

Ernst Otto Fischer und Karl Heinz Dötz

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, XIX¹⁾

Zur Synthese von Cyclopropanderivaten mit Übergangsmetall-Carbonyl-Carben-Komplexen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 1. Dezember 1969)



Phenylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) (**1b**) reagiert bei erhöhter Temperatur unter Übertragung des Carbenrestes mit *trans*-Crotonsäure-methylester (**2**) stereospezifisch zu den isomeren 2-Methoxy-3-methyl-2-phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylestern (**3a, b**). Die Konfiguration der Isomeren wurde durch Analyse der ¹H-NMR-Spektren bestimmt.

Transition Metal Carbene Complexes, XIX¹⁾

Synthesis of Cyclopropane Derivatives with Transition Metal Carbonyl Carbene Complexes

Phenylmethoxycarbenepentacarbonylchromium(0) (**1b**) reacts on warming with *trans*-methyl crotonate (**2**) stereospecifically to give the isomeric methyl 2-methoxy-3-methyl-2-phenylcyclopropane-1-carboxylates (**3a, b**) via transfer of the carbene ligand. The configuration of the isomers was determined by analysis of the ¹H n.m.r. spectra.



In Übergangsmetall-Carbonyl-Carben-Komplexen des Typs **1a, b** zeigt der Carbenligand gegenüber dem Zentralmetall einen ausgeprägt nucleophilen Charakter, der besonders in der Erniedrigung der $\nu_{\text{C=O}}$ -Frequenzen²⁾ und des Ionisierungspotentials³⁾ in Vergleich zum unsubstituierten Metallcarbonyl zum Ausdruck kommt.

Um den Elektronenhaushalt des Carbenliganden zu studieren, hatten wir z. T. schon früher⁴⁾ versucht, ihn an symmetrische Olefine verschiedener Nucleophilie zu Cyclopropanderivaten anzulagern. Die erwarteten Dreiringe mit geminaler Aryl-alkoxy-Gruppierung entstanden jedoch nicht. Diese wurden unseres Wissens bisher nur bei der Photolyse von 2-Methoxy-2-phenyl-oxirane in olefinischen Lösungsmitteln postuliert⁵⁾ und bei der Addition von Natriummethylat an 1.2.3-Triphenyl-cyclopropen charakterisiert⁶⁾, nicht aber als Produkte direkter Cycloaddition beschrieben⁶⁾. Bei der von uns ausgeführten Umsetzung von **1a** mit Pyridin in Gegenwart von Cyclohexen hatte sich neben $(\text{OC})_5\text{CrNC}_5\text{H}_5$ nur Äthylvinyläther gebildet⁴⁾.

*1) *Ann. b. d. Korr.* (26.2.1970): Inzwischen wurden derartige geminale Aryl-alkoxy-cyclopropanderivate von A. G. Brook und P. J. Dillon erhalten (Canad. J. Chem. 47, 4347 (1969).

1) XVIII. Mitteil.: E. O. Fischer und L. Knauf, Chem. Ber. 103, 1262 (1970), vorstehend.

2) E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

3) J. Müller und J. A. Connor, Chem. Ber. 102, 1148 (1969).

4) E. O. Fischer und A. Maasböl, J. organomet. Chem. 12, P15 (1968).

5) T. I. Temnikowa, I. P. Stepanow und L. A. Docenko, Žur. org. Khim. (russ.) 3 (9), 1707 (1967), C. A. 68, 77481 u (1968).

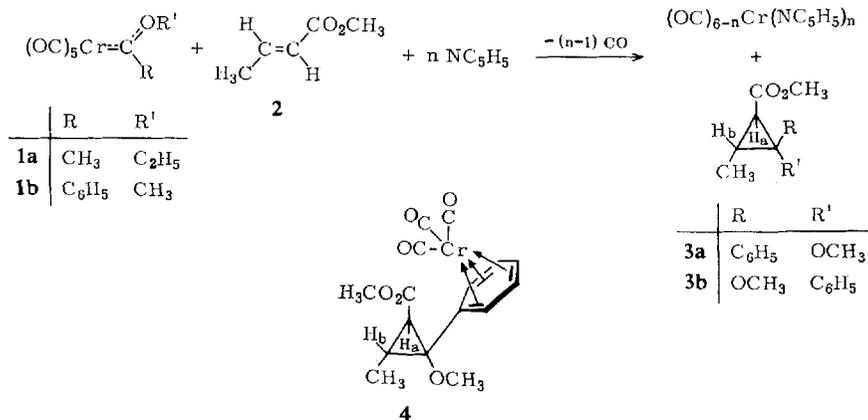
6) R. Breslow und P. Dowd, J. Amer. chem. Soc. 85, 2729 (1963).

