

# Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen von ungesättigten $\alpha$ -Diazo- $\alpha$ -(trimethylsilyl)essigestern mit Carbonylverbindungen

Mechthild Alt und Gerhard Maas\*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
D-67663 Kaiserslautern, Germany

Eingegangen am 30. März 1994

**Key Words:** Diazo compounds, metal-catalyzed decomposition / Carbonyl ylides / Rhodium(II) perfluorobutyrate, catalyst for diazoester decomposition / 1,3-Dioxolanes

## Transition Metal Catalyzed Reactions of Unsaturated $\alpha$ -Diazo- $\alpha$ -(trimethylsilyl)acetates with Carbonyl Compounds

Some reactions of unsaturated  $\alpha$ -diazo- $\alpha$ -(trimethylsilyl)acetates with aldehydes or acetone under the catalytic action of rhodium(II) perfluorobutyrate or copper(I) triflate have been investigated. Thus, the allylic ester **6a** affords 1,3-dioxolan-4-ones **8** under Rh(II) catalysis; the Cu-catalyzed reaction

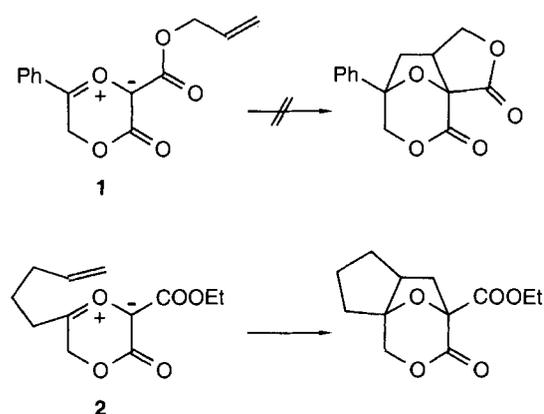
yields **8**, oxirane **9**, and the 3-oxabicyclo[3.1.0]hexane **10**. The propargylic ester **6b** does not react in a clear fashion with benzaldehyde. 1,3-Dioxolanes result from the homoallylic ester **6c** and aldehydes, but enol ether **14** from **6c** and acetone.

Die Reaktion von Carbenen oder Metall-Carben-Komplexen mit Carbonylverbindungen stellt den wohl variationsfähigsten Zugang zu Carbonylyliden dar, die als in der Regel hochreaktive 1,3-Dipole intra- und intermolekulare Folgereaktionen eingehen können<sup>[1]</sup>. Insbesondere die Kombination der intramolekularen Erzeugung eines Carbonylylids aus einem geeigneten Diazoketon mit der nachgeschalteten intermolekularen 1,3-dipolaren Cycloaddition ist häufig realisiert worden<sup>[1–4]</sup>. In letzter Zeit ist vor allem von Padwa und Mitarbeitern die in allen Schritten intramolekulare Variante dieser Tandem-Reaktion intensiv untersucht worden, die in einem Syntheseschritt den regio- und stereospezifischen Aufbau relativ komplexer Sauerstoff-haltiger Polycyclen gestattet<sup>[1a,2,4b,5]</sup>. Von Bedeutung für die vorliegende Arbeit ist in diesem Zusammenhang die Beobachtung, daß es bisher nicht gelungen ist, ein Carbonylylid durch eine [3 + 2]-Cycloaddition an eine olefinische Seitenkette abzufangen, die über eine Carbonester-Funktion mit dem Dipol verknüpft ist<sup>[4b,5]</sup>. So läßt sich etwa das Carbonylylid **1** zwar in einer intermolekularen, aber nicht in einer intramolekularen 1,3-dipolaren Cycloaddition abfangen, während **2** eine glatte intramolekulare Cycloaddition eingeht<sup>[5]</sup> (Schema 1). Nach Padwa könnte dieser Unterschied darauf zurückzuführen sein, daß die Estergruppe in **1** ganz oder weitgehend in der gezeigten *s-cis*-Konformation vorliegt<sup>[6]</sup>, aus der heraus die intramolekulare Cycloaddition nicht erfolgen kann; andere Ursachen sind wegen der strukturellen Unterschiede zwischen **1** und **2** allerdings nicht auszuschließen.

Reaktionssequenzen, bei denen ein Carbonylylid intramolekular aus Carben und Carbonylverbindung erzeugt und dann in einer intramolekularen Cycloaddition abgefangen wurde, scheinen bislang nicht realisiert worden zu sein. Kürzlich haben wir über Erzeugung und Abfangreaktionen von Carbonylyliden des Typs **3** berichtet<sup>[7]</sup>. Mit olefinischen

und acetylenischen Dipolarophilen konnten sie in der gezeigten Konfiguration abgefangen werden, also mit einer *endo*-Anordnung der Estergruppe im W-förmigen<sup>[8]</sup> Dipol. In Anlehnung an diese und Padwas oben skizzierte Ergebnisse sind wir nun der Frage nachgegangen, ob in Carbonylyliden des Typs **4** mit ungesättigtem Esterrest eine intramolekulare [3 + 2]-Cycloaddition stattfinden kann. Voraussetzung wäre hier wiederum, daß sich die Geometrie von **4A** (*s-trans*-Konformation der Estergruppe) realisieren ließe (Schema 2). Unabhängig von der Esterkonformation ist darüber hinaus, ausgehend von der für **4B**  $\leftrightarrow$  **4B'** gezeigten Esterenolat-Konfiguration, mit der 1,5-Cyclisierung des Acylcarbonylylids zu rechnen.

