

Karl Heinz Dötz und Ernst Otto Fischer

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, XLII¹⁾

Synthese von Cyclopropanderivaten aus α,β -ungesättigten Carbonsäureestern mit Hilfe von Übergangsmetall-Carbonyl-Carben-Komplexen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München

(Eingegangen am 30. November 1971)

Phenyl(methoxy)carben-pentacarbonyl-chrom(0) (**1**) reagiert bei erhöhter Temperatur mit *trans*-Zimtsäure-methylester (**2**), Fumar- (**3**) und Maleinsäure-diäthylester (**4**) unter Übertragung des Carben-Liganden stereospezifisch zu den entsprechenden Methoxy-phenylcyclopropan-carbonsäureestern (**6–8**). Deren Konfiguration wird durch Analyse der ¹H-NMR-Spektren bestimmt. Die IR- und Massenspektren der Verbindungen werden diskutiert. Die Umsetzungen der Phenyl(methoxy)carben-pentacarbonyl-Komplexe des Chroms(0) (**1**), Molybdäns(0) (**10**) und Wolframs(0) (**11**) mit *trans*-Crotonsäure-methylester (**5**) und Maleinsäure-diäthylester zeigen einem carbenoiden Übergangszustand entsprechend eine Abhängigkeit des Produktverhältnisses der Cyclopropan-Isomeren vom Übergangsmetall an.

Transition Metal Carbene Complexes, XLII¹⁾

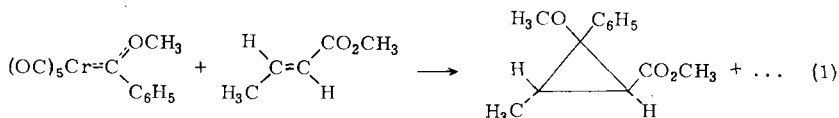
Synthesis of Cyclopropane Derivatives from α,β -Unsaturated Alkyl Carboxylates with the Aid of Transition Metal Carbonyl Carbene Complexes

[Phenyl(methoxy)carbene]pentacarbonylchromium(0) (**1**) reacts at elevated temperature with *trans*-methyl cinnamate (**2**), diethyl fumarate (**3**) and diethyl maleate (**4**) stereospecifically to give the corresponding methyl and diethyl [methoxy(phenyl)cyclopropane]-carboxylates (**6–8**) by transfer of the carbene ligand. The configuration of the cyclopropane derivatives is determined by analysis of the ¹H n.m.r. spectra. The i.r. and mass spectra of the cyclopropane compounds are discussed. The reactions of the [phenyl(methoxy)carbene]pentacarbonyl complexes of chromium(0) (**1**), molybdenum(0) (**10**) and tungsten(0) (**11**) with *trans*-methyl crotonate (**5**) and diethyl maleate indicate a dependence of the ratio of the cyclopropane isomers on the transition metal which is consistent with a carbenoid transition state.

An Hand der Reaktion von Phenyl(methoxy)carben-pentacarbonyl-chrom(0) mit *trans*-Crotonsäure-methylester, die gemäß (1) zum 2-Methoxy-3-methyl-*trans-cis*-2-phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester geführt hatte²⁾, konnten wir erstmals zeigen, daß Übergangsmetall-Carbonyl-Carben-Komplexe zur Übertragung des

¹⁾ XLI. Mitteil.: E. O. Fischer, E. Winkler, G. Huttner und D. Regler, Angew. Chem., im Erscheinen.

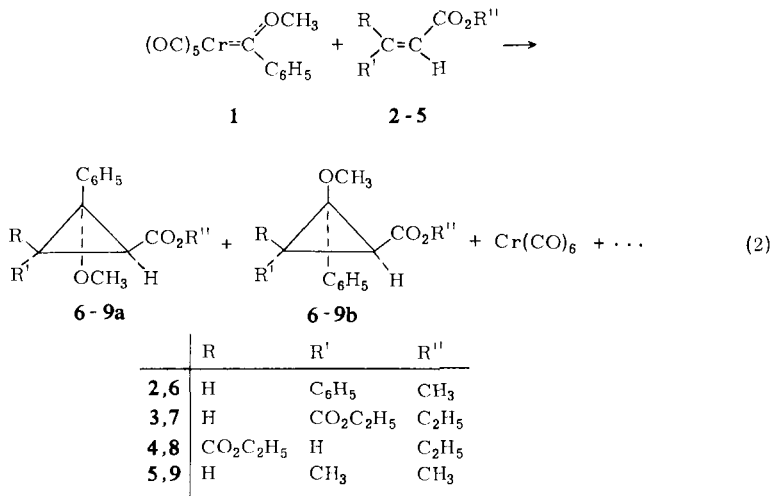
²⁾ E. O. Fischer und K. H. Dötz, Chem. Ber. 103, 1273 (1970).



