

Ernst Otto Fischer* und Karl Heinz Dötz

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LI¹⁾

Synthese von Cyclopropanderivaten aus Vinyläthern mit Hilfe von Übergangsmetall-Carbonyl-Carben-Komplexen

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

(Eingegangen am 7. August 1972)

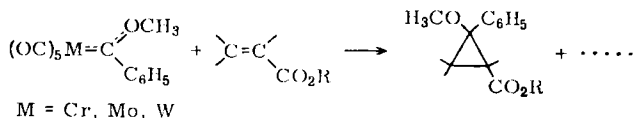
Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) (1) reagiert mit Äthylvinyläther (2) und Isobutylvinyläther (3) überwiegend zu α -Methoxystyrol (5). Demgegenüber liefert die Substitution des Carbenliganden durch Kohlenmonoxid unter Druck die entsprechenden Dialkoxycyclopropan-Derivate (7, 8). Ihre ¹H-NMR-, IR- und Massenspektren werden diskutiert. Die Cycloadditionsreaktionen der Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]-Komplexe des Chroms(0) (1), Molybdäns(0) (9) und Wolframs(0) (10) mit dem Vinyläther 2 zeigen eine Abhängigkeit des Produktverhältnisses der Cyclopropan-Isomeren vom Übergangsmetall an.

Transition Metal Carbene Complexes, LI¹⁾

Synthesis of Cyclopropane Derivatives from Vinyl Ethers with the Aid of Transition Metal Carbonyl Carbene Complexes

Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carbene]chromium(0) (1) reacts with ethylvinyl ether (2) and isobutylvinyl ether (3) to give mainly α -methoxystyrene (5). In contrary the substitution of the carbene ligand by carbon monoxide under pressure yields the corresponding dialkoxycyclopropane derivatives (7, 8). Their ¹H n.m.r., i.r. and mass spectra are discussed. The cycloaddition reactions of the pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carbene] complexes of chromium(0) (1), molybdenum(0) (9), and tungsten(0) (10) with the vinyl ether 2 indicate a dependence of the ratio of the cyclopropane isomers on the transition metal.

Olefine, deren natürliche Nucleophilie durch Acceptorfunktionen abgeschwächt ist, lassen sich – wie im Falle α,β -ungesättigter Carbonsäureester gezeigt wurde – durch Übertragung des Carbenliganden von den Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]-Komplexen des Chroms(0), Molybdäns(0) und Wolframs(0) auf die C=C-Bindung in die entsprechenden Cyclopropan-Derivate überführen²⁾:



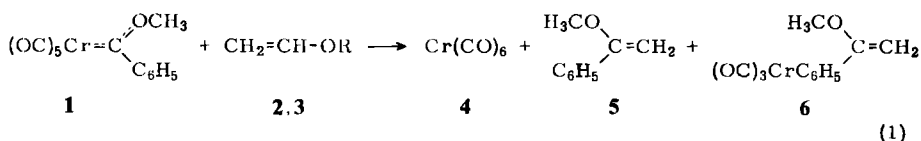
1) L. Mittel.: E. O. Fischer, E. Offhaus, J. Müller und D. Nöthe, Chem. Ber. 105, 3027 (1972).

2) K. H. Dötz und E. O. Fischer, Chem. Ber. 105, 1356 (1972).

Wir untersuchten inzwischen am Beispiel der Alkylvinyläther auch das Reaktionsverhalten dieser Komplexverbindungen gegenüber elektronenreichen aktivierten Olefinen.

