

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 Isocyan-essigsäureäthylester, $K_p = 40^\circ\text{C}/0.2 \text{ Torr}$) 2.4 g (6d) [NMR (CCl_4): $\tau = 2.4$ (H^2/s); IR (Film): $\nu (\text{C}-\text{H}) = 3130 \text{ cm}^{-1}$, $\nu (\text{C}=\text{N}) = 1620 \text{ cm}^{-1}$, $\nu (\text{C}=\text{C}) = 1510 \text{ cm}^{-1}$].

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): $\nu (\text{C}-\text{H}) = 3130 \text{ cm}^{-1}$, $\nu (\text{C}=\text{N}) = 1580 \text{ cm}^{-1}$, $\nu (\text{C}=\text{C}) = 1510 \text{ cm}^{-1}$].

Eingegangen am 8. März 1971 [Z 371b]

[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. Oeffermann, Angew. Chem. 77, 492 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 472 (1965).

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

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

Wie wir fanden, läßt sich die intramolekulare Photocycloaddition von *N,N'*-Alkylendimaleinimiden^[11] auch auf Polymethylendioxycumarine (1) übertragen.

[a]	n	Fp (°C)	(1)		NMR (δ) [c]	[a]	(2) + (3)				
			IR (ν, cm^{-1}) [b]	$\text{C}=\text{O}$			Ausb. (%)	Fp (°C)	IR (ν, cm^{-1})		
				$\text{C}=\text{C}$ cis	H_A			$\text{C}=\text{O}$ [b]	NMR (δ)		
(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
			1708	1390			(2b)	42	252	1765	4.30
(1c)	5	138–138.5	1725	3060, 1408	7.90	6.21	(3b)	56	279	1750	4.08
			1709	1395			(2c)	45	236, 5	1760	4.25
							(3c)	52	291, 5	1748	4.09

[a] Alle Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen und Massenspektren.

[b] In KBr.

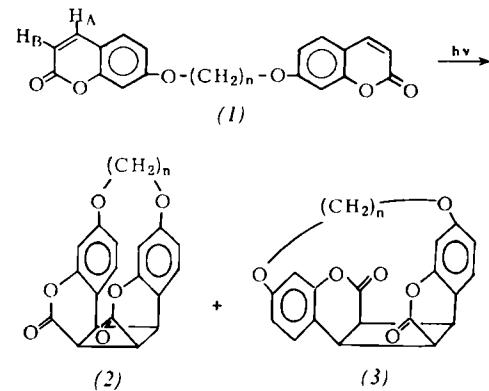
[c] In $[\text{D}_6]$ -DMSO. Signale (Dublets) der Vinylprotonen.

[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'-Polymethylendioxycumarine (1) in Analogie zur Synthese der 7,7'-Methylendioxycumarine 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) zu kommen. 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'-Trimethylendioxycumarin (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), vorgeschlagen.

π-Allylcarbonylmethylmetall-Verbindungen aus σ-Allylorganozinn-Verbindungen

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

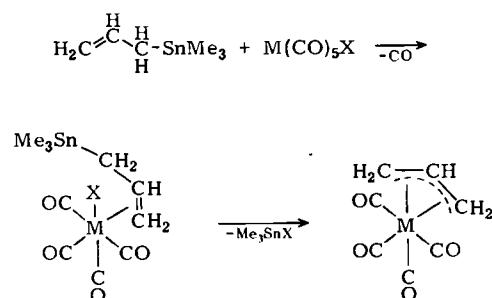
σ-Cyclopentadienyltrimethylzinn kann mit Carbonylmethyl-Verbindungen π-Cyclopentadienyl-Derivate bilden^[1,2]. Bei unseren Arbeiten über die präparative Anwendung von Organozinn-Verbindungen^[3,4] haben wir jetzt die Übertragung der Allylgruppe von σ-Allyltrimethylzinn auf Übergangsmetalle untersucht. Wir berichten über die Vorteile dieses Syntheseweges bei der Darstellung von π-Allyl-Verbindungen der Übergangsmetalle und über die Synthese einiger π-Allylcarbonylmethylmetall-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-Allyltetracarbonylmethyl-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 Organozinnguppe 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-Allylcarbonylmethylmetall-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
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}-\text{CH}_2\text{SnMe}_3 \quad \{ + \text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	$(\pi-\text{CH}_3\text{CHCHCH}_2)\text{Mn}(\text{CO})_4$	70
$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SnMe}_3 \quad \{ + \text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$	$(\pi-\text{CH}_3\text{CHCHCH}_2)\text{Re}(\text{CO})_4$	60
$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SnMe}_3 \quad \{ + \text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	$[\pi-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]\text{Mn}(\text{CO})_4$	65
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SnMe}_3 + \text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	$[\pi-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]\text{Re}(\text{CO})_4$	60
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SnMe}_3 + \text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$	$(\pi-\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCH}_2)\text{Mn}(\text{CO})_4$	82
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{CH}-\text{CH}_2\text{SnMe}_3 \quad \{ + \text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$	$(\pi-\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCH}_2)\text{Re}(\text{CO})_4$	65
$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SnMe}_3 \quad \{ + \text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	$(\pi-\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Ru}(\text{CO})_2$	10
$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SnMe}_3 \quad \{ + \text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$	$(\pi-\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Rh}(\text{CO})_2$	30
$\text{C}_5\text{H}_5\text{SnMe}_3 + \text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$	82
$\text{C}_5\text{H}_5\text{SnMe}_3 + \text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_3$	88
$\text{C}_5\text{H}_5\text{SnMe}_3 + [\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$	85
$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_3 + \text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	$\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$	59
$\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{SnMe}_3 + \text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$	$\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Re}(\text{CO})_3$	40
$\text{Indenyl-SnMe}_3 + \text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	$\pi\text{-C}_9\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$	62
$\text{Indenyl-SnMe}_3 + \text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$	$\pi\text{-C}_9\text{H}_7\text{Re}(\text{CO})_3$	78
$\text{Indenyl-SnMe}_3 + [\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$	$\pi\text{-C}_9\text{H}_7\text{Rh}(\text{CO})_2$	70
$\text{Fluorenyl-SnMe}_3 + \text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	$\pi\text{-C}_{13}\text{H}_9\text{Mn}(\text{CO})_3$	20

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