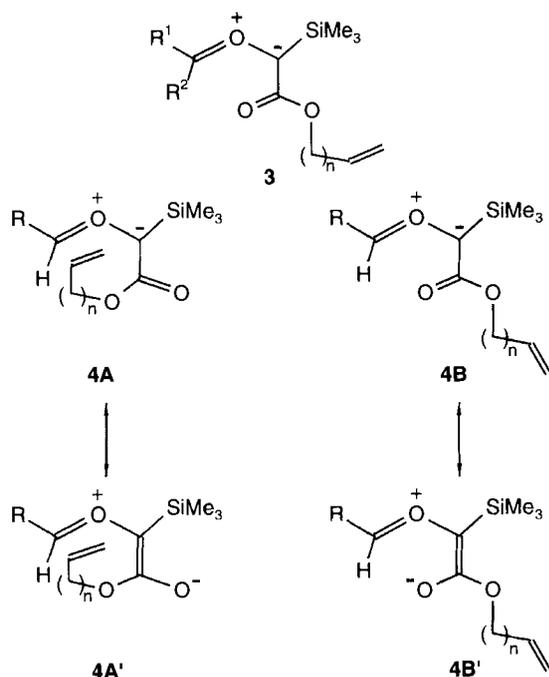
Schema 1



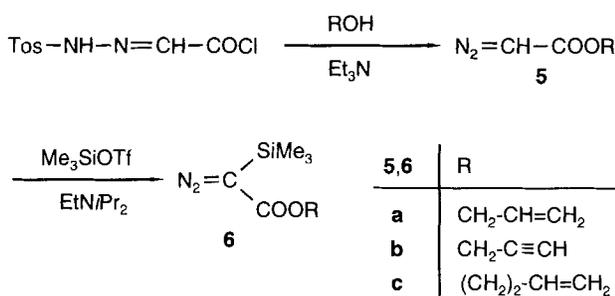
## Ergebnisse

Die Silyldiazoester **6a–c** wurden durch elektrophile Silylierung der ungesättigten Diazoessigestern **5a–c** erhalten, die ihrerseits durch Veresterung und basische Spaltung aus  $\alpha$ -(Tosylhydrazono)acetylchlorid zugänglich waren.

Schema 2. Reaktive Konformation von Carbonylyliden aus Aldehyd und Oxycarbonyl(trimethylsilyl)carbenen;  $n = 1, 2$



Schema 3

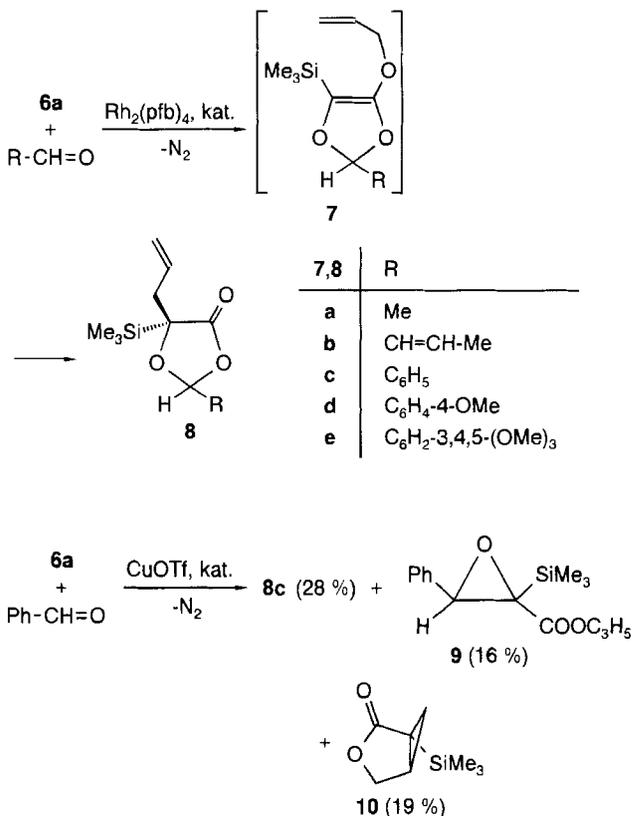


Huisgen und de March haben für die von Diazomalonestern und Aldehyden abgeleitete Carbonylylid-Chemie gezeigt, daß in Hinblick auf die Ausbeuten die Rhodium(II)- und Kupfer-katalysierte Zersetzung der Diazoverbindung der thermischen Reaktionsführung vorzuziehen ist<sup>[9]</sup>. Zur glatten Zersetzung von Diazo(trimethylsilyl)essigestern bei Raumtemperatur eignen sich nach unseren Erfahrungen<sup>[7,10]</sup> lediglich Rhodium(II)-perfluorbutyrat [Rh<sub>2</sub>(pfb)<sub>4</sub>] und Kupfer(I)-triflat [Cu(O<sub>3</sub>SCF<sub>3</sub>), CuOTf]. Dementsprechend wurde zunächst der Diazoessigsäure-allylester **6a** in Gegenwart katalytischer Mengen an Rh<sub>2</sub>(pfb)<sub>4</sub> und eines Überschusses an Acetaldehyd, Crotonaldehyd oder eines aromatischen Aldehyds zersetzt. In jedem Fall wurden lediglich Gemische der Dioxolanone (2 $\alpha$ ,4 $\alpha$ )- und (2 $\alpha$ ,4 $\beta$ )-**8** mit niedriger Diastereoselektivität (1.6 bis 1.0) erhalten (Schema 4). Offensichtlich ist als Zwischenstufe das Dioxol **7** anzunehmen, das eine spontane Claisen-Umlagerung zu **8** eingeht<sup>[11]</sup>. Eine analoge Reaktionsfolge ist kürzlich für die Rhodium(II)-katalysierte Zersetzung von Diazomalonsäure-diallylester sowie von Aryldiazoessigsäure-homoallylester mit Di(*tert*-butyl)thioketen erstmals beschrieben

worden<sup>[12]</sup>. Die Diastereomerenzuordnung der Dioxolanone **8** wurde nicht vorgenommen; zwar lassen sich in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren insbesondere für die Signale der Me<sub>3</sub>Si-Gruppe, von 2-H und von =CH der Allylgruppe signifikante Unterschiede erkennen, doch sind die Anisotropieeffekte der allylischen Doppelbindung und des aromatischen Rings wegen der unbekanntenen Anordnung dieser Substituenten relativ zum Fünfring nicht vorauszusagen.

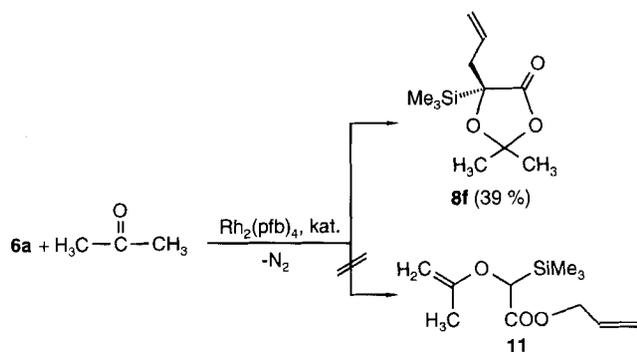
Mit Kupfertriflat als Katalysator wird aus **6a** und Benzaldehyd ein Gemisch aus **8c**, dem Oxiran **9** [vermutlich mit der gezeigten (2 $\alpha$ ,3 $\beta$ )-Konfiguration, vgl. Lit.<sup>[7]</sup>] und dem aus einer intramolekularen Cyclopropanierung hervorgegangenen Bicyclus **10** erhalten. Es ist anzunehmen, daß sowohl **8c** wie auch **9** aus einem intermediären Carbonylylid hervorgehen (siehe unten). Die CuOTf-induzierte konkurrierende Oxiran-Bildung bei praktisch unveränderter Gesamtausbeute an Carbonylylid-Folgeprodukten hatten wir schon bei der entsprechenden Reaktion von  $\alpha$ -Diazo- $\alpha$ -(trimethylsilyl)essigsäure-methylester mit Benzaldehyd beobachtet<sup>[7]</sup>.