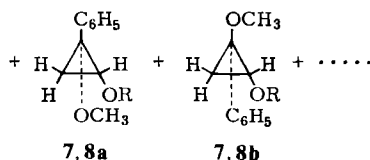
Präparative Ergebnisse

Die thermische Zersetzung von Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) (1) lieferte in siedendem Äthylvinyläther (2) (Sdp. 35°) wie auch in Isobutylvinyläther (3) bei 50° die erwarteten 1-Alkoxy-2-methoxy-2-phenylcyclopropane 7 und 8 nur in geringen Ausbeuten. Sie wurden jedoch im Reaktionsgemisch gaschromatographisch und ¹H-NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit authentischen Proben eindeutig identifiziert. Als weit überwiegendes Hauptprodukt der Reaktion entstand neben Hexacarbonylchrom(0) (4) überraschenderweise α -Methoxystyrol (5). Daneben konnten bei der Umsetzung des Carben-Komplexes 1 mit dem Vinyläther 3 nach der Säulenchromatographie an Aluminiumoxid gelbe Kristalle isoliert werden, deren ¹H-NMR-Spektrum auf das Vorliegen von Tricarbonyl(α -methoxystyrol)chrom(0) (6) hinwies. Dies wurde auch durch Elementaranalyse, IR- und Massenspektren bestätigt.



2, 7: R = C₂H₅

3, 8: R = CH₂CH(CH₃)₂



Offenbar kann unter diesen Reaktionsbedingungen die Addition des Carbenliganden an die Vinyl-doppelbindung nur unzulänglich mit der Übertragung der Methylengruppe des Vinyläthers auf das Carbenkohlenstoff-Atom konkurrieren. Diesem kommen, wie aus früheren Befunden³⁾ und aus kürzlich durchgeführten ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen⁴⁾ hervorgeht, im Sinne eines gegenüber Kohlenmonoxid erhöhten Donor-Acceptor-Vermögens des Carbenliganden elektrophile Eigenschaften zu. Vergleichbar mit der Addition von Phosphinen an den Carben-Komplex 1 zu Pentacarbonyl[(methoxy)(phenyl)methylen]phosphinchrom(0)⁵⁾ wäre auch hier im Primärschritt der Methyleneübertragung ein nucleophiler Angriff des β -ständigen Vinylkohlenstoff-Atoms am Carbenkohlenstoff denkbar.

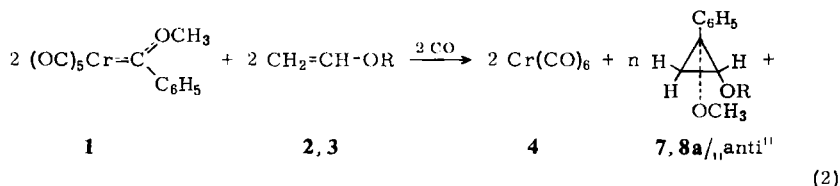
Dagegen gelingt mittels Substitution des Methoxy(phenyl)carben-Liganden in 1 durch Kohlenmonoxid unter Druck die Überführung von Äthylvinyläther (2) in das entsprechende Dialkoxycyclopropan-Derivat. Um die Bildung von α -Methoxystyrol

³⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. **100**, 2445 (1967).

⁴⁾ C. G. Kreiter und V. Formacek, Angew. Chem. **84**, 155 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. **11**, 141 (1972).

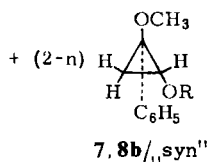
⁵⁾ F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und E. O. Fischer, Angew. Chem. **84**, 679 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. **11**, 643 (1972).

zu unterdrücken, darf die Reaktionstemperatur 50° nicht überschreiten. Dadurch wird jedoch eine Reaktionszeit von ca. 65 h erforderlich. Im Sinne der Gleichung (2) entstehen die erwarteten „anti“-„syn“-Isomeren des 1-Äthoxy-2-methoxy-2-phenylcyclopropan (7a, b). Säulenchromatographie an Aluminiumoxid und anschließende Destillation i. Hochvak. ergeben eine hellgelbe Flüssigkeit. Die Analysen ihres ¹H-NMR-Spektrums und ihres Gaschromatogramms zeigten, daß die Isomeren im Verhältnis 7a : 7b = 3.2 : 1 gebildet wurden.