Carbenliganden auf ungesättigte Systeme befähigt sind. Wir untersuchten seither das Reaktionsverhalten dieser Komplexverbindungen gegenüber einer Reihe von α,β -ungesättigten Carbonsäureestern eingehender, um das Ausmaß elektronischer und sterischer Substituenteneffekte an der olefinischen Doppelbindung im Hinblick auf die Ringbildung näher kennenzulernen. Darüber hinaus berichten wir über den Einfluß, den das Zentralmetall des Komplexes auf die Produktverteilung ausübt. Wir erwarteten uns davon weitere Hinweise auf den Ablauf der Cycloaddition.

Präparative Ergebnisse

Die thermische Abspaltung des Carbenliganden aus Phenyl(methoxy)carben-pentacarbonyl-chrom(0) (**1**), gelöst in *trans*-Zimtsäure-methylester (**2**), Fumar- (**3**) und Maleinsäure-diäthylester (**4**), lieferte bei 110° nach (**2**)



neben Chromhexacarbonyl, das meist nahezu quantitativ entstand, die erwarteten Cyclopropanderivate **6**–**8**. Diese sollten jeweils als Paare von geometrischen Isomeren gefunden werden, sofern der als Abfangreagens verwendete Ester hinsichtlich der olefinischen Doppelbindung kein Symmetriezentrum aufweist. So war auch schon früher das aus *trans*-Crotonsäure-methylester (**5**) gebildete Cyclopropanderivat unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen im Verhältnis **9a** : **9b** = 2,5 : 1 entstanden²⁾. Davon ausgehend wurde die Stereoselektivität der Cycloaddition zunächst bei der Umsetzung des Carben-Komplexes **1** mit **2** untersucht. Das Verhältnis der entstehenden isomeren 2-Methoxy-2,3-diphenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester (**6a** und **b**) sollte in beträchtlichem Maße von der gegenseitigen Wechselwirkung der beiden Phenylgruppen im Übergangszustand abhängen. Dementsprechend wurde ¹H-NMR-spektroskopisch gegenüber **9** in der Tat ein Anstieg des Isomerenverhältnisses **6a** : **6b**

auf 3.9:1 beobachtet. Die beiden Stereoisomeren können durch Säulenchromatographie in Form farbloser durchsichtiger Kristalle vom Schmp. 93° (**6a**) bzw. 77° (**6b**) isoliert werden. Außerdem ließen sich geringe Mengen einer roten Verbindung eluieren, die massenspektrometrisch als (Zimtsäure-methylester)-tricarboxyl-chrom(0) identifiziert wurde.

Die Umsetzung von **1** mit **3** bewies, daß zur Übertragung des Carben-Liganden auf ein Olefin dessen Doppelbindung nicht notwendigerweise durch 1.2-ständige push-pull-Substituenten polarisiert sein muß. Die Zentrosymmetrie des Fumarsäureesters läßt nur *ein* Isomeres des 3-Methoxy-3-phenyl-cyclopropan-*trans*-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylesters (**7**) erwarten. Es konnte nach Chromatographie an Aluminiumoxid, anschließender Sublimation und Umkristallisation als farblose Verbindung vom Schmp. 37° isoliert werden. Während der Aufarbeitung ergab sich kein Hinweis auf ein etwa entstandenes *cis*-1.2-disubstituiertes Stereoisomeres (**8a**, **b**).

Für die Reaktion des Carben-Komplexes **1** mit dem Maleinsäureester **4** verlangt das Kriterium der Stereospezifität^{3,4)} die ausschließliche Bildung des 3-Methoxy-3-phenyl-cyclopropan-*cis*-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylesters (**8**). Er wurde auch als Gemisch der beiden Stereoisomeren **8a** und **b** isoliert, die, wie die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums zeigte, im Verhältnis 1:5.6 entstanden. Eine vollständige Trennung bereitet Schwierigkeiten. Die Säulenchromatographie an Aluminiumoxid und eine anschließende Mikrodestillation führen nur zu Fraktionen, die **8a** zu 30% und **8b** zu 90% angereichert enthalten. Beim Versuch einer gaschromatographischen Isolierung tritt bei der erforderlichen hohen Säulentemperatur Zersetzung ein. Als Hauptprodukt kann dabei Maleinsäure-diäthylester nachgewiesen werden. Das Vorliegen der beiden Isomeren ist dennoch durch ihre ¹H-NMR- und Massenspektren sowie durch Totalanalysen der angereicherten Fraktionen hinreichend gesichert. Als Nebenprodukt ist mit etwa 5% Ausbeute auch das *trans*-1.2-disubstituierte Stereoisomere **7** nachzuweisen. Dadurch dürfte jedoch der stereospezifische Ablauf der Cycloaddition nicht in Frage gestellt sein. Gaschromatographische und ¹H-NMR-spektroskopische Messungen ergaben nämlich bei dem als Ausgangssubstanz verwendeten „Maleinsäure-diäthylester“ einen Gehalt von 5% Fumarsäure-diäthylester, dessen Anteil nach beendeter Umsetzung auf 13% angestiegen war. Die Bildung des *trans*-Isomeren **7** kann damit als direkte Reaktion des Carben-Komplexes **1** mit dem ursprünglich vorliegenden Fumarsäureester **3** erklärt werden.