Auch bei der thermischen Zersetzung von **1b**, diesmal in Tetramethyläthylen, ließen sich an Stelle eines Cyclopropanderivats nur die *cis-trans*-Isomeren des α,α' -Dimethoxy-stilbens als dimere Folgeprodukte des Carbenliganden isolieren⁷⁾.

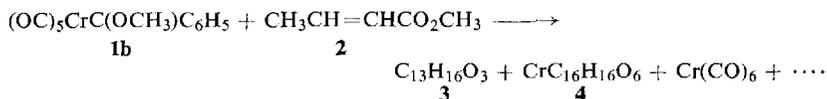
Nunmehr untersuchten wir unter verschiedenen Bedingungen die Umsetzung von **1b** mit *trans*-Crotonsäure-methylester (**2**). Dieser erschien uns wegen seiner polarisierten Doppelbindung als Carbenfänger, möglicherweise auch im Sinne einer primären *Michael*-Addition, geeignet. Der Reaktionsverlauf wurde jeweils an Hand der für Metallcarbonyl-Komplexe charakteristischen $\nu_{>C=O}$ -Frequenzen verfolgt.

Eine Lösung von **1b** in **2** erfuhr während 16stdg. UV-Bestrahlung^{*)}, von einer anfänglichen Bildung geringer Mengen Chromhexacarbonyl abgesehen, keine wesentliche Veränderung. Eine *trans-cis*-Isomerisierung an der olefinischen Doppelbindung trat dabei nicht ein. Dies entspricht früheren Befunden am System der Crotonsäure⁸⁾.

Erst die nucleophile Substitution des Carbenliganden in **1b** durch Pyridin führte schließlich zur gewünschten Addition. Es entstand der bisher noch nicht beschriebene 2-Methoxy-3-methyl-2-phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester (**3**). Er wurde durch Säulenchromatographie von den als Hauptprodukten entstandenen Pyridin-carbonyl-chrom(0)-Komplexen $(OC)_{6-n}Cr(NC_5H_5)_n$ abgetrennt und gereinigt:



Die thermische Abspaltung des Carbenrestes aus **1b** durch Erwärmen in **2** ergab wegen der fast quantitativen Rückbildung von Chromhexacarbonyl, das sich wieder zur Synthese der Ausgangsverbindung **1b** verwenden ließ, einen übersichtlicheren Reaktionsverlauf und darüber hinaus bessere Ausbeuten an **3**. Analog zur thermischen Zersetzung von **1b** konnten hier aus den Reaktionsprodukten geringe Mengen des Aromaten-tricarbonyl-chrom(0)-Komplexes $CrC_{16}H_{16}O_6$ (**4**) isoliert werden:



*) Quecksilber-Hochdruckbrenner „Hanovia“ wassergekühlt.

7) E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller und H. Werner, J. organomet. Chem. **16**, P 29 (1969).

8) R. Stoermer und H. Stockmann, Chem. Ber. **47**, 1786 (1914); R. Stoermer und E. Robert, ebenda **55**, 1030 (1922).

Die Trennung des Isomergemisches von **3**, das nach übereinstimmenden Aussagen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und der Gaschromatographie **3a** und **3b** im Verhältnis 2.5:1 enthielt, gelang durch präparative Gaschromatographie.

Spektroskopische Untersuchungen

Die Konfiguration der Isomeren **3a** und **3b** ließ sich durch Analyse ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) bestimmen. Beim Cyclopropansystem werden für *trans*-ständige Protonen kleinere Kopplungskonstanten (5–7 Hz) beobachtet als für *cis*-ständige (9–11 Hz)⁹⁾. Die für **3a** und **3b** übereinstimmend gefundenen AB-Spektren mit $J_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 6.5$ Hz beweisen die *trans*-Stellung der Ringprotonen und damit die Stereospezifität der Cycloaddition. Die Unterscheidung zwischen **3a** und **3b** gelingt mit Hilfe der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der ringständigen Methylgruppen, die durch die Anisotropie des Phenylkerns mitbestimmt wird. So kann das Dublett der zur Phenylgruppe *trans*-ständigen Methylprotonen bei τ 8.58 der Konfiguration **3a**, das der zu ihr *cis*-ständigen bei τ 9.17 der Konfiguration **3b** zugeordnet werden¹⁰⁾. Der gleiche Effekt zeigt sich, wenn auch abgeschwächt, bei der Methoxycarbonyl-Funktion, deren Signal in **3a** relativ zu **3b** nach höherem Feld verschoben ist.