2, 7: R = C₂H₅

3, 8: R = CH₂CH(CH₃)₂



Die Stereoselektivität der Cycloaddition sollte bei der analogen Umsetzung von 1 mit Isobutylvinyläther (3) aufgrund des raumerfüllenden Isobutoxyrestes noch stärker ausgeprägt sein. Tatsächlich erhält man die Isomeren des 1-Isobutoxy-2-methoxy-2-phenylcyclopropan (8) im Verhältnis 8a : 8b = 4.4 : 1. Die Trennung der Isomeren gemische 7 und 8 gelang durch präparative Gaschromatographie.

Spektroskopische Untersuchungen

Der α-Methoxystyrol-Komplex 6 ist anhand der Tabellen 1–3 durch ¹H-NMR-, IR- und Massenspektren charakterisiert.

Tab. 1. ¹H-NMR-Spektrum von 6. τ-Werte (Aceton-d₆, int. TMS), relative Intensitäten in Klammern

OCH ₃	6.32 (3) S	C ₆ H ₅	4.43 (3) M 4.15 (2) M
CH _A H _B	5.68 (1) D 5.26 (1) D	$J_{\text{H}_A, \text{H}_B} = 3.5 \text{ Hz}$	

S = Singulett, D = Dublett, M = Multiplett.

Der Strukturbeweis für die Cyclopropan-Isomerenpaare 7 und 8 läßt sich eindeutig aufgrund ihrer ¹H-NMR-Spektren (Tab. 4) führen. Bei allen vier beschriebenen Verbindungen wird für die aus dem Vinyläther stammenden Cyclopropylprotonen das erwartete ABX-System gefunden. Berücksichtigt man, daß im Dreiring die Kopplung *cis*-ständiger Ringprotonen diejenige *trans*-ständiger überwiegt⁶⁾, so ergeben sich daraus die für das Cyclopropan-System charakteristischen Kopplungskonstanten

⁶⁾ Vgl. J. D. Graham und M. T. Rogers, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2249 (1962).

Tab. 2. IR-Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) von **6** (in KBr)

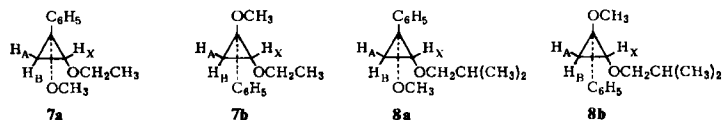
3090 m (sh)	1462 s (sh)	1067 s	886 w
3004 w	1416 m (sh)	1040 m	832 m
2965 w	1382 w	1010 w	820 s
2938 w	1313 s	997 w	762 vw
1980 vs *)	1286 m	975 w	713 w
1912 vs *)	1196 m	956 vw (sh)	703 w
1627 s	1162 m	913 vw	
1533 w	1124 s	901 m	

*) ν C=O in Hexan.

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

Tab. 3. Massenspektrum von **6**. Relative Intensitäten in Klammern

m/e	%	m/e	%
270	(20)	83	(1.9)
214	(12)	82	(3.8)
186	(65)	80	(2.1)
171	(4.1)	77	(5.3)
156	(5.6)	52	(100)
129	(10)		

Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **7a**, **b** und **8a**, **b**. τ -Werte (Aceton- d_6 , 40° , int. TMS), relative Intensitäten in Klammern, Kopplungskonstanten in Hz

CH_3	8.85 (3) T	9.15 (3) T	9.09 (6) D	9.38 (3) D
H_A, H_B	8.75 (2) M	8.75 (2) M	8.75 (2) M	8.73 (2) M
CH			8.18 (1) M	8.40 (1) M
OCH_3	6.72 (3) S	6.87 (3) S	6.71 (3) S	6.87 (3) S
CH_2	6.36 (2) M	6.83 (2) M	6.81 (2) M	6.99 (2) M
H_X	6.81 (1) M	6.47 (1) M	6.61 (1) M	6.48 (1) M
C_6H_5	2.68 (5) S	2.61 (5) M	2.66 (5) S	2.60 (5) M
$J_{\text{H}_A, \text{H}_B}$	7.0	*)	7.0	7.0
$J_{\text{H}_A, \text{H}_X}$	7.0	7.0	7.0	7.5
$J_{\text{H}_B, \text{H}_X}$	5.0	5.0	4.5	5.0