Schema 4



Die Rhodium-katalysierte Reaktion von **6a** mit Aceton liefert, analog zur Reaktionssequenz mit Aldehyden, das Dioxolanon **8f**. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Rohlösung gibt es, anders als bei der entsprechenden Umsetzung des Homoallylesters **6c** (siehe unten), keinen Hinweis auf den Enolether **11**; in Analogie zum entsprechenden Enolether **13** wäre für die allylische Methylgruppe ein Signal bei  $\delta \approx 1.8$  erwartet worden.

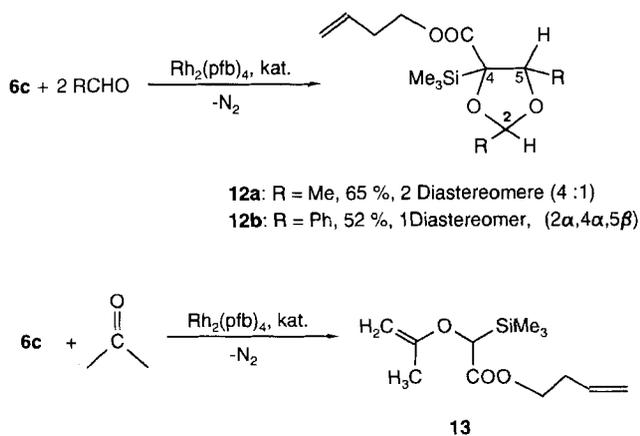
Schema 5



Anders als **6a** liefert der Propargylester **6b** mit Benzaldehyd ein Gemisch nicht trennbarer und nicht identifizierbarer Produkte, gleichgültig ob man die Zersetzung mit  $\text{Rh}_2(\text{pfb})_4$ ,  $\text{CuOTf}$  oder mit  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-OAc})_2]_n$  (bei  $80^\circ\text{C}$ , vgl. Lit.<sup>[7]</sup>) katalysiert. Die Claisen-Umlagerung eines zu **7** analogen Propargyloxy-dioxols hätte hier **8**, Allenyl statt Allyl, liefern sollen, wie dies analog für ein 5-(Propargyloxy)-1,3-oxathiol schon beobachtet wurde<sup>[12]</sup>.

Bei der Rhodium-katalysierten Zersetzung des Diazoessigsäure-homoallylesters **6c** in Gegenwart von überschüssigem Acetaldehyd oder Benzaldehyd werden ausschließlich die 1,3-Dioxolane **12** isoliert (Konfigurationszuordnung von **12b**: siehe Experimenteller Teil). Mit Aceton als Carbonylkomponente entsteht andererseits der Enolether **13** (neben nicht identifizierten Produkten), der sich allerdings beim Versuch der thermischen oder säulenchromatographischen Reinigung zersetzt. In beiden Fällen ist also das Ergebnis von dem der Reaktion von **6a** mit denselben Carbonylverbindungen signifikant verschieden.

Schema 6



## Diskussion

Die Bildung der Produkte **7**, **8**, **9**, **13** läßt sich wohl in jedem Fall als intramolekulare Folgereaktion eines intermediären Carbonylylids **14** deuten, die Bildung von **12** als intermolekulare Abfangreaktion (Schema 7). Durch 1,5-Cyclisierung von **14** entstehen die Dioxole **7**, durch 1,3-Cyclisierung das Oxiran **8**. Die ursprünglich erhoffte intramole-

kulare [3 + 2]-Cycloaddition des Dipols an die über die Estergruppe gebundene ungesättigte Seitenkette wurde dagegen nicht beobachtet. Ob das Ausbleiben der Cycloaddition auf die eingangs erwähnte *s-cis*-Konformation der Estergruppe zurückgeht oder auf eine ungenügende Aktivierung des Dipolarophils, bleibe dahingestellt. Immerhin ist es erwähnenswert, daß in einem strukturell ähnlichen Fall die intramolekulare Cycloaddition eines Thiocarbonylylid-Dipols an eine Doppelbindung auch dann nicht möglich war, wenn letztere durch eine Estergruppe aktiviert war<sup>[12]</sup>.

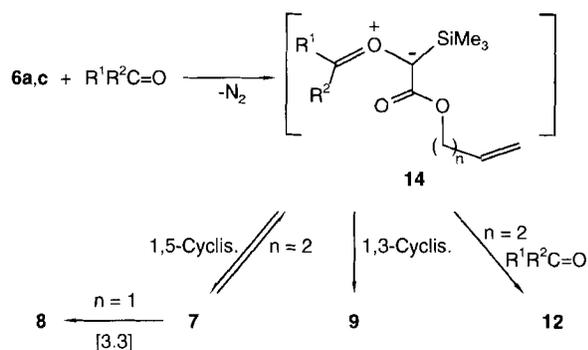
Die Bildung von Dioxolen aus Carbonylverbindungen und Carben(oid)en, die aus 2-Diazo-1,3-diketonen oder 2-Diazo-3-ketoestern erzeugt wurden, ist prinzipiell bekannt<sup>[13,14]</sup>. Formal ist sie als [3 + 2]-Cycloaddition des „Ketocarben-Dipols“ an die C=O-Funktion anzusehen, obwohl im Einzelfall nicht geklärt ist, ob dieser Prozeß unter Beteiligung eines Carbonylylids verläuft oder nicht. Nachdem die Bildung solcher Dipole aus Carbonylverbindungen und zweifach substituierten Carben(oid)en durch intramolekulare Abfangreaktionen prinzipiell bewiesen worden ist (siehe z.B. die Bildung von **3**<sup>[7]</sup> und **12** sowie Lit.<sup>[9]</sup>) und da die für die Cyclisierung solcher acylsubstituierter Carbonylylide benötigte Konfiguration offenbar energetisch günstig ist (Schema 2), spricht nichts gegen den Carbonylylid-Weg zu den Dioxolen **7**. Es überrascht, daß ausgehend vom Homoallylester **6c** keine Dioxole **7** ( $n = 2$ ), sondern Dioxolane **12** gebildet werden. Eine mögliche und in einem vergleichbaren Fall bereits vorgeschlagene<sup>[12]</sup> Erklärung ist, daß die 1,5-Cyclisierung **14**  $\rightarrow$  **7** prinzipiell reversibel ist, so daß letztlich die Carbonylylid-Zwischenstufe durch überschüssige Carbonylverbindung abgefangen wird, während mit  $n = 1$  die spontane Claisen-Umlagerung von **7** zu einem stabilen Endprodukt führt. Offenbar sind 4-Alkoxy-1,3-dioxole, im Gegensatz zu 4-Acyl-1,3-dioxolen<sup>[13,14]</sup> (Push-Pull-Substitution der Doppelbindung), nicht sehr stabil.