Die chemische Verschiebung von an Aromaten gebundenen Alkylsubstituenten wird durch Komplexbildung zu Aromaten-Metallcarbonyl-Verbindungen nur geringfügig beeinflusst¹¹⁾. Wir nehmen daher den oben erwähnten Kriterien entsprechend für das Phenylcyclopropan-tricarbonyl-chrom(0)-Derivat die Konfiguration **4** an.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3a**, **3b** und **4**. τ -Werte (int. TMS), relative Intensitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz

Verbindung Lösungsmittel	3b CDCl_3	3a CDCl_3	3a C_6D_6	4 C_6D_6
τ (CH_3)	9.17 (3) d	8.58 (3) d	8.79 (3) d	8.84 (3) d
τ (H_a)	7.97 (1) d	8.10 (1) d	8.02 (1) d	8.10 (2) m
τ (H_b)	7.69 (1) m	7.82 (1) m	7.78 (1) m	
τ (OCH_3)	6.94 (3) s	6.83 (3) s	7.07 (3) s	[6.73 (3) s]
τ (CO_2CH_3)	6.22 (3) s	6.54 (3) s	6.83 (3) s	[6.67 (3) s]
τ (C_6H_5)	2.60 (5) s	2.64 (5) s	2.80 (5) m	[5.48 (3) m] [4.72 (2) m]
Koppl.-Konst.	$J_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 6.5$ $J_{\text{H}_b, \text{CH}_3} = 6.0$	$J_{\text{H}_a, \text{H}_b} = 6.5$ $J_{\text{H}_b, \text{CH}_3} = 6.0$		$J_{\text{H}_b, \text{CH}_3} = 5.5$

s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett.

Während sich die IR-Spektren von **3a** und **3b** (Tab. 2) wesentlicher nur im Bereich der aromatischen nichtebenen C–H-Deformationsschwingungen unterscheiden, stimmen die Massenspektren der beiden Stereoisomeren nahezu völlig überein (Tab. 3). Dies steht im Einklang mit der Auffassung, daß das Cyclopropangerüst infolge seiner Spannung im Primärschritt durch Elektronenstoß unter Ringöffnung in ein offenkettiges Produkt übergeht¹²⁾.

9) Vgl. H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz, S. 105, Springer-Verlag 1965.

10) Vgl. R. A. Moss und R. Gerstl, Tetrahedron [London] **22**, 2637 (1966).

11) C. G. Kreiter, Dissertat., Univ. München 1964.

12) H. Weitkamp, U. Hasseroth und F. Korte, Chem. Ber. **95**, 2280 (1962).

4 zeigt im IR-Spektrum die für lokale C_{3v} -Symmetrie der $Cr(CO)_3$ -Gruppierung erwarteten $\nu_{>C=O}$ -Frequenzen (Tab. 2) sowie im Massenspektrum die bei Aromaten-tricarbonyl-chrom(0)-Komplexen häufig beobachtete sukzessive Abspaltung der CO-Liganden (Tab. 3).

Tab. 2. IR-Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) von **3a** und **3b** (in CCl_4) sowie von **4** (KBr-Preßling, $\nu_{>C=O}$ in Hexan)

3a	3b	4
2941 m (sh)	2941 m (sh)	2937 w
2824 w	2841 w	2832 vw
		1977 vs
		1909 vs (sh)
1736 vs	1739 vs	1732 s
	1717 m	
1602 vw	1600 vw	
1581 vw	1579 vw	
1543 vw	1540 vw	
1492 w	1490 w	1483 vw
1438 s (sh)	1434 s (sh)	1443 s (sh)
1420 w	1416 w	1406 w
1381 w	1383 w	
1336 s	1333 s	1333 m
1311 w	1287 s	1300 w
1269 m	1270 m	1262 vw
1228 s (sh)	1207 s	1236 m (sh)
1194 m	1191 s	1193 m
1165 vs	1161 vs	1175 s
		1165 s
1116 m (sh)	1132 w	1118 vw
		1107 vw
1096 s	1101 s	1093 m
1075 m	1076 w	
1054 vs	1061 m	1057 m
	1039 vw	1043 m
1028 m	1027 vw	1033 m
1005 w	1004 w	1014 vw
993 m	993 m	998 w
	950 vw	
930 m	937 m	928 m (sh)
913 w	918 w	
882 w	885 vw	876 vw
	867 w	
845 m (sh)	839 m	836 vw
790 m	799 w	813 m (sh)
772 w		774 w
761 w	765 s	
747 m		
721 w	714 w	725 vw
699 vs (sh)	699 vs	695 w
	678 w	678 m
664 vw	664 vw	662 s

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter.