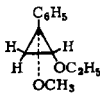
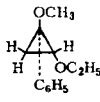
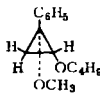
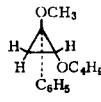
S = Singulett, D = Dublett, T = Triplett, M = Multiplett.

*) nicht exakt zu ermitteln.

J_{AX} zu 7.0–7.5 Hz, J_{BX} zu 4.5–5.0 Hz und J_{AB} zu 7.0 Hz. Bei der Verbindung **7b** ließ sich der Wert der geminalen Kopplungskonstanten J_{AB} nicht exakt ermitteln. Die Konfigurationszuordnung innerhalb der Isomerenpaare **7** und **8** gelingt mit Hilfe der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der Äthoxy- bzw. Isobutoxyprotonen, die im wesentlichen auf der Anisotropie des Phenylsubstituenten beruht. Wasserstoff-

Atome, die im zeitlichen Mittel etwa über die Ringmitte des Aromaten zu liegen kommen, erfahren eine zusätzliche Abschirmung. Dies ist, wie das Molekülmodell zeigt, besonders bei den zum Phenylkern *cis*-ständigen Alkoxyprotonen in **7b** und **8b** der Fall, die auch tatsächlich gegenüber den entsprechenden Wasserstoff-Atomen ihrer Isomeren **7a** und **8a** um 10 bis 28 Hz nach höherem Feld verschoben sind. Die Nicht-äquivalenz der Methylenprotonen des Äthoxy- bzw. Isobutoxyrestes in **7a** und **8b**, die durch das chirale Zentrum am Cyclopropanring verursacht wird, steht in Einklang mit der cyclischen Struktur der Verbindungen. Der gleiche Effekt ist auch für **7b** und **8a** zu erwarten, jedoch erlaubt hier die Vielfalt der sich überlagernden Resonanz-

Tab. 5. IR-Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) von **7a**, **b** und **8a**, **b** (kapillar)

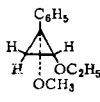
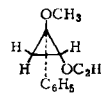
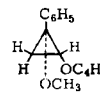
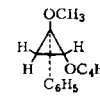
			
7a	7b	8a	8b
3090 vw	3090 vw	3092 vw	3090 vw
3068 vw	3070 vw	3068 vw	3070 vw
3035 vw	3040 vw	3035 vw	3037 vw
2980 m	2985 m		
2940 m	2940 m	2962 s (sh)	2943 s (sh)
2905 m (sh)	2907 m (sh)	2908 m	2902 m
		2878 m	2879 m
2832 vw	2835 vw	2832 w	2828 w
1604 vw	1607 vw	1609 vw	1605 vw
1496 w	1501 w	1502 w	1498 w
		1473 m	1468 m
1450 m (sh)	1451 m (sh)	1456 m	1450 m (sh)
1397 vw	1398 vw	1399 vw	1397 vw
1374 w	1372 vw	1383 vw	1379 vw
		1368 w	1366 w
1351 w	1343 w	1361 w	1348 w
1302 vw (sh)	1323 vw	1301 vw	1337 w
1280 w		1283 w	1292 vw
1248 s	1250 vw (sh)	1252 s	1256 vw (sh)
1195 w	1195 m (sh)	1198 w	1193 m (sh)
		1185 w	1181 s
1171 m (sh)	1174 s	1170 m (sh)	1168 vs (sh)
		1156 w	
1123 s	1126 s	1134 w	1122 m
	1098 m	1112 m	1104 m
1073 s	1081 s (sh)	1073 vs	1081 s (sh)
1059 vs	1055 m	1063 vs	1050 m
1044 w		1041 w	
1025 w	1029 m	1027 w	1028 m
1001 m	1001 vw	1006 m (sh)	987 m
		949 vw	947 w
921 vw	925 vw	921 vw	931 vw
909 w (sh)	904 vw		901 vw
876 vw		874 vw	868 vw
861 vw			
	806 vw		
793 vw	786 vw		
751 s (sh)	763 s	751 s (sh)	765 s
699 vs	699 vs	699 vs	699 vs