Spektroskopische Untersuchungen

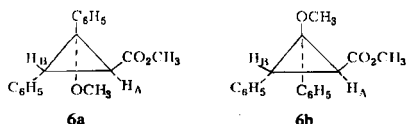
¹H-NMR-Spektren

Die Konfiguration der unseres Wissens mit einer Ausnahme neu dargestellten Methoxy-phenyl-cyclopropan-carbonsäureester **6–8** läßt sich durch Analyse ihrer ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1 und 2) bestimmen. Beim Cyclopropansystem werden für *trans*-ständige Protonen kleinere Kopplungskonstanten (5–7 Hz) beobachtet als für *cis*-ständige (9–11 Hz)⁵⁾. Die für **6a**, **b** und **7** gefundenen AB-Spektren mit Kopp-

³⁾ G. L. Closs und R. A. Moss, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4042 (1964).

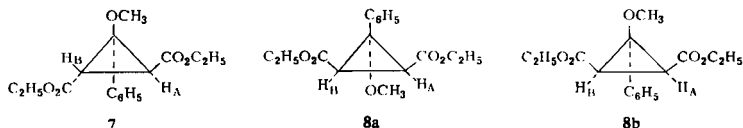
⁴⁾ E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

⁵⁾ Vgl. H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz, S. 105, Springer-Verlag, Berlin 1965.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **6a** und **b**. τ -Werte (CCl_4 , int. TMS), relative Intensitäten in Klammern

H_A	7.32 (1) D	7.35 (1) D
H_B	6.74 (1) D	6.60 (1) D
OCH_3	7.27 (3) S	6.93 (3) S
CO_2CH_3	6.60 (3) S	6.27 (3) S
C_6H_5	2.69 (10) M	3.08 (5) M
		2.84 (5) S
	$J_{A,B} = 7.0 \text{ Hz}$	$J_{A,B} = 7.5 \text{ Hz}$

S = Singulett, D = Dublett, M = Multiplett

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **7**, **8a** und **b**, τ -Werte (int. TMS), relative Intensitäten in Klammern

	CCl_4	C_6D_6	CCl_4	CCl_4	C_6D_6
CH_3 <i>cis</i>	9.03 (3) T	9.31 (3) T	8.92 (3) T		
CH_3 <i>trans</i>	8.71 (3) T	8.99 (3) T		8.74 (3) T	8.96 (3) T
H_A		6.81 (1) D			
	7.15 (2) S		7.58 (2) S	7.74 (2) S	7.83 (2) S
H_B		6.61 (1) D			
OCH_3	6.98 (3) S	7.04 (3) S	6.97 (3) S	6.82 (3) S	6.78 (3) S
OCH_2 <i>cis</i>	6.17 (2) Q	6.33 (2) Q	6.06 (2) Q		
OCH_2 <i>trans</i>	5.84 (2) Q	5.98 (2) Q		5.88 (2) Q	5.93 (2) Q
C_6H_5	2.72 (5) M	2.95 (3) M	2.73 (5) M	2.72 (5) M	2.92 (5) M
		2.63 (2) M			
		$J_{A,B} = 6.5 \text{ Hz}$			

S = Singulett, D = Dublett, T = Triplett, Q = Quartett, M = Multiplett

lungskonstanten $J_{A,B}$ zwischen 6.5 und 7.5 Hz beweisen die *trans*-Stellung der Ringprotonen. Dabei wird im Falle von **7** die magnetische Nichtäquivalenz der Cyclopropylprotonen H_A und H_B nur in stark anisotropen Lösungsmitteln sichtbar. So tritt in Benzol- d_6 eine Kopplungskonstante von $J_{A,B} = 6.5 \text{ Hz}$ auf, während sich in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform- d_1 und Aceton- d_6 nur ein Singulett beobachten läßt. Bei **8a** und **b** hingegen werden die Ringprotonen unabhängig von der Anisotropie des Lösungsmittels entsprechend ihrer *cis*-Stellung als Singulett wiedergegeben. Damit ist aufgrund der Kopplungskonstanten der Cyclopropylprotonen der stereospezifische Ablauf der Cycloaddition sichergestellt.

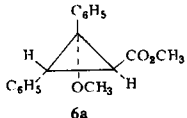
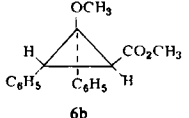
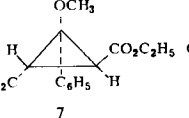
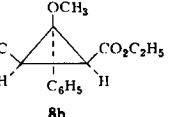
Die Konfigurationszuordnung innerhalb der Isomerenpaare **6** und **8** beruht auf der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der ringständigen Alkoxy-carbonylgruppen, die durch die Anisotropie der Phenylkerne mitbestimmt wird. Dement-

sprechend ist das Signal der Methoxycarbonyl-Funktion bei *cis*-Stellung zum aromatischen Substituenten (**6a**) relativ zu **6b** um 0.33 ppm nach höherem Feld verschoben. Ebenso muß im Falle der isomeren Cyclopropan-*cis*- und -*trans*-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester **7**, **8a** und **b** den bei höherem Feld absorbierenden Äthoxycarbonyl-Funktionen die *cis*-Stellung zur Phenylgruppe, den bei tieferem Feld erscheinenden die *trans*-Position zugeordnet werden.