Der Enolether **13** kann ebenfalls aus einem Carbonylylid vom Typ **14** hervorgehen, diesmal durch einen 1,4-Proton-Shift. Daß sich ein solcher Enolether zwar aus Aceton und **6c**, nicht aber mit **6a** bildet, deutet an, daß die 1,5-Cyclisierung von **14** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ ) schneller ist als der 1,4-Proton-Shift. Nur wenn der Cyclisierungsschritt reversibel ist, kann sich die Tautomerisierung durchsetzen. Unter diesen Gesichtspunkten wird nun auch verständlich, warum bei Carbonylyliden des (Ethoxycarbonyl)carbens die Enolether-Bildung die übliche Folgereaktion ist<sup>[15]</sup>, während bei von Diacylcarbenen abgeleiteten Carbonylyliden ausschließlich die Cyclisierung beobachtet wird<sup>[13,14]</sup>.

Die mit den ungesättigten Diazoestern **6a** und **6c** erhaltenen Ergebnisse haben gezeigt, daß sowohl mit  $\text{Rh}_2(\text{pfb})_4$  wie auch mit  $\text{CuOTf}$  als Katalysator die Carbonylylid-Bildung initiiert werden kann. Bei **6a** und Kupferkatalyse tritt jedoch die intramolekulare Cyclopropanierung als Konkurrenzreaktion auf. Die Katalysator-abhängige Chemoselektivität bei Carbenoid-Reaktionen ist wohl bekannt; allmählich beginnt sich auch ein Verständnis der Unterschiede abzuzeichnen<sup>[16–18]</sup>. Im vorliegenden Fall kommen sie nicht

überraschend: Wegen der hohen Elektrophilie des bei der Zersetzung von **6a** mit  $\text{Rh}_2(\text{pfb})_4$  intermediär anzunehmenden Metall-Carben-Komplexes<sup>[18]</sup> war hier mit einer deutlichen Bevorzugung der Carbonylylid-Bildung zu rechnen. Dagegen ist die dominierende Rolle von Kupfer-Katalysatoren bei intramolekularen carbenoiden Cyclopropanierungen vielfach dokumentiert<sup>[16,17,19]</sup> und muß wohl auf die Fähigkeit von Kupfer-Carben-Komplexen zur Olefin-Koordination<sup>[20]</sup> zurückgeführt werden. Ähnlich wie **6a** geht auch Diazoessigsäure-allylester selbst unter Kupfer-Katalyse die intramolekulare Cyclopropanierung ein<sup>[21]</sup>. Warum allerdings die Oxiran-Bildung nur bei Kupfer-, nicht aber bei Rhodium-Katalyse beobachtet wird (siehe auch Lit.<sup>[7,9]</sup>), ist nicht bekannt<sup>[22]</sup>.

Schema 7. Carbonylylide als gemeinsame Zwischenstufe bei der Bildung von **8**, **9**, **12** und **13**



Für die finanzielle Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Der *Hoechst AG* danken wir für eine Chemikalienspende.

## Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer Infrarot Spectrophotometer 397. –  $^1\text{H-NMR}$ : Varian EM 390 (90 MHz), Bruker AM 400 (400 MHz), interner Standard  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta = 5.32$ ) oder  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta = 7.24$ ), soweit nicht anders vermerkt, werden 400-MHz-Daten angegeben. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Bruker AM 400 (100.56 MHz); interner Standard  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77.0$ ). In allen Fällen wurde  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel verwendet. – Elementaranalysen: Perkin-Elmer EA 240. – Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. – Säulenchromatographische Trennungen: Kieselgel, Lobar-Säulen der Fa. Merck. – Rhodium(II)-perfluorbutyrat  $[\text{Rh}_2(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_4]$ ,  $\text{Rh}(\text{pfb})_4$ <sup>[23]</sup> und  $\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3) \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$ <sup>[20]</sup> wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert.

$\alpha$ -Diazoessigester **5a–c**: Die Synthese erfolgte analog einer Vorschrift von  $\alpha$ -Diazoessigsäure-(2-butenyl)ester<sup>[24]</sup> ausgehend von  $\alpha$ -(Tosylhydrazono)acetylchlorid (20 g, 0.076 mol).

a)  $\alpha$ -Diazoessigsäure-allylester (**5a**): Orangefarbenes Öl, Sdp.  $30^\circ\text{C}/0.01$  mbar (Kurzweg-Destillation), Ausb. 2.50 g (26%). Die Verbindung wurde bereits auf anderem Weg hergestellt<sup>[21]</sup>.

b)  $\alpha$ -Diazoessigsäure-(2-propinyl)ester (**5b**): Gelbes Öl, Sdp.  $40^\circ\text{C}/0.004$  mbar (Kugelrohr), Ausb. 1.14 g (12%). – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3120 \text{ cm}^{-1}$  ( $\equiv\text{CH}$ ) s, 2120 ( $\text{C}=\text{N}_2$ ) s. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.45$  (t, H), 4.65 (d,  $\text{CH}_2$ ), 4.81 (s,  $\text{HC}=\text{N}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 46.4$  ( $\text{C}=\text{N}_2$ ), 52.2 ( $\text{CH}_2$ ), 75.2 ( $\equiv\text{CH}$ ), 77.7 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 166.1 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

–  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$  (124.1): ber. C 48.39, H 3.26, N 22.58; gef. C 48.3, H 3.5, N 21.1.

c)  $\alpha$ -Diazoessigsäure-(3-butenyl)ester (**5c**): Orangefarbene Flüssigkeit, Sdp.  $40^\circ\text{C}/0.008$  mbar, Ausb. 6.18 g (58%). – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2080 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}_2$ ) s, 1685–1660 ( $\text{C}=\text{O}$ ) s, breit. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.41$  (m,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ), 4.21 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 4.74 (s,  $\text{HC}=\text{N}_2$ ), 5.07–5.15 (m,  $\text{CH}_2=$ ), 5.78 (m,  $=\text{CH}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 33.1$  ( $=\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 46.0 ( $\text{C}=\text{N}_2$ ), 63.6 ( $\text{OCH}_2$ ), 117.2 ( $\text{CH}_2=$ ), 133.6 ( $=\text{CH}$ ), 166.6 ( $\text{C}=\text{O}$ ). –  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$  (140.1): ber. C 51.42, H 5.75, N 19.99; gef. C 52.0, H 5.9, N 18.5.