absorptionen im Bereich der Ätherprotonen keine eindeutige Zuordnung. Die Diastereotopie der endständigen Methylgruppen des Isobutoxysubstituenten, die sich bei **8b** in Aceton- d_6 schon bei Raumtemperatur zeigt, wird bei **8a** erst unterhalb von -38° in Toluol- d_8 beobachtet.

Die IR-Spektren der unseres Wissens erstmals dargestellten Verbindungen (Tab. 5) sind — deren Äthernatur entsprechend — von charakteristischen Banden im Bereich der C—O-Valenzschwingungen ($1050-1170\text{ cm}^{-1}$) geprägt.

Die massenspektrometrische Fragmentierung der untersuchten Dialkoxy-cyclopropane (Tab. 6) sei am Beispiel **7** diskutiert. Erwartungsgemäß unterscheiden sich die Isomeren **7a** und **7b** nur geringfügig in der Intensität ihrer Bruchstücke. Ihr Hauptzerfallsschema beinhaltet die Abspaltung eines Äthylradikals ($m^* = 138.4$) zum Ion m/e 163, das durch Eliminierung eines Ameisensäuremethylester-Moleküls ($m^* = 65.1$) unter Umlagerung in das Kation $[(C_6H_5)C_2H_2]^+$ (m/e 103), das intensivitätsstärkste Fragment des Spektrums, übergeht. Diese Bruchstücke dominieren auch in den Spektren der Isobutoxy-Derivate **8a** und **8b**.

Tab. 6. Massenspektren von **7a**, **b** und **8a**, **b**. Relative Intensitäten in Klammern

 7a		 7b		 8a		 8b	
<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%	<i>m/e</i>	%
192	(17)	192	(22)	220	(12)	220	(13)
—	—	—	—	189	(4.2)	189	(5.2)
163	(33)	163	(31)	163	(38)	163	(38)
161	(14)	161	(14)	—	—	—	—
147	(28)	147	(28)	147	(26)	147	(26)
135	(5.9)	135	(5.5)	135	(6.3)	135	(6.5)
133	(8.4)	133	(8.4)	133	(13)	133	(15)
121	(6.6)	121	(7.2)	121	(3.9)	121	(4.5)
117	(4.5)	117	(4.8)	117	(7.0)	117	(12)
115	(11)	115	(11)	115	(6.3)	115	(13)
105	(49)	105	(52)	105	(36)	105	(40)
103	(100)	103	(100)	103	(100)	103	(100)
91	(6.8)	91	(7.3)	91	(5.6)	91	(8.8)
77	(41)	77	(43)	77	(25)	77	(29)
57	(9.0)	57	(13)	57	(24)	57	(25)
51	(9.8)	51	(12)	51	(5.6)	51	(7.4)