IR-Spektren

An Hand der IR-Spektren (Tab. 3) kann keine eindeutige Konfigurationszuordnung der Cyclopropanderivate **6**–**8** getroffen werden. Bei den Stereoisomeren des 2.3-Diphenyl-cyclopropan-Derivats **6a** und **b** sind die Valenzschwingungen der Ester-carbonylgruppe im Vergleich zum *trans*-Zimtsäure-methylester (**2**) [$\nu\text{C}=\text{O}$ (CHCl_3) = $1714/\text{cm}^6$], $\nu\text{C}=\text{O}$ (KBr) = $1722/\text{cm}$] etwas nach kurzen Wellen verschoben. Dies steht mit dem verminderten ungesättigten Charakter des dreigliedrigen Ringsystems in Einklang. Dagegen wird bei den Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-diestern **7** und **8** eine Erhöhung der Carbonylfrequenz nur zum Teil beobachtet. Sie tritt nur bei *cis*-Stellung der vicinalen Esterfunktionen auf.

Tab. 3. IR-Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) von **6a**, **b** und **7** (jeweils in KBr) sowie von **8b**⁷⁾ (kapillar)

							
6a	6b	7	8b	6a	6b	7	8b
3075 vw		3063 vw	1115 vw	3050 w		3039 vw	988 vw
3052 w	1107 w (sh)		1095 w	2985 m		2980 m	
3028 vw	1081 s	3035 w (sh)	1081 m	2943 m		933 vw	2941 w
3008 vw	1075 s		1077 m	2830 vw		917 vw	2836 vw
2952 w	1070 s	2946 w	1071 m	1729 vs			1742 vs
2932 w	1048 w	2930 w (sh)	1049 m	1464 w (sh)	873 m (sh)		1468 w
2899 vw (sh)	1030 w (sh)		1026 w	1446 m	785 w		1451 m
2828 w		2824 w	1018 m	1429 w	756 w		1423 m
1734 vs		1738 vs	1000 vw	1390 w	700 m (sh)		1392 w
1689 vw	955 w	1702 vw	957 w	1371 m			1375 m
1607 w	934 w	1610 w	932 m	1332 s (sh)			1344 m
1583 vw	924 w	1584 vw	917 w	1281 s			
1497 m (sh)	910 m	1497 w (sh)	890 m				1261 s (sh)
1460 m	810 vw	1460 w	823 vw				1251 s
1441 m (sh)	793 m	1439 s (sh)	803 m	1228 m			
1420 vw	771 m (sh)	1418 w	778 s				1193 s
1348 s	752 m	1354 s (sh)	756 m	1173 vs (sh)			1176 s
1320 vw	717 w	1329 vw	717 w	1154 vs			1154 vs
1291 vw	704 vs	1291 s	707 vs	1097 m (sh)			1097 s (sh)
1263 w	696 m		697 s	1079 m			
1236 s			682 w	1055 m			1056 s
	651 vw	1204 m	648 vw	1037 m (sh)			1038 m
1199 s		1192 s					1024 m
1166 vs		1168 vs (sh)					999 w
1157 s							

⁶⁾ A. R. Katritzky, A. M. Monro, J. A. T. Beard, D. P. Dearnaley und N. J. Earl, J. chem. Soc. [London] **1958**, 2182.

⁷⁾ Enthält 10% **8a**.

Massenspektren

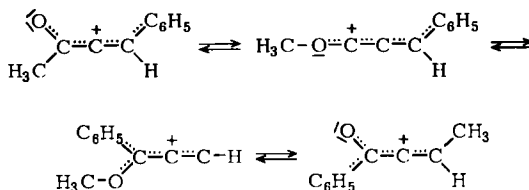
Die untersuchten Verbindungen **6**–**8** zeigen die für ihre funktionellen Gruppen erwarteten Fragmentierungsreaktionen⁸⁾. Den intensivsten Peak im Spektrum bildet stets das durch Verlust der Estergruppierungen entstehende Fragment-Ion. Die Estergruppen können als Ganzes oder sukzessive als Alkoxyrest (bzw. Alkohol) und Kohlenmonoxid abgespalten werden. Die ringständige Methoxy-Funktion wird als Methanol eliminiert. Aus Tab. 4 ist zu ersehen, daß sich innerhalb der Isomerenpaare die entsprechenden Stereoisomeren in der Fragmentierung überhaupt nicht und in den Intensitäten der Bruchstücke nur geringfügig unterscheiden. Offenbar erleidet das Cyclopropangerüst durch Elektronenstoß im Primärschritt Ringöffnung zu offenkettigen Produkten⁹⁾.