$\alpha$ -Diazo- $\alpha$ -(trimethylsilyl)essigsäureester **6a–c**: Die Synthese erfolgte analog einer Literaturvorschrift<sup>[25]</sup> aus den Diazoestern **5a–c** (10 mmol) und Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat (10 mmol) in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin (10 mmol).

a)  $\alpha$ -Diazo- $\alpha$ -(trimethylsilyl)essigsäure-allylester (**6a**): Gelbes Öl, Sdp.  $40^\circ\text{C}/0.01$  mbar, Ausb. 1.43 g (72%). – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2080 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}_2$ ) s, 1670 ( $\text{C}=\text{O}$ ) s, 1290–1240 s, breit, 1205 s, 1175 s, 1080 s. –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz):  $\delta = 0.20$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 4.65 (d,  $\text{OCH}_2$ ), 5.10–5.45 (m,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 5.63–6.23 (m,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 48.0$ , H 6.8, N 14.5.

b)  $\alpha$ -Diazo- $\alpha$ -(trimethylsilyl)essigsäure-(2-propinyl)ester (**6b**): Gelbes Öl, Sdp.  $45^\circ\text{C}/0.01$  mbar, Ausb. 1.45 g (74%). – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3310 \text{ cm}^{-1}$  ( $\equiv\text{CH}$ ) m, 2100 s ( $\text{C}=\text{N}_2$ ), 1680 s, ( $\text{C}=\text{O}$ ) s. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.21$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.41 (t,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 4.67 (d,  $\text{OCH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = -1.7$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 44.7 ( $\text{C}=\text{N}_2$ ), 51.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 74.6 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 77.7 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 168.1 ( $\text{C}=\text{O}$ ). –  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$  (196.4): ber. C 48.93, H 6.16, N 14.27; gef. C 47.7, H 6.0, N 13.4.

c)  $\alpha$ -Diazo- $\alpha$ -(trimethylsilyl)essigsäure-(3-butenyl)ester (**6c**): Gelbes Öl, Sdp.  $40^\circ\text{C}/0.01$  mbar, Ausb. 1.59 g (75%). – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2080 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}_2$ ) s, 1675 ( $\text{C}=\text{O}$ ) s, 1265–1235 ss, breit. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.25$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 2.39 (m,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ), 4.18 (t,  $\text{OCH}_2$ ), 5.02–5.11 (m,  $\text{CH}_2=$ ), 5.78 (m,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = -1.6$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 33.2 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 63.6 ( $\text{OCH}_2$ ), 117.1 ( $\text{CH}_2=$ ), 134.0 ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ), 168.5 ( $\text{C}=\text{O}$ ); das Signal für  $\text{C}=\text{N}_2$  wurde nicht gefunden. –  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$  (212.5): ber. C 50.91, H 7.59, N 13.2; gef. C 51.0, H 7.5, N 12.9.

Allgemeine Vorschrift zur Zersetzung der Silyl-Diazoester **6a–c**: Die Lösung von Diazoester (2–3 mmol) und Aldehyd (1 Äquiv. bezogen auf Diazoester) in ca. 20 ml Dichlormethan wird bei Raumtemp. über einen Zeitraum von 2–3 h zu einer Lösung von Aldehyd (1 Äquiv.) und Katalysator (1–5 mol-% bezüglich der eingesetzten Diazoverbindung) in ca. 15 ml Dichlormethan getropft. Nach vollständiger Stickstoff-Entwicklung (IR-Kontrolle auf Abwesenheit der Diazo-Valenzschwingung) wird das Lösungsmittel bei  $20^\circ\text{C}/0.01$  mbar entfernt. Die weitere Aufarbeitung des Rohprodukts wird nachstehend beschrieben.

2-Methyl-5-(2-propenyl)-5-(trimethylsilyl)-1,3-dioxolan-4-on (**8a**): Diazoester **5a** (572 mg, 2.88 mmol) wird mit Rhodium(II)-perfluorbutyrat (76 mg, 0.07 mmol, 2.5 mol-%) in Gegenwart von 254 mg (5.76 mmol) Acetaldehyd gemäß der allgemeinen Vorschrift zersetzt. Kugelrohrdestillation bei  $35^\circ\text{C}/0.03$  mbar liefert **8a** (301 mg, 48%) als Diastereomerenmischung im Verhältnis 1.6:1. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1765\text{--}1755 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) s, 1630 m, 1395 s, 1340 s, 1245 s, 1190 s, 1130 s, 1105 s, 1060 s. –  $^1\text{H-NMR}$  (Hauptisomer/Nebenisomer):  $\delta = 0.15/0.18$  (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.45/1.47 (d, 2-Me), 2.44–2.62 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5.12–5.24 (m,  $\text{CH}_2=$ ), 5.72/5.62 (q, 2-H), 5.75–5.91 (m,  $=\text{CH}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = -4.4/-3.7$  ( $\text{SiMe}_3$ ), 21.0/21.6 (2-Me), 37.5 ( $\text{CH}_2$ ), 78.5/79.3 (C-5), 103.1/101.9 (d,  $J = 171.9/171.9$  Hz, C-2), 119.7/119.4 ( $=\text{CH}_2$ ), 132.5/132.1 ( $\text{CH}=\text{}$ ), 176.7/

175.9 (C=O). –  $C_{10}H_{18}O_3Si$  (214.3): ber. C 56.04, H 8.47; gef. C 55.2, H 8.3.

2-(1-Propenyl)-5-(2-propenyl)-5-(trimethylsilyl)-1,3-dioxolan-4-on (**8b**): Diazoester **5a** (437 mg, 2.2 mmol) wird mit Rhodium(II)-perfluorbutyrat (109 mg, 0.25 mmol, 1.1 mol-%) in Gegenwart von 300 mg (4.3 mmol) Crotonaldehyd zersetzt. Aus dem Rohprodukt erhält man durch zweimalige Destillation im Kugelrohr bei 70°C/0.1 mbar 297 mg (56%) **8b** als Diastereomerenmischung im Verhältnis 1.2:1. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1765\text{ cm}^{-1}$  (C=O) s, 1665 w, 1630 w, 1245 s, 1185 s, 1125 m, 1105 m, 1070 m. –  $^1H$ -NMR (Hauptisomer/Nebenisomer):  $\delta = 0.10/0.14$  (s, SiMe<sub>3</sub>), 1.76 (d, CH<sub>3</sub>), 2.41–2.56 (m, CH<sub>2</sub>), 5.08–5.19 (m, CH<sub>2</sub>=), 5.64–5.99 (m, alle CH=). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = -4.4/-3.8$  (SiMe<sub>3</sub>), 17.33/17.38 (=CH–Me), 37.52/37.57 (CH<sub>2</sub>), 78.3/78.8 (C-5), 105.1/104.1 (d,  $J = 173.2/173.2$  Hz, C-2), 119.6/119.3 (=CH<sub>2</sub>), 126.5/127.0 (d), 132.4/132.0 (d), 134.61/134.71 (d), 176.4/175.6 (C=O). –  $C_{12}H_{20}O_3Si$  (240.4): ber. C 59.96, H 8.39; gef. C 59.7, H 8.2.