Einfluß des komplexgebundenen Metalls auf die Produktverteilung

Die thermische Zersetzung der Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]-Komplexe der Metalle der VI. Nebengruppe in Gegenwart von *trans*-Crotonsäure-methylester hatte eine deutliche Abhängigkeit des Verhältnisses der entstandenen Cyclopropan-Isomeren vom Metall ergeben²⁾. Dies wurde mit einer Beteiligung des Komplexmetalls am produktbestimmenden Schritt der Cycloaddition gedeutet. Wir untersuchten nun den Einfluß des Zentralmetalls in Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) (**1**), -molybdän(0) (**9**) und -wolfram(0) (**10**) auf die Produktverteilung der Reaktion

mit Äthylvinyläther (2) unter CO-Druck. Diese Umsetzungen lieferten in allen Fällen die erwarteten Cyclopropan-Isomeren 7a und 7b, deren Verhältnis gaschromatographisch bestimmt wurde. Die Messungen ergaben eine signifikante Abhängigkeit des Isomerenverhältnisses 7a : 7b vom Metall. Beim Übergang vom Chrom-Komplex 1 zu dem des Molybdäns 9 konnte eine geringfügige Erhöhung, im Falle der Wolfram-Verbindung 10 jedoch eine deutliche Abnahme der Stereoselektivität festgestellt werden (Tab. 7). Dies spricht unserer Meinung nach für eine Beteiligung des komplexgebundenen Metalls auch bei der Übertragung des Carbenliganden auf die olefinische Komponente unter den Bedingungen der Druckreaktion.

Tab. 7. Reaktion von $(OC)_5M-C(OCH_3)C_6H_5$ (1, 9, 10) mit Äthylvinyläther (2) unter CO-Druck.

Isomerenverhältnisse der Cyclopropan-Derivate 7 (Standardabweichung: $\pm 2\%$)

	7a : 7b
M = Cr (1)	76 : 24
M = Mo (9)	80 : 20
M = W (10)	64 : 36

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, für die Förderung dieser Untersuchungen, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für die Überlassung von Vinyläthern, Herrn Dozent Dr. C. G. Kreiter für wertvolle Diskussionen über die 1H -NMR-Spektren und Herrn Dozent Dr. J. Müller für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren.

Experimenteller Teil

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 Direkt einlaß- bzw. Gaseinlaßsystem bei einer Elektronenenergie von 50 eV unter Verwendung eines Faraday-Ionen-auffängers bzw. eines SEV-Geräts ausgeführt. Die Intensitäten der Fragment-Ionen wurden ohne Berücksichtigung von Isotopenanteilen angegeben. Gaschromatographische Messungen im analytischen Maßstab erfolgten an einem Perkin-Elmer-Modell 116 mit Hilfe einer mit Apiezon „M“ beschichteten Säule (No. 158-32-059). Zur präparativen Trennung der Cyclopropan-Isomeren diente ein Hupe-Gerät APG 402 (Säule: 2 m \times 20 mm, Silikongummi SE 30 auf Chromosorb P 60/80, 400 ml N_2 /min).

1. *Thermische Zersetzung von $(OC)_5Cr-C(OCH_3)C_6H_5$ (1) in Äthylvinyläther (2)*: Eine Lösung von 2.03 g (6.5 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0)⁷⁾ (1) in 6.22 ml (65 mmol) Äthylvinyläther (2) wird 3 h unter Rückfluß erwärmt. Anschließend wird die Reaktionslösung über Filterflocken filtriert und i. Wasserstrahlvak. eingengt. Destilla-

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

tion des Rückstandes i. Hochvak. bei 80° liefert eine hellgelbe Flüssigkeit, die neben geringen Mengen von 1-Äthoxy-2-methoxy-2-phenylcyclopropan (**7a**, **b**) als Hauptprodukt α -Methoxystyrol (**5**) enthält. Es wird durch Chromatographie in einer wassergekühlten Säule (1.5 × 60 cm) über Al₂O₃ (neutral, Fa. Merck, 6% H₂O) in Hexan gereinigt und ¹H-NMR-spektroskopisch sowie gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischen Proben nachgewiesen. Ausb. 300 mg (46%, bez. auf **1**).