Die primäre Abdissoziation eines Wasserstoff-Atoms unter Bildung eines $[M-1]^+$ -Fragments, wie sie an einer β -ständigen C–H-Bindung des Cyclopropan-carbonsäure-methylesters gefunden wurde¹⁰⁾, wird nur bei den Isomerenpaaren **6** und **9**, nicht aber bei den Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-diestern **7** und **8** beobachtet:

Intensitäten (bezüglich ¹³C-Anteil korrigiert) der Bruchstücke $[M-1]^+$ relativ zu M^+ :

6a :	53%	6b :	16%
9a :	30%	9b :	24%

Bei allen Zerfällen tritt, wie auch schon bei der Fragmentierung des 2-Methoxy-3-methyl-2-phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylesters (**9**)²⁾, mit wechselnder Intensität das Bruchstück m/e 145 auf. Zu seiner Beschreibung müssen folgende Struktur-Isomeren in Betracht gezogen werden:

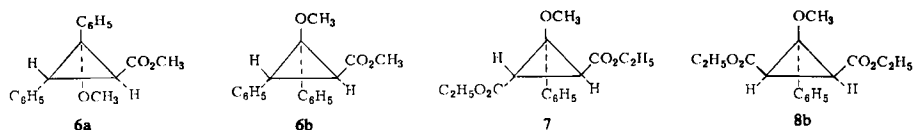


2-Methoxy-2.3-diphenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester (**6**) zeigt zwei Hauptzerfallswege. Die Abspaltung von Methanol und des Methoxycarbonyl-Radikals führt zum Fragment m/e 191, dem die Struktur des 2.3-Diphenyl-cyclopropenyliums zugeordnet werden kann. Durch eine vergleichbare Fragmentierung wurde beim Methylester **9** das Ion m/e 129 gebildet²⁾. Ein zweiter Abbauweg des Methylesters **6** führt in einer sukzessiven Eliminierung einer Methoxycarbonylgruppe und eines Benzolkerns C_6H_6 zum Bruchstück m/e 145. Dieses Ion wird bei den Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylestern **7** und **8b** zum intensivsten des gesamten Spektrums. Sein Auftreten wird durch die schrittweise Abspaltung von Äthanol, von Kohlenmonoxid und eines Äthoxycarbonyl-Radikals über die Fragmente m/e 246 und 218 verständlich.

⁸⁾ H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, Mass Spectra of Organic Compounds, Holden-Day Inc., San Francisco 1967.

⁹⁾ Vgl. H. Weitkamp, U. Hasserodt und F. Korte, Chem. Ber. **95**, 2280 (1962).

¹⁰⁾ R. Bloch, J. M. Dedieu und J. M. Conia, Bull. Soc. chim. France **37**, 1875 (1970).

Tab. 4. Massenspektren von **6a**, **b**, **7** und **8b**⁷⁾, relative Intensitäten in Klammern

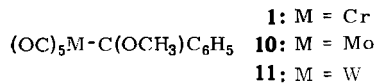
<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%
282	(3.5)	282	(9.6)	292	(0.2)	292	(3.8)
267	(7.2)	267	(6.6)	277	(4.6)	277	(1.3)
251	(12)	251	(12)	260	(6.2)	260	(2.2)
250	(52)	250	(49)	247	(15)	247	(14)
235	(8.7)	235	(8.6)	246	(11)	246	(8.5)
224	(17)	224	(17)	231	(6.2)	231	(6.9)
223	(100)	223	(100)	219	(15)	219	(28)
208	(3.9)	208	(4.3)	218	(46)	218	(39)
207	(7.1)	207	(7.3)	203	(7.1)	203	(6.3)
192	(7.8)	192	(8.6)	201	(3.2)	201	(4.7)
191	(37)	191	(39)	189	(7.1)	189	(6.9)
179	(3.9)	179	(4.6)	174	(8.7)	174	(9.1)
178	(6.5)	178	(7.3)	159	(14)	159	(17)
165	(4.7)	165	(5.0)	157	(3.6)	157	(3.8)
145	(12)	145	(13)	146	(17)	146	(16)
131	(7.9)	131	(8.4)	145	(100)	145	(100)
121	(12)	121	(12)	131	(13)	131	(14)
115	(10)	115	(11)			121	(4.7)
105	(29)	105	(34)	115	(9.3)	115	(11)
103	(11)	103	(13)	105	(15)	105	(22)
91	(11)	91	(13)	103	(10)	103	(12)
78	(3.5)	78	(6.8)	91	(2.4)	91	(4.4)
77	(42)	77	(46)	77	(20)	77	(23)
59	(2.2)	59	(4.1)				
51	(6.1)	51	(7.8)				

Einfluß des komplexgebundenen Metalls auf die Produktverteilung

Aus Konkurrenzexperimenten können Aufschlüsse über nicht isolierbare Zwischenstufen gewonnen werden¹¹⁾. Ist eine produktbestimmende kurzlebige Verbindung aus verschiedenen Ausgangsstoffen zugänglich, dann sollten bei konstant gehaltenen Reaktionsbedingungen die jeweiligen Reaktionsprodukte stets im gleichen Mengenverhältnis gebildet werden. Bei den Umsetzungen von Phenyl(methoxy)carben-pentacarbonyl-Komplexen der nullwertigen Metalle der 6. Nebengruppe mit Olefinen, deren Struktur kein Symmetriezentrum aufweist, müßte sich eine gemeinsame Zwischenstufe, die plausibel nur als „freies“ Phenyl(methoxy)carben postuliert werden könnte, durch ein konstantes Verhältnis der entstehenden stereoisomeren Methoxyphenyl-cyclopropan-Derivate zu erkennen geben.

