

die Lösung von 4.52 g (0.04 mol) Isocyan-essigsäure-äthylester^[4]. Anschließend tropfte man die Lösung von 2.16 g (0.02 mol) Chlorkohlensäureäthylester hinzu, wobei die Temperatur nicht über 10°C stieg. Man zog das Solvens im Wasserstrahlvakuum ab (Rotationsverdampfer), setzte 1.2 g (0.02 mol) Eisessig und 25 ml Wasser zu, extrahierte mit Äther und arbeitete wie üblich auf. Bei der fraktionierenden Destillation erhielt man (neben 2 g Isocyanessigsäureäthylester, $K_p = 40^\circ\text{C}/0.2\text{ Torr}$) 2.4 g (6d) [NMR (CCl_4): $\tau = 2.4$ (H^2/s); IR (Film): ν (C—H) = 3130 cm^{-1} , ν (C=N) = 1620 cm^{-1} , ν (C=C) = 1510 cm^{-1}].

5-Isopropyl-oxazol (6k)

Zur Lösung von 1.64 g (0.04 mol) Methylisocyanid^[4] in 30 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei -70 bis -60°C in ca. 15 min 16 ml einer 2.5 N Lösung von Butyllithium in Pentan (0.04 mol). Dann tropfte man 4.6 g (0.04 mol) Isobuttersäure-*N,N*-dimethylamid so zu, daß die Temperatur nicht über -50°C stieg. Man ließ auf 0°C kommen, fügte 2.4 g (0.04 mol) Eisessig hinzu, zog das Solvens bei 25°C im Wasserstrahlvakuum ab (Rotationsverdampfer), versetzte mit 25 ml Wasser und ätherte aus. Die übliche Aufarbeitung lieferte 2.44 g (55%) (6k) [NMR (CCl_4): $\tau = 2.3$ (H^2/s); IR (Film): ν (C—H) = 3130 cm^{-1} , ν (C=N) = 1580 cm^{-1} , ν (C=C) = 1510 cm^{-1}].

Eingegangen am 8. März 1971 [Z 371 b]

[1] Synthesen mit α -metallierten Isocyaniden, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: U. Schöllkopf, D. Hoppe u. R. Jentsch, Angew. Chem. 83, 357 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Heft 5 (1971).

[2] Vgl. J. W. Cornforth in R. C. Elderfield: Heterocyclic Compounds. Wiley, New York 1957, Bd. 5, S. 377ff.

[3] Zur säurekatalysierten Cyclisierung (der auf konventionellem Wege nur schwierig darstellbaren) β -Oxo-isocyanide vgl. I. Hagedorn, Angew. Chem. 73, 26 (1961).

[4] I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer u. K. Offermann, Angew. Chem. 77, 492 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 472 (1965).

Intramolekulare Photocycloaddition von 7,7'-Polymethylenedioxcumarinen^[**]

Von L. Leenders und F. C. De Schryver^[*]

Wie wir fanden, läßt sich die intramolekulare Photocycloaddition von *N,N'*-Alkylendimaleiminiden^[1] auch auf Polymethylenedioxcumarine (1) übertragen.

[a]	n	Fp ($^\circ\text{C}$)	(1)		NMR (δ) [c]		[a]	Ausb. (%)	Fp ($^\circ\text{C}$) [d]	(2) + (3)		NMR (δ) [e]
			IR (ν , cm^{-1}) [b]	C=O C=C <i>cis</i>	H _A H _B					IR (ν , cm^{-1})	C=O [b]	
(1a)	3	184–185.5	1720	3050, 1400	7.88 6.22		(2a)	38	241	1760		4.33
(1b)	4	182–183.5	1717	3045, 1400	7.83 6.17		(3a)	60	271	1752		4.08
				1390			(2b)	42	252	1765		4.30
							(3b)	56	279	1750		4.08
(1c)	5	138–138.5	1725	3060, 1408	7.90 6.21		(2c)	45	236.5	1760		4.25
			1709	1395			(3c)	52	291.5	1748		4.09

[a] Alle Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen und Massenspektren.

[b] In KBr.

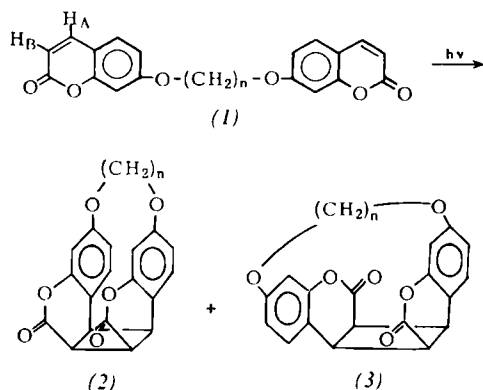
[c] In $[\text{D}_6]$ -DMSO. Signale (Dubletts) der Vinylprotonen.

[d] Alle Verbindungen sublimieren.