#### Zersetzung von **6a** in Gegenwart von Benzaldehyd

a) Diazoester **6a** (440 mg, 2.26 mmol) wird mit Rhodium(II)-perfluorbutyrat (114 mg, 0.11 mmol, 5 mol-%) in Gegenwart von 460 mg (4.44 mmol) Benzaldehyd zersetzt. Überschüssiger Benzaldehyd wird im Kugelrohr bei 40°C/0.1 mbar abdestilliert. Bei 90°C/0.1 mbar erhält man ein farbloses Öl, das säulenchromatographisch weiter gereinigt wird (Ether/Petrolether, 1:1). Man erhält 263 mg (42%) 2-Phenyl-5-(2-propenyl)-5-(trimethylsilyl)-1,3-dioxolan-4-on (**8c**) als Diastereomerenmischung im Verhältnis von 1.6:1. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1765\text{ cm}^{-1}$  (C=O) s, 1630 w (C=C), 1460 m, 1375 m, 1313 m, 1285 s, 1215 s, 1175 s, 1120 s, 1075 s, 1015 s. –  $^1H$ -NMR (Hauptisomer/Nebenisomer):  $\delta = 0.04/0.15$  (s, SiMe<sub>3</sub>), 2.49–2.53 (m, CH<sub>2</sub>), 5.01–5.21 (m, CH<sub>2</sub>=), 5.87/5.68 (m<sub>c</sub>, =CH), 6.42/6.22 (s, 2-H), 7.27–7.39 (m, Ph). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = -4.0/-3.3$  (SiMe<sub>3</sub>), 37.6/37.9 (CH<sub>2</sub>), 78.9/79.7 (C-5), 104.1/103.1 (d,  $J = 173.0/172.7$  Hz, C-2), 119.9/119.5 (=CH<sub>2</sub>), 126.1/126.6 (d), 128.4 (d), 129.8/130.0 (d), 132.5/132.3 (d), 136.0/135.9 (s), 176.4/175.5 (C=O). –  $C_{15}H_{20}O_3Si$  (276.4): ber. C 65.19, H 7.29; gef. C 65.0, H 7.2.

b) Die bei der Zersetzung von **6a** (448 mg, 2.26 mmol) mit Kupfertriflat (52 mg, 0.21 mmol, 7.4 mol-%) in Gegenwart von Benzaldehyd (0.48 g, 4.64 mmol) erhaltene Reaktionslösung wird nach beendeter Stickstoff-Entwicklung über neutrales Aluminiumoxid filtriert, das Lösungsmittel bei 20°C/0.01 mbar entfernt und überschüssiger Benzaldehyd im Kugelrohr bei 40°C/0.01 mbar abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgetrennt (Ether/Petrolether, 6:4). Die erste Fraktion (258 mg) ist ein Gemisch von 3-Phenyl-2-(trimethylsilyl)-2-oxirancarbonsäure-(2-propenyl)ester (**9**) und Dioxolanon **8c** im Verhältnis 1:1.7 (Ausb. 16 bzw. 28%). Die zweite Fraktion liefert 1-(Trimethylsilyl)-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan-2-on (**10**) (72 mg, 19%), Schmp. 37°C. – Daten von **9**:  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.10$  (s, SiMe<sub>3</sub>), 4.10 (s, 3-H), 4.79 (m, OCH<sub>2</sub>); die übrigen Signale sind von Signalen für **10** überlagert. –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = -2.1$  (SiMe<sub>3</sub>), 57.4 (C-2), 61.9 (C-3), 65.7 (OCH<sub>2</sub>), 119.0 (=CH<sub>2</sub>), 172.0 (C=O). – Daten von **10**: IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1725\text{ cm}^{-1}$  (C=O) s, 1370 m, 1245 s, 1210 m, 1110 m, 1070 m, 1045 s, 999 s. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.10$  (s, SiMe<sub>3</sub>), 0.94 und 1.14 (AB-Teil von ABX, 6-H<sub>2</sub>), 2.09 (m, 5-H), 4.24 (m, OCH<sub>2</sub>). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = -3.2$  (SiMe<sub>3</sub>), 15.71 (C-6), 15.86 (C-1), 22.5 (C-6), 68.4 (C-4), 178.8 (C=O). –  $C_8H_{14}O_2Si$  (170.3): ber. C 56.43, H 8.29; gef. C 54.8, H 8.3.

2-(4-Methoxyphenyl)-5-(2-propenyl)-5-(trimethylsilyl)-1,3-dioxolan-4-on (**8d**): Diazoester **6a** (586 mg, 3.01 mmol) wird mit Rhodium(II)-perfluorbutyrat (144 mg, 0.13 mmol, 4.5 mol-%) in Gegenwart von 754 mg (5.54 mmol) Anisaldehyd zersetzt. Überschüssiger Anisaldehyd wird im Kugelrohr bei 45°C/0.1 mbar abdestil-

liert. Bei 110°C/0.09 mbar erhält man ein farbloses Öl, das säulenchromatographisch weiter gereinigt wird (Ether/Petrolether, 1:1). Man erhält so 476 mg (51%) **8d** als 1:1-Diastereomerenmischung, Schmp. 42°C. – IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1755\text{ cm}^{-1}$  (C=O) s, 1605 m, 1255 ss. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.15/0.24$  (s, SiMe<sub>3</sub>), 2.55–2.71 (m, CH<sub>2</sub>), 3.77 (s, OMe), 5.11–5.25 (m, CH<sub>2</sub>=), 5.82/5.95 (m<sub>c</sub>, =CH), 6.24/6.44 (s, 2-H). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = -4.0/-3.3$  (SiMe<sub>3</sub>), 37.5/37.8 (CH<sub>2</sub>), 55.2 (OMe), 78.9/79.8 (C-5), 103.3/104.3 (d,  $J = 172.4/172.9$  Hz, C-2), 119.6/119.9 (=CH<sub>2</sub>), 127.1 (d), 128.3 (d), 132.4/132.6 (d), 160.8/161.0 (s), 175.65/175.74 (C=O). –  $C_{16}H_{22}O_4Si$  (306.4): ber. C 62.71, H 7.24; gef. C 62.6, H 7.1.