¹¹⁾ Vgl. R. Huisgen, *Angew. Chem.* **82**, 783 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 751 (1970).

Unter dieser Zielsetzung wurden die Phenyl(methoxy)carben-pentacarbonyl-Komplexe des Chroms(0) (**1**), Molybdäns(0) (**10**) und Wolframs(0) (**11**) zunächst mit *trans*-Crotonsäure-methylester (**5**) unter drei verschiedenen Reaktionsbedingungen im Temperaturbereich von 90 bis 140° mit Reaktionszeiten zwischen 2 und 6 Stunden umgesetzt. Dabei reagierte die Molybdänverbindung am schnellsten, gefolgt von den Komplexen des Chroms und des Wolframs. Dies steht mit dem bekannten Unterschied in der Stärke der Metall-Kohlenstoff_{Carben}-Bindung in Einklang. Die Bestimmung der Energiebarrieren für die Rotation um die Kohlenstoff_{Carben}-Sauerstoff-Bindung im Carben-Liganden zeigt, daß zum Abbau des Elektronenmangels am Carben-Kohlenstoff dessen Wechselwirkung mit dem α -ständigen Sauerstoff im Falle des Molybdän-Komplexes mehr beiträgt als bei den Verbindungen des Chroms und des Wolframs¹²⁾. Dafür nimmt die Stärke der Rückbindung vom Metall zum Carben-Kohlenstoff in der Reihe Mo \ll Cr < W zu.



Die Reaktionen der Carben-Komplexe **1**, **10** und **11** mit **5** ergaben jeweils Gemische der beiden stereoisomeren 2-Methoxy-3-methyl-2-phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester **9a** und **b**. Die Zusammensetzung wurde durch quantitative Analyse der ¹H-NMR-Spektren ermittelt. Die Singulets der Methoxy- und der Methoxycarbonyl-Funktionen sowie die Dubletts der ringständigen Methylgruppen unterscheiden sich bei den beiden Isomeren hinreichend in ihrer chemischen Verschiebung²⁾, um eine separate Integration der Resonanzabsorptionen gesichert zu erlauben. Eine jeweils zweimalige Aufnahme der Spektren sowohl in Chloroform-d₁ als auch in Benzol-d₆ ergab eine Standardabweichung von maximal $\pm 3\%$. Die aus der Zersetzung des Chrom-Komplexes (**1**) erhaltenen Isomerengemische wurden zusätzlich gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischen Proben untersucht. Die Resultate deckten sich weitestgehend mit den ¹H-NMR-Analysen.

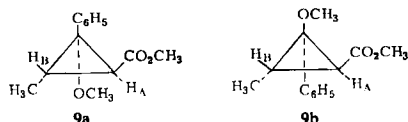
Die Meßergebnisse (Tab. 5) zeigen, daß bei Verwendung des Molybdän-Komplexes als Carben-Quelle im Vergleich zu den analogen Verbindungen des Chroms und des Wolframs die Cycloaddition wesentlich selektiver verläuft. Dagegen ist nur eine geringe Abhängigkeit des Isomerenverhältnisses von den Reaktionsbedingungen zu erkennen, die zudem noch innerhalb der experimentellen Fehlergrenze liegt. Die Reaktionsdauer dürfte dabei ohne entscheidenden Einfluß sein, wie eine 1:1-Umsetzung des Chrom-Komplexes **1** mit *trans*-Crotonsäure-methylester (**5**) beweist. Die Reaktion wurde bei 90° in Heptan als Lösungsmittel durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 21 Stunden konnte gaschromatographisch kein von **1** (Tab. 5) abweichendes Isomerenverhältnis festgestellt werden. Dies zeigt darüber hinaus, daß kein spezifischer Solvenseffekt auftritt.

Bei der Umsetzung des Chrom-Komplexes **1** mit Maleinsäure-diäthylester (**4**) haben die Verlängerung der Reaktionszeit von 2 $\frac{1}{2}$ auf 3 Stunden und die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 110 auf 120° eine Zunahme des Cyclopropan-*trans*-

¹²⁾ C. G. Kreiter, Habilitationsschrift, Techn. Univ. München 1971.