[e] In $[\text{D}_6]$ -DMSO. Signale der vier Cyclobutanprotonen.

[*] Prof. Dr. F. C. De Schryver und lic. sc. L. Leenders
Dept. Scheikunde, Universiteit Leuven
B-3030 Heverlee, Celestijnenlaan 200 F (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde von Gevaert-Agfa und der National Science Foundation unterstützt.



Die direkte und die sensibilisierte Photodimerisierung von Cumarin sind bereits bekannt^[2]. Bei Bestrahlung in Lösung entstehen drei Isomere: das *endo*- und das *exo*-Kopf-Kopf-Dimere sowie das *endo*-Kopf-Schwanz-Dimere^[3]. Auch von substituierten Cumarinen sind Photodimere erhalten worden, z. B. von festem 7-Methoxycumarin^[4].

Wir stellten die 7,7'-Polymethylenedioxcumarine (1) in Analogie zur Synthese der 7,7'-Methylenedioxcumarine her^[5]. Die physikalischen Daten der untersuchten Verbindungen sind in der Tabelle zusammengestellt.

Die Photoreaktionen wurden in Dichlormethan durchgeführt. Während die charakteristischen IR- und NMR-Spektren der $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppierung verschwanden, traten Signale auf, die einem Cyclobutan-System zugeschrieben werden können. Die intramolekulare Natur der Cycloaddukte wurde durch Massenspektrometrie sichergestellt.

Die cyclischen Produkte müssen im Hinblick auf die Kürze der Polymethylenkette *endo*-konfiguriert sein. Die Regioisomeren (2) und (3) konnten durch ihre Dipolmomente unterschieden werden^[6]; für (2a) und (3a) in Dioxan betragen sie 6.7 bzw. 2.0 D. Dem Isomeren mit dem größeren Dipolmoment muß die Kopf-Kopf-Struktur (2a) zukommen. Dies ist im Einklang mit der unterschiedlichen Löslichkeit der Photoprodukte in Lösungsmitteln verschiedener Polarität.

Die Konfiguration der Produkte aus (1b) und (1c) wurde durch Vergleich ihrer NMR-Spektren mit denen von (2a) und (3a) ermittelt. – Die Gegenwart von Sauerstoff hat keinen Einfluß auf die Reaktion.

Arbeitsvorschrift:

Eine entgaste Lösung von 1.092 g 7,7'-Trimethylenedioxcumarin (1a) in 300 ml Dichlormethan (10^{-2} mol/l) wird 72 Std. bei 350 nm in einem Rayonet-UV-Reaktor bestrahlt. Das Lösungsmittel wird in einem Rotationsverdampfer entfernt. Laut IR-Spektrum ist die Reaktion vollständig. Aus der Lösung des Rückstands in trockenem

Benzol fallen beim Abkühlen 0,255 g (23%) (2a) aus. Im Filtrat lassen sich NMR-spektroskopisch weitere 14% (2a) nachweisen. (3a) wird säulenchromatographisch an Florisil (60–100 mesh) abgetrennt und gereinigt. Zur Elution wird Chloroform, zum Umkristallisieren beider Isomeren Toluol verwendet.

Eingegangen am 15. Februar 1971 [Z 376]

- [1] F. C. De Schryver, I. Bhardwaj u. J. Put, *Angew. Chem.* 81, 224 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 213 (1969).
 [2] G. Ciamician u. P. Silber, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 35, 4128 (1902); 47, 640 (1914); G. O. Schenck, I. von Wilucki u. C. H. Krauch, *Chem. Ber.* 95, 1409 (1962); G. S. Hammond, C. A. Stout u. A. A. Lamola, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 3103 (1964).
 [3] C. H. Krauch, S. Farid u. G. O. Schenck, *Chem. Ber.* 99, 625 (1966).
 [4] R. Fischer, *Arch. Pharmaz.* 279, 306 (1941).
 [5] M. G. Parekh u. K. N. Trivedi, *J. Indian Chem. Soc.* 46, 1068 (1969).
 [6] Die Formel für die Berechnung der Dipolmomente wurde von P. Huyskens u. F. Cracco, *Bull. Soc. Chim. Belges* 69, 422 (1960), vorge-schlagen.

π -Allylcarbonylmetall-Verbindungen aus σ -Allylorganozinn-Verbindungen

Von E. W. Abel und S. Moorhouse^[*]

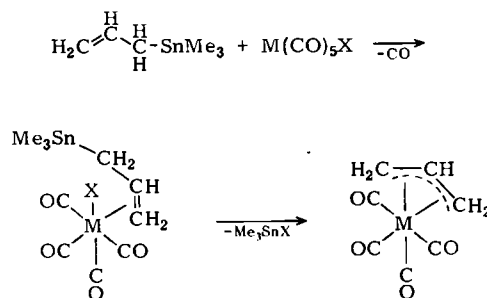
σ -Cyclopentadienyltrimethylzinn kann mit Carbonylmetall-Verbindungen π -Cyclopentadienyl-Derivate bilden^[1,2]. Bei unseren Arbeiten über die präparative Anwendung von Organozinn-Verbindungen^[3,4] haben wir jetzt die Übertragung der Allylgruppe von σ -Allyltrimethylzinn auf Übergangsmetalle untersucht. Wir berichten über die Vorteile dieses Syntheseweges bei der Darstellung von π -Allyl-Verbindungen der Übergangsmetalle und über die Synthese einiger π -Allylcarbonylmetall-Verbindungen.

