-7 /  $\text{NEt}_4\{(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-p}]\}$ : 92889-68-4 /  $\text{NEt}_4\{(\text{CO})_5\text{W}[\text{CH}(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_5]\}$ : 64494-49-1 /  $\text{NEt}_4\{(\text{CO})_5\text{W}[\text{CH}(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-p}]\}$ : 92889-64-0

<sup>1)</sup> Vergleiche z.B. <sup>1a)</sup> K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 587. – <sup>1b)</sup> N. E. Schore, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1081. – <sup>1c)</sup> L. S. Hegedus, R. Imwinkelried, M. Alarid-Sargent, D. Dvorak, Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1109, und dort zitierte Literatur.

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> M. Brookhart, W.B. Studabaker, *Chem. Rev.* **87** (1987) 411. – <sup>2b)</sup> M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **86** (1986) 919.

<sup>3)</sup> Vgl. z.B. <sup>3a)</sup> W. D. Wulff, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6726. – <sup>3b)</sup> K. H. Dötz, W. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* **286** (1985) C23. – <sup>3c)</sup> K. H. Dötz, W. Kuhn, G. Müller, B. Huber, H. G. Alt, *Angew. Chem.* **98** (1986) 826; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 812. – <sup>3d)</sup> W. D. Wulff, W. E. Bauta, R. W. Kaesler, P. J. Lankford, R. A. Miller, C. K. Murray, D. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 3642, und dort zitierte Literatur.

<sup>4)</sup> W. D. Wulff, D. C. Yang, C. K. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2653.

<sup>5)</sup> M. Buchert, H.-U. Reissig, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 2319.

<sup>6)</sup> B. C. Söderberg, L. S. Hegedus, M. A. Sierra, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 4364.

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> J. S. Swenton, J. A. Hyatt, T. J. Walker, A. L. Crumrine, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 4808. – <sup>7b)</sup> M. P. Schneider, R. J. Crawford, *Can. J. Chem.* **48** (1970) 628. – <sup>7c)</sup> P. Courtot, J.-Y. Salaün, R. Rumin, *Tetrahedron Lett.* (1976) 2061.

- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> R. Aumann, *J. Organomet. Chem.* **47** (1973) C29. — <sup>8b)</sup> R. Aumann, H. Wörmann, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1233.
- <sup>9)</sup> H. Fischer, W. Bidell, J. Hofmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 858.
- <sup>10)</sup> C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7282.
- <sup>11)</sup> D. S. Crumrine, H.-H. Bert Yen, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 297.
- <sup>12)</sup> M. Brookhart, M. B. Humphrey, H. J. Kratzer, G. O. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7802.
- <sup>13)</sup> M. P. Doyle, J. H. Griffin, V. Bagheri, R. L. Dorow, *Organometallics* **3** (1984) 53.
- <sup>14)</sup> S. N. Mathur, M. D. Harmony, *J. Mol. Spectrosc.* **69** (1978) 37.
- <sup>15)</sup> K. Hagen, M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* **26** (1972) 3636.
- <sup>16)</sup> G. Favini, M. Sottocornola, R. Todeschini, *J. Mol. Struct.* **90** (1982) 165.
- <sup>17)</sup> H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 684.
- <sup>18)</sup> Vorschrift von G. A. Luinstra, Department of Inorganic Chemistry, Groningen University 1988.
- <sup>19)</sup> Weitere Informationen zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54895, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[340/90]