Tab. 5. Reaktion von $(OC)_5M-C(OCH_3)C_6H_5$ (**1**, **10**, **11**)
mit *trans*-Crotonsäure-methylester (**5**)

Isomerenverhältnisse der Cyclopropan-Derivate **9** (experimentelle Fehlergrenze: $\pm 3\%$)

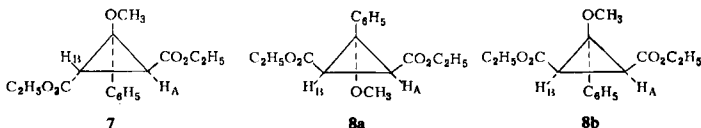


Reaktionsbedingungen	Auswertung	M = Cr (1) 9a : 9b	M = Mo (10) 9a : 9b	M = W (11) 9a : 9b
I 6 Std./90°	¹ H-NMR GC	70 : 30 71 : 29	85 : 15	70 : 30
II 3 Std./120°	¹ H-NMR GC	73 : 27 71 : 29	86 : 14	71 : 29
III 2 Std./140°	¹ H-NMR GC	68 : 32 68 : 32	84 : 16	65 : 35
gemittelt	¹ H-NMR	70 : 30	85 : 15	68 : 32

dicarbonsäure-(1,2)-diesters **7** von etwa 5 auf 11% zur Folge. Dieses Isomere entsteht unter denselben Bedingungen bei Verwendung der entsprechenden Molybdän- und Wolfram-Komplexe in einer nicht stereospezifischen Cycloaddition als weitaus überwiegendes Hauptprodukt. Der zugleich als Lösungsmittel verwendete Maleinsäureester konnte nach der Umsetzung in der abdestillierten Flüssigkeit nur noch zu 10% nachgewiesen werden. Zu 90% lag Fumarsäure-diäthylester vor. Ähnliche Isomerisierungen waren vor kurzem auch bei Reaktionen von carben-artigen Zwischenstufen, die in α -Stellung zwei Heteroatome wie Stickstoff und Schwefel enthalten, mit Maleinsäure-dimethylester beobachtet worden¹³⁾. Die durch quantitative Analyse der ¹H-NMR-Spektren erhaltenen Isomerenverhältnisse der Cyclopropan-derivate **7**, **8a** und **b** sind in Tab. 6 zusammengestellt. Bei Verwendung des Wolfram-Komplexes **11** als Carben-Quelle lag die Ausbeute der *cis*-Isomeren **8a** und **b** unterhalb der Nachweisgrenze (<5%).

Tab. 6. Reaktion von $(OC)_5M-C(OCH_3)C_6H_5$ (**1**, **10**, **11**) mit Maleinsäure-diäthylester (**4**)

Anteile (in %) der Cyclopropan-Isomeren **7** : **8a** : **8b**



M = Cr (1)	11	13	76
M = Mo (10)	81	6	13
M = W (11)	>90	<5	<5

¹³⁾ H. D. Hartzler, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1412 (1970); T. Nakai und M. Okawara, Chem. Commun. **1970**, 907.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden — soweit Metall-Komplexe vorlagen — unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren über CaH_2 getrocknet und mit N_2 gesättigt. Die 1H -NMR-Spektren wurden mit einem Varian-A-60-Spektrometer an etwa 20proz. Lösungen aufgenommen.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21, unter Verwendung einer NaCl-Optik. Der C—H-Bereich wurde zusätzlich mit einem Beckman IR 10-Gerät vermessen. Die Massenspektren wurden mit einem Atlas CH 4-Massenspektrometer aufgenommen, das mit den Ionenquellen TO 4 bzw. AN 4 ausgestattet war. Die Messungen wurden mit einem Direkteinlaß- bzw. Gaseinlaßsystem bei einer Elektronenenergie von 50 eV unter Verwendung eines Faraday-Ionenauffängers bzw. eines SEV-Geräts ausgeführt. Die Intensitäten der Fragment-Ionen wurden — soweit nicht anders vermerkt — ohne Berücksichtigung von Isotopenanteilen angegeben.

1. *2-Methoxy-2,3-diphenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester (6)*: 2.36 g (7.5 mMol) *Phenyl(methoxy)carben-pentacarbonyl-chrom(0)*¹⁴ (**1**) werden mit 12.2 g (75 mMol) *trans-Zimtsäure-methylester (2)* 3 Stdn. auf 110° erwärmt. Man filtriert vom entstandenen $Cr(CO)_6$ ab und entfernt den überschüssigen Zimtsäureester i. Hochvak. Chromatographie des Rückstandes über Al_2O_3 (neutral, Fa. Merck, 6% H_2O ; Säule 1.5 × 60 cm) in Hexan/Benzol (3 : 1) liefert neben geringen Mengen von (*Zimtsäure-methylester*)-*tricarbonyl-chrom(0)* (20 mg) die beiden Isomeren des Cyclopropan-Derivats **6**. Dabei läßt sich das *trans*-2,3-Diphenyl-Isomere **6a** (565 mg) vor dem entsprechenden *cis*-Isomeren **6b** (145 mg) eluieren. Beide Verbindungen können nach Umkristallisation aus Hexan in farblosen durchsichtigen Kristallen vom Schmp. 93° (**6a**) bzw. 77° (**6b**) erhalten werden. Ausb. insgesamt 710 mg (34%, bez. auf **1**).

$C_{18}H_{18}O_3$ (282.3) Ber. C 76.57 H 6.43 O 17.00

6a: Gef. C 76.75 H 6.47 O 16.90

Mol.-Gew. 282 (massenspektrometr.)

6b: Gef. C 76.40 H 6.31 O 16.90

Mol.-Gew. 282 (massenspektrometr.)