2. *Thermische Zersetzung von (OC)₅Cr-C(OCH₃)C₆H₅ (**1**) in Isobutylvinyläther (**3**):* 2.03 g (6.5 mmol) **1**⁷⁾ werden in 8.0 ml (65 mmol) Isobutylvinyläther (**3**) 3 h auf 50° erwärmt. Anschließend filtriert man über Filterflocken, entfernt den überschüssigen Vinyläther i. Wasserstrahlvak. und destilliert den Rückstand i. Hochvak. bei 80°. ¹H-NMR-Spektrum und Gaschromatogramm des Destillats zeigen das Vorliegen geringer Mengen von 1-Isobutoxy-2-methoxy-2-phenylcyclopropan (**8a**, **b**) neben dem Hauptprodukt α -Methoxystyrol (**5**) an. Dieses wird analog 1. über eine mit Al₂O₃ beschickte Säule chromatographiert und gaschromatographisch identifiziert. Ausb. 250 mg (38%, bez. auf **1**). Nach der die Verbindung **5** enthaltenden Fraktion erhält man aus der darauf folgenden gelben Zone der Säulenchromatographie 95 mg Tricarbonyl(α -methoxystyrol)chrom(0) (**6**) [gelbe Kristalle, Schmp. 97°].

CrC₁₂H₁₀O₄ (270.2) Ber. Cr 19.24 C 53.34 H 3.73 O 23.69
Gef. Cr 19.48 C 53.58 H 3.91 O 23.20
Mol.-Masse 270 (massenspektrometr.)

3. *1-Äthoxy-2-methoxy-2-phenylcyclopropan (**7**):* In einem 250-ml-Rotierautoklaven wird eine Lösung von 3.12 g (10 mmol) **1**⁷⁾ in 9.66 ml (100 mmol) **2** unter 100 at CO 65 h auf 50° erwärmt. Anschließend filtriert man vom entstandenen Cr(CO)₆ ab und engt die Reaktionslösung i. Wasserstrahlvak. ein. Die Destillation des Rückstandes i. Hochvak. bei 50° liefert die isomeren Cyclopropan-Derivate **7a**, **b** als hellgelbe Flüssigkeit. Ausb. 1.18 g (61%, bez. auf **1**). Das Isomerengemisch wird durch präparative Gaschromatographie getrennt und gereinigt. Bei einer Säulentemperatur von 170° erhält man nach 25 bis 27 min **7b** (Reinheit ca. 95%) als farbloses Öl und nach 32.5 bis 34.5 min **7a** (Reinheit ca. 98%) in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 29.5°.

C₁₂H₁₆O₂ (192.2) Ber. C 74.96 H 8.39 O 16.65
7a Gef. C 74.87 H 8.42 O 16.60
Mol.-Masse 192 (massenspektrometr.)
7b: Gef. C 75.11 H 8.22 O 16.50
Mol.-Masse 192 (massenspektrometr.)

4. *1-Isobutoxy-2-methoxy-2-phenylcyclopropan (**8**):* 3.12 g (10 mmol) **1**⁷⁾ werden mit 12.1 ml (100 mmol) **3** analog 3. zur Reaktion gebracht. Das entstandene Cr(CO)₆ wird abfiltriert, die Reaktionslösung i. Wasserstrahlvak. eingengt und der Rückstand bei 50° i. Hochvak. destilliert. Das Destillat enthält die Cyclopropan-Isomeren **8a**, **b**. Ausb. 1.32 g (60%, bez. auf **1**). Sie werden durch präparative Gaschromatographie getrennt. Bei einer Säulentemperatur von 185° erhält man nach 37 bis 39 min **8b** (Reinheit ca. 96%) und nach 45.5 bis 48.5 min **8a** (Reinheit ca. 90%) als farblose Öle.

C₁₄H₂₀O₂ (220.3) Ber. C 76.32 H 9.15 O 14.53
8a: Gef. C 76.22 H 8.92 O 14.10
Mol.-Masse 220 (massenspektrometr.)
8b: Gef. C 76.39 H 8.96 O 13.90
Mol.-Masse 220 (massenspektrometr.)