[*] Dr. E. W. Abel und S. Moorhouse
 Department of Inorganic Chemistry
 The University, Bristol BS8 1TS (England)

π -Allyltetracarbonylmangan ist durch thermische Decarbonylierung aus σ -Allylpentacarbonylmangan (80°C/12 Std.) dargestellt worden^[5]. Solche Reaktionen verlaufen nicht immer leicht; so konnte π -Allyltetracarbonylrhenium auf diesem Wege nicht erhalten werden^[6].

Im Gegensatz dazu reagieren Allyltrimethylzinn und die Pentacarbonylchloride von Mangan und Rhenium direkt unter milden Bedingungen in guten Ausbeuten zu den π -Allyltetracarbonylmetall-Verbindungen. Da die Decarbonylierung von σ -Allylpentacarbonylmangan energischere Bedingungen erfordert (s.o.)^[5], könnte man schließen, daß bei unserer Reaktion keine σ -Metall-Komplexe als Zwischenstufen auftreten; beim IR-spektroskopischen Verfolgen aller Stadien der Reaktion konnte auch kein intermediärer σ -Komplex nachgewiesen werden.

Wir schlagen daher vor, daß – wie bei vielen anderen Ligandenübertragungen mit Organozinn-Verbindungen^[3,4] – der erste Schritt die Anlagerung der Liganden ist. Dabei nimmt die Organozinngruppe eine günstige Position für die intramolekulare Eliminierung des Organozinnhalogenids ein (Schema 1); das angelagerte Olefin geht in einen π -Allyl-Liganden über.



Schema 1. M = Mangan oder Rhenium, X = Chlor oder Brom.

Auch $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}]_2$ und $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ gehen ähnliche Reaktionen mit hoher Ausbeute ein. Die Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}]_2$ beginnt vermutlich mit der Spaltung der

Tabelle. π -Allylcarbonylmetall-Verbindungen aus Carbonylmetallhalogeniden und Organozinn-Verbindungen [a] (Me = Methyl).

Ausgangsstoffe	Produkt	Ausb. (%)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SnMe}_3 + \text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	$(\pi\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Mn}(\text{CO})_4$	82
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SnMe}_3 + \text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$	$(\pi\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Re}(\text{CO})_4$	80
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SnMe}_3$	$(\pi\text{-CH}_3\text{CHCHCH}_2)\text{Mn}(\text{CO})_4$	70
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SnMe}_3$		
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SnMe}_3$	$(\pi\text{-CH}_3\text{CHCHCH}_2)\text{Re}(\text{CO})_4$	60
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SnMe}_3$		
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SnMe}_3 + \text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	$[\pi\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]\text{Mn}(\text{CO})_4$	65
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SnMe}_3 + \text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$	$[\pi\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]\text{Re}(\text{CO})_4$	60
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SnMe}_3$	$(\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHCHCH}_2)\text{Mn}(\text{CO})_4$	82
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SnMe}_3$		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SnMe}_3$	$(\pi\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHCHCH}_2)\text{Re}(\text{CO})_4$	65
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SnMe}_3$		
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SnMe}_3 + [\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$	$(\pi\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2\text{Ru}(\text{CO})_2$	10
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SnMe}_3 + [\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$	$(\pi\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Rh}(\text{CO})_2$	30
$\text{C}_3\text{H}_5\text{SnMe}_3 + \text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	82
$\text{C}_3\text{H}_5\text{SnMe}_3 + \text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$	$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$	88
$\text{C}_3\text{H}_5\text{SnMe}_3 + [\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$	$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$	85
$\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{SnMe}_3 + \text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	$\pi\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$	59
$\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{SnMe}_3 + \text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$	$\pi\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{Re}(\text{CO})_3$	40
Indenyl-SnMe ₃ + Mn(CO) ₅ Br	$\pi\text{-C}_9\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$	62
Indenyl-SnMe ₃ + Re(CO) ₅ Br	$\pi\text{-C}_9\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3$	78
Indenyl-SnMe ₃ + [Rh(CO) ₂ Cl] ₂	$\pi\text{-C}_9\text{H}_7\text{Rh}(\text{CO})_2$	70
Fluorenyl-SnMe ₃ + Mn(CO) ₅ Br	$\pi\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Mn}(\text{CO})_3$	20

[a] Alle Produkte wurden durch Elementaranalyse sowie IR-, NMR- und Massenspektren charakterisiert.