2. *3-Methoxy-3-phenyl-cyclopropan-trans-dicarbonsäure-(1,2)-diäthylester (7)*: Eine Lösung von 2.03 g (6.5 mMol) **1**¹⁴ in 10.65 ccm (65 mMol) *Fumarsäure-diäthylester (3)* wird 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 110° erwärmt. Anschließend filtriert man das entstandene $Cr(CO)_6$ ab und entfernt den überschüssigen Fumarsäureester bei 45° i. Ölpumpenvak. Chromatographie des öligen Rückstands in Hexan/Benzol (2 : 1) über Al_2O_3 ergibt einen farblosen Feststoff, der nach Umkristallisation aus Pentan bei 37° schmilzt. Ausb. 925 mg (49%, bez. auf **1**).

$C_{16}H_{20}O_5$ (292.3) Ber. C 65.73 H 6.89 O 27.37

Gef. C 65.42 H 6.93 O 27.50 Mol.-Gew. 292 (massenspektrometr.)

3. *3-Methoxy-3-phenyl-cyclopropan-cis-dicarbonsäure-(1,2)-diäthylester (8)*: 2.03 g (6.5 mMol) **1**¹⁴ werden analog 2. mit 10.45 ccm (65 mMol) *Maleinsäure-diäthylester (4)* umgesetzt. Chromatographie über Al_2O_3 liefert ein Gemisch der Isomeren **8a** und **b**. Durch Mikrodestillation an einen mit Methanol/Trockeneis gespeisten Kühlfinger kann **8b** zu 90% (Fraktion 1), **8a** aber nur zu 30% (Fraktion 2) angereichert werden.

$C_{16}H_{20}O_5$ (292.3) Ber. C 65.73 H 6.89 O 27.37

Fraktion 1: Gef. C 65.79 H 7.00 O 27.10

Mol.-Gew. 292 (massenspektrometr.)

Fraktion 2: Gef. C 65.50 H 7.02 O 27.30

Mol.-Gew. 292 (massenspektrometr.)

4. *Umsetzung von $(OC)_5M-C(OCH_3)C_6H_5$ mit trans-Crotonsäure-methylester (5) (Tab. 5):* Eine Lösung von 4.5 mMol $(OC)_5M-C(OCH_3)C_6H_5$ [$M = Cr^{14}$] (1.40 g) (**1**), Mo^{18}] (1.60 g) (**10**), W^{18}] (2.00 g) (**11**)] in 4.6 ccm (45 mMol) **5** wird in drei getrennten Versuchsreihen jeweils 6 Stdn. auf 90°, 3 Stdn. auf 120° und 2 Stdn. auf 140° erwärmt. Die Temperatur des Heizbades wird durch einen mit Öl gespeisten Thermostaten auf $\pm 1^\circ$ genau eingehalten. Anschließend wird die Reaktionslösung in einer Fritte (\varnothing 2 cm) über Al_2O_3 (Füllhöhe 2 cm) abfiltriert. Das Adsorptionsmittel wird mit 10 ccm Chloroform/Äther (4:1) nachgewaschen. Man engt das Eluat bei 50° i. Wasserstrahlvak. ein und entfernt danach bei 0° i. Hochvak. den überschüssigen Crotonsäureester. Die zurückbleibenden Reaktionsprodukte werden in 2 ccm Chloroform/Äther (4:1) gelöst und mit insgesamt 25 ccm desselben Lösungsmittelgemisches über Al_2O_3 (\varnothing 2 cm, Füllhöhe 6 cm) chromatographiert. Das Eluat wird bei 50° i. Wasserstrahlvak. eingengt und der Rückstand bei 0° i. Hochvak. destilliert. Im Destillat wird das Produktverhältnis der beiden isomeren *2-Methoxy-3-methyl-2-phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester 9a:9b* 1H -NMR-spektroskopisch und bei den Umsetzungen des Chrom-Komplexes **1** noch zusätzlich gaschromatographisch bestimmt.

5. *Umsetzung von $(OC)_5M-C(OCH_3)C_6H_5$ mit Maleinsäure-diäthylester (Tab. 6):* Eine Lösung von 3.38 mMol $(OC)_5M-C(OCH_3)C_6H_5$ [$M = Cr$ (1.05 g) (**1**), Mo (1.21 g) (**10**), W (1.50 g) (**11**)] in 5.43 ccm (33.8 mMol) *Maleinsäure-diäthylester (4)* wird 3 Stdn. auf 120° ($\pm 1^\circ$) erwärmt. Anschließend filtriert man die Reaktionslösung über Al_2O_3 ab (\varnothing 2 cm, Füllhöhe 2 cm) und wäscht mit 10 ccm Chloroform/Äther (4:1) nach. Das Eluat wird bei 50° i. Wasserstrahlvak. eingengt und danach der Überschuß an Maleinsäureester i. Ölpumpenvak. abdestilliert. Den Rückstand destilliert man bei 60° i. Hochvak. Im Destillat wird das Verhältnis der isomeren *3-Methoxy-3-phenyl-cyclopropan-trans-cis-dicarbonsäure-(1,2)-diäthylester 7:8a:8b* 1H -NMR-spektroskopisch bestimmt.

¹⁸) E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967).

[461/71]