5-(2-Propenyl)-2-(3,4,5-trimethoxyphenyl)-5-(trimethylsilyl)-1,3-dioxolan-4-on (**8e**): Diazoester **6a** (440 mg, 2.22 mmol) wird mit Rhodium(II)-perfluorbutyrat (69 mg, 0.07 mmol, 2.9 mol-%) in Gegenwart von 1.70 g (8.8 mmol) 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd zersetzt. Bei 150°C/0.01 mbar wird überschüssiger Trimethoxybenzaldehyd im Kugelrohr abdestilliert. Das Produkt destilliert bei 200°C/0.01 mbar und wird säulenchromatographisch weiter gereinigt (Ether/Petrolether, 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 20°C/0.01 mbar erhält man 186 mg (23%) **8e** als Diastereomerenmischung im Verhältnis 1.25:1. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1775-1755\text{ cm}^{-1}$  (C=O) s, 1630 w (C=C), 1585 s, 1495 s, 1450 vs, 1420 vs, 1370 vs, 1320 vs, 1255 s, 1235 vs, 1180 vs, 1150 vs, 1165 vs, 1095 s, 1000 s, 1040 s. –  $^1H$ -NMR (Hauptisomer/Nebenisomer):  $\delta = 0.16/0.25$  (s, SiMe<sub>3</sub>), 2.57–2.68 (m, CH<sub>2</sub>), 3.81–3.83 (OMe), 5.13–5.31 (m, CH<sub>2</sub>=), 5.98/5.82 (m<sub>c</sub>, =CH), 6.44/6.23 (s, 2-H), 6.67–6.71 (m, Ph). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = -3.9/-3.4$  (SiMe<sub>3</sub>), 37.64/37.69 (CH<sub>2</sub>), 56.1 (2 OMe), 60.7 (OMe), 79.0/79.8 (C-5), 104.1/103.1 (d,  $J = 174.5/172.8$  Hz, C-2), 104.0/103.3 (Aryl-*o*-C), 120.0/119.4 (=CH<sub>2</sub>), 131.2 (s), 132.4/132.6 (d), 139.1/139.4 (s), 153.3 (s), 176.3/175.3 (C=O). –  $C_{18}H_{26}O_6Si$  (366.5): ber. C 58.99, H 7.15; gef. C 59.1, H 7.0.

2,2-Dimethyl-5-(2-propenyl)-5-(trimethylsilyl)-1,3-dioxolan-4-on (**8f**): Diazoester **6a** (400 mg, 2.02 mmol) wird mit Rhodium(II)-perfluorbutyrat (73 mg, 0.07 mmol, 3.5 mol-%) in Gegenwart von Aceton (465 mg, 8.00 mmol) zersetzt. Die Kugelrohrdestillation liefert bei 90°C/0.01 mbar ein Öl, welches säulenchromatographisch weiter gereinigt wird (Ether/Petrolether, 1:1). Man erhält **8f** als farbloses Öl (180 mg, 39%), das noch eine Verunreinigung enthält. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1755\text{ cm}^{-1}$  (C=O) s, 1625 w. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.14$  (s, SiMe<sub>3</sub>), 1.52, 1.53 (jeweils s, 2-Me<sub>2</sub>), 2.57 (m<sub>c</sub>, CH<sub>2</sub>), 5.09–5.13 (m, CH<sub>2</sub>=), 5.73–5.83 (m, CH<sub>2</sub>=CH). Signale einer Verunreinigung bei  $\delta = 2.10$  (s), 4.05–4.15, 4.40–4.60 und 5.10–5.25. –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = -3.4$  (SiMe<sub>3</sub>), 28.1 und 29.2 (2-Me<sub>2</sub>), 39.5 (CH<sub>2</sub>), 78.7 (C-5), 110.6 (C-2), 119.1 (CH<sub>2</sub>=), 133.2 (=CH), 176.0 (C=O). –  $C_{11}H_{20}O_3Si$  (228.4): ber. C 57.85, H 8.83; gef. C 56.4, H 8.2.

2,5-Dimethyl-4-(trimethylsilyl)-1,3-dioxolan-4-carbonsäure-(3-butenyl)ester (**12a**): Diazoester **6c** (82 mg, 0.39 mmol) wird mit Rhodium(II)-perfluorbutyrat (23 mg, 0.02 mmol, 1.4 mol-%) in Gegenwart von 68 mg (0.78 mmol) Acetaldehyd zersetzt. Die Kugelrohrdestillation liefert bei 90°C/0.1 mbar 69 mg (65%) **12a** als Gemisch zweier Diastereomere im Verhältnis 4:1. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1725-1705\text{ cm}^{-1}$  (C=O) s, breit, 1630 w, 1240 s, 1200 s, 1120 m, 1060 s. –  $^1H$ -NMR (Hauptisomer/Nebenisomer):  $\delta = 0.12/0.14$  (SiMe<sub>3</sub>), 1.24, 1.28/1.38, 1.43 (4 d, 2-Me, 5-Me), 2.38–2.43 (m, CH<sub>2</sub>), 4.07–4.26 (m, OCH<sub>2</sub>, 5-H); 5.06–5.09 (m, CH<sub>2</sub>=), 5.42 (q, 2-H, Hauptisomer) 5.73–5.80 (m, CH<sub>2</sub>=CH- und 2-H, Nebenisomer). –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = -3.7/-2.3$  (SiMe<sub>3</sub>), 16.8/18.6 und 20.5/19.6 (2-Me, 5-Me), 33.08/33.09 (CH<sub>2</sub>), 63.8/64.2 (OCH<sub>2</sub>), 75.6 (C-5), 81.9 (C-4), 101.2/101.0 (C-2), 117.5/117.6 (H<sub>2</sub>C=), 133.9/133.8 (CH=CH<sub>2</sub>), 176.0/172.9 (C=O). –  $C_{13}H_{24}O_4Si$  (272.4): ber. C 57.32, H 8.88; gef. C 56.4, H 8.6.