Bei unseren Versuchen fanden wir bisher keinen Hinweis auf das intermediäre Auftreten „freier“ Carbene, die infolge ihrer hohen Reaktivität keine so stark ausgeprägte Selektivität gegenüber Nucleophilie und π -Elektronenverteilung von olefinischen Doppelbindungen zeigen sollten. Wir neigen daher vorerst zu der Auffas-

Beschreibung der Versuche

Alle nachstehend beschriebenen Arbeiten wurden — soweit Metallkomplexe vorlagen — unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren über CaH_2 getrocknet und mit N_2 gesättigt.

2-Methoxy-3-methyl-2-phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester (3)

In einem 100-ccm-Kolben mit Ansatz für Inertgas und Rückflußkühler mit Hg-Ventil wird eine Lösung von 4.72 g (15 mMol) *Phenylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)*⁷⁾ (**1b**) in 22.5 ccm (150 mMol) *trans-Crotonsäure-methylester* (**2**) unter Rühren 3 Std. auf 90° erwärmt. Das entstehende $Cr(CO)_6$ sublimiert dabei an die kälteren Gefäßteile. Anschließend wird auf 0° abgekühlt, das ausgefallene $Cr(CO)_6$ auf einer G3-Fritte abfiltriert und die Reaktionslösung unter Eiskühlung im Ölpumpenvak. auf ca. 2 ccm eingengt. Es hinterbleibt ein brauner öliges Rückstand, der in 5 ccm Chloroform aufgenommen und in einer wassergekühlten Säule (1.5 × 60 cm) über Al_2O_3 (neutral, Fa. Merck, 6% H_2O) chromatographiert wird. Nach vor einer intensiv gelb gefärbten Zone, aus deren Eluat nach dem Einengen beim Abkühlen auf 0° gelbe Kristalle von **4** vom Schmp. 116.5° ausfallen (Ausb. 160 mg, 3%, bez. auf **1b**), kann eine hellgelbe Fraktion entnommen werden, die das *Cyclopropanderivat 3* als blaßgelbes Öl enthält. Nach zweimaliger Mikrodestillation an einen mit Methanol/Trockeneis gespeisten Kühlfinger liegt das Isomerengemisch **3** als farbloses Öl vor. Ausb. 2.0 g (60%, bez. auf **1b**).

3: $C_{13}H_{16}O_3$ (220.2) Ber. C 70.88 H 7.32
Gef. C 70.84 H 7.10 Mol.-Gew. 220 (massenspektrometr.)

4: $CrC_{16}H_{16}O_6$ (356.3) Ber. Cr 14.60 C 53.93 H 4.53 O 26.94
Gef. Cr 14.40 C 54.14 H 4.49 O 26.80
Mol.-Gew. 356 (massenspektrometr.)

Unter den oben beschriebenen Bedingungen der Säulenchromatographie wandert **3a** etwas schneller als **3b** und kann dadurch in farblosen Nadeln vom Schmp. 24.5° isoliert werden.

3a: $C_{13}H_{16}O_3$ (220.2) Ber. C 70.88 H 7.32 O 21.79
Gef. C 70.51 H 7.17 O 22.10 Mol.-Gew. 220 (massenspektrometr.)

Eine bessere Trennung des Isomerengemisches erreicht man durch präparative Gaschromatographie (PE 116, Säule: 1 m × 20 mm, 10% aromatische Polyäther auf Chromosorb P AW 60/80, 170°, 400 ccm He/min). Nach 21.5 bis 24 Min. erhält man **3a** (Reinheit*) > 99%) und nach 31.5 bis 35 Min. **3b** (Reinheit*) ca. 97%) als farblose Öle.

3b: $C_{13}H_{16}O_3$ (220.2) Ber. C 70.88 H 7.32 O 21.79
Gef. C 71.80 H 7.00 O 21.40 Mol.-Gew. 220 (massenspektrometr.)

*) Reinheitsprüfung an F & M 700, Säule: 2 m × 2 mm, Packung wie oben, 150°, 50 ccm He/min.