(2*a*, 4*a*, 5*β*)-2,5-Diphenyl-4-(trimethylsilyl)-1,3-dioxolan-4-carbonsäure-(3-butenyl)ester (**12b**): Diazoester **6c** (422 mg, 1.99 mmol) wird mit Rhodium(II)-perfluorbutyrat (39 mg, 0.04 mmol, 1.8 mol-%) in Gegenwart von Benzaldehyd (424 mg, 4.00 mmol) zersetzt. Überschüssiger Benzaldehyd wird bei 40°C/0.001 mbar im Kugelrohr abdestilliert. Bei 90°C/0.001 mbar erhält man ein farbloses Öl, welches säulenchromatographisch weiter gereinigt wird (Ether/Petrolether, 3:7). Nach Umkristallisieren aus Pentan erhält man 403 mg (52%) **12b**, Schmp. 56°C. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1725 cm<sup>-1</sup> (C=O) s, 1630 w, 1485 w, 1445 m, 1245 s, 1210 s, 1200 s, 1090 s, 1065 s, 1020 m. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 0.40 (SiMe<sub>3</sub>), 2.09 (m, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>); 3.58, 4.09 (jeweils dt, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.05–5.15 (m, CH<sub>2</sub>=), 5.50 (s, 4-H), 5.50–5.72 (m, CH<sub>2</sub>=CH), 6.76 (s, 2-H), 7.45–7.75 (m, 2 Ph). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = -2.4 (SiMe<sub>3</sub>), 33.0 (CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>), 64.2 (OCH<sub>2</sub>), 83.6 (C-5), 85.0 (C-4), 105.8 (C-2), 117.7 (CH<sub>2</sub>=), 127.4–129.8 (aromat. CH), 134.5 (CH<sub>2</sub>=CH), 138.4 (s), 138.6 (s), 172.9 (C=O). – C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Si (396.5): ber. C 69.71, H 7.33; gef. C 69.6, H 7.2. – Die Konfigurationszuordnung von **12b** ergibt sich durch <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich mit einer ähnlichen Verbindung (OMe statt OCH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>[7]</sup>). Die Abschirmung eines OCH<sub>2</sub>-Protons sowie die Entschirmung von 2-H sind den Anisotropieeffekten des Phenylrings an C-5 zuzuschreiben, der etwa orthogonal zum Heterocyclus steht.

Zersetzung von **6c** in Gegenwart von Aceton: Diazoester **6c** (660 mg, 3.31 mmol) wird mit Rhodium(II)-perfluorbutyrat (49 mg, 0.05 mmol, 1.4 mol-%) in Gegenwart von 726 mg (12.52 mmol) Aceton zersetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei 20°C/0.003 mbar zeigt ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rückstandes an, daß vorwiegend  $\alpha$ -(Isopropenyloxy)- $\alpha$ -(trimethylsilyl)essigsäure-(3-butenyl)ester (**13**), entstanden ist. Bei der destillativen Aufarbeitung (Kugelrohr, 90°C/0.003 mbar) zersetzt sich **13**. Das erhaltene Substanzgemisch (438 mg) zersetzt sich bei der Säulenchromatographie weiter. Man erhält nur Fraktionen mit weniger als 10 mg Substanz. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz) von **13**:  $\delta$  = 0.13 (s, SiMe<sub>3</sub>), 1.80 (s, Me), 2.20–2.45 (m, CH<sub>2</sub>CH=), 3.72 (s, OCH), 4.02–4.28 (m, OCH<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>=C–O), 4.90–5.10 (m, CH<sub>2</sub>=CH), 5.45–5.90 (m, CH<sub>2</sub>=CH).

- [1] Übersichten: [1<sup>a</sup>] A. Padwa, S. F. Hornbuckle, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 263–309. – [1<sup>b</sup>] O. M. Nefedov, E. A. Shapiro, A. B. Dyatkin, *The Chemistry of Acid Derivatives, Supplement B*, (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1992**, Bd. 2, Part 2, S. 1475–1636.  
[2] A. Padwa, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 22–28.

- [3] T. Ibata, H. Nakano, H. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1362–1370, und dort zitierte frühere Arbeiten.  
[4] [4<sup>a</sup>] A. Padwa, R. L. Chinn, S. F. Hornbuckle, Z. J. Zhang, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3271–3278. – [4<sup>b</sup>] A. Padwa, S. F. Hornbuckle, G. E. Fryxell, Z. J. Zhang, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5747–5757.  
[5] A. Padwa, D. C. Dean, D. J. Fairfax, S. L. Xu, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4646–4655.  
[6] In Essigsäure-methylester ist die *s-cis*-Konformation um 8.5 kcal/mol stabiler als die *s-trans*-Konformation: C. E. Blom, H. H. Günthard, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *84*, 267–271.  
[7] M. Alt, G. Maas, *Tetrahedron* **1994**, im Druck.  
[8] K. N. Houk, N. G. Rondan, C. Santiago, C. J. Gallo, R. Wells Gandour, G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1504–1512.  
[9] P. de March, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4952; R. Huisgen, P. de March, *ibid.* 4953–4954.  
[10] G. Maas, M. Gimmy, M. Alt, *Organometallics* **1992**, *11*, 3813–3820.  
[11] Die Beschleunigung der Claisen-Umlagerung durch Donorsubstituenten an beiden Positionen der Enoether-Doppelbindung wurde theoretisch vorausgesagt: C. J. Burrows, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6984–6986.  
[12] H. Nakano, T. Ibata, *Chem. Express* **1992**, *7*, 789–792.  
[13] M. E. Alonso, P. Jano, *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, *17*, 721–725.  
[14] M. E. Alonso, A. W. Chitty, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4181–4184; M. E. Alonso, M. del Carmen Garcia, A. W. Chitty, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3445–3449.  
[15] J. A. Landgrebe, H. Iranmanesh, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1244–1245; A. C. Lottes, J. A. Landgrebe, K. Larsen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4089–4092.  
[16] M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919–939.  
[17] G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *137*, 75–253.  
[18] A. Padwa, D. J. Austin, A. T. Price, M. A. Semones, M. P. Doyle, M. N. Protopopova, W. R. Winchester, A. Tran, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8669–8680.  
[19] S. T. Burke, P. A. Grieco, *Org. React.* **1979**, *26*, 361–475.  
[20] R. G. Salomon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3300–3310.  
[21] W. Kirmse, H. Dietrich, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 4027–4032.  
[22] Im Rhodium-Fall könnte ein Carbonylylid-Metall-Komplex vorliegen, in dem die negative Ladung durch das Metallfragment ML<sub>n</sub> wirksam stabilisiert wäre; im Kupfer-Fall erscheint die rasche Dissoziation eines solchen Komplexes durchaus plausibel. Die leichte 1,3-Cyclisierung freier Carbonylylide ist hinreichend bekannt<sup>[1]</sup>.  
[23] R. S. Drago, J. R. Long, R. Cosmano, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2196–2202.  
[24] C. J. Blankley, F. J. Sauter, H. O. House, *Org. Synth., Coll. Vol. V*, **1973**, 258–263.  
[25] T. Allspach, H. Gumbel, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 33–39.

[132/94]