

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^[*]

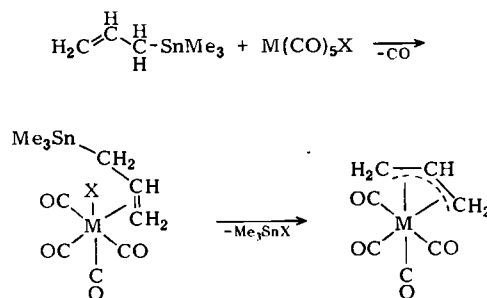
σ -Cyclopentadienyltrimethylzinn kann mit Carbonylmetall-Verbindungen π -Cyclopentadienyl-Derivate bilden^[1,2]. Bei unseren Arbeiten über die präparative Anwendung von Organozinn-Verbindungen^[3,4] haben wir jetzt die Übertragung der Allylgruppe von σ -Allyltrimethylzinn auf Übergangsmetalle untersucht. 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
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SnMe}_3$		
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SnMe}_3 + [\text{Ru}(\text{CO})_5\text{Cl}_2]_2$	$(\pi\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2\text{Ru}(\text{CO})_2$	10
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SnMe}_3 + [\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$	$(\pi\text{-CH}_2\text{CHCH}_2)_2\text{Rh}(\text{CO})_2$	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.

Halogenbrücke^[7] unter Bildung des intermediären Komplexes mit angelagertem Olefin, ohne daß CO abgespalten wird. Bei $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}_2^-$ wird primär das Halogenid-Ion durch das Olefin ersetzt, was zum gleichen intermediären Komplex führt^[8].

Organozinn-Verbindungen mit substituierten Allyl-Liganden fallen als Mischung zweier Isomeren an. Für ihre Verwendung bei den Allylierungsreaktionen ist dies aber belanglos: Bei der abschließenden Eliminierung des Organozinnhalogenids ergeben beide das gleiche Produkt. Die Isomeren wurden deshalb als Mischung verwendet.

Die Allylorganozinn-Verbindungen sind unbegrenzt lagerfähig; demnach sind sie als leicht zugängliche Quellen für π -Allylgruppen ausgezeichnet geeignet. Die Tabelle zeigt Beispiele für π -Allylcarbonylmetall-Verbindungen – auch mit substituierten Allylgruppen – die nach dieser Methode erhalten wurden. Zusätzlich haben wir gefunden, daß Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl-organozinn-Verbindungen sich sehr gut zur Synthese von Carbonylmetall-Verbindungen mit den genannten Gruppen als π -Liganden eignen.

Eingegangen am 4. März 1971 [Z 378]

- [1] E. W. Abel, S. A. Keppie, M. F. Lappert u. S. Moorhouse, J. Organometal. Chem. 22, C31 (1970).
 [2] S. A. Keppie u. M. F. Lappert, J. Organometal. Chem. 19, P5 (1969).
 [3] P. Woodward, L. F. Dahl, E. W. Abel u. B. C. Crosse, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5251 (1965).
 [4] E. W. Abel, B. C. Crosse u. D. B. Brady, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4397 (1965).
 [5] H. D. Kaesz, R. B. King u. F. G. A. Stone, Z. Naturforsch. 15b, 682 (1960).
 [6] R. B. King u. M. Ishaq, Inorg. Chim. Acta 4, 258 (1970).
 [7] E. W. Abel u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 1501.
 [8] F. E. Smith u. I. S. Butler, Can. J. Chem. 47, 1311 (1969).

Ein kinetisches Verfahren zum Nachweis kurzlebiger Photozwischenprodukte^(*)

Von Gerd Kaupp^(*)

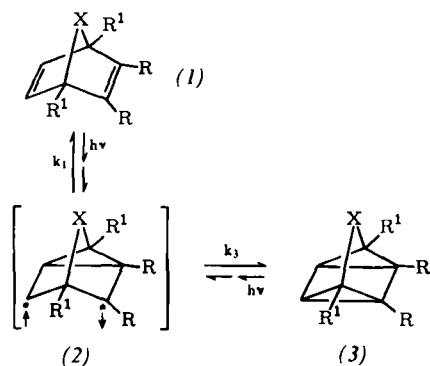
Vor kurzem wurde ein kinetisches Modell entwickelt^[1,2], welches in geeigneten Fällen schon ohne Kenntnis energetischer Daten^[3] eine Unterscheidung konzertierter oder zweistufiger Singulett-Photoreaktionen gestattet. Wir berichten jetzt über die Anwendung des Modells auf die Synthese von Verbindungen mit dem Quadricyclan-Gerüst (3).

Quantenausbeuten, qualitative Fluoreszenzversuche, Lösungsmittel- und Substituenten-Effekte bei der umkehrbaren^[5] Quadricyclan-Synthese geben keinen Hinweis auf einen konzertierten Ablauf, wie er auf der Grundlage quantenmechanischer Näherungsrechnungen für $\pi_2 + \pi_2$ -Singulett-Photoadditionen postuliert wird^[6]. Wir fanden jetzt, daß die Reaktion in zwei Schritten verläuft.

Für das angegebene Schema mit einem (thermisch nicht erreichbaren^{[2b,5])} Zwischenprodukt beträgt die Summe der Quantenausbeuten von Hin- und Rückreaktion höchstens 1. Im Gegensatz dazu kann diese Summe bei konzertiertem Ablauf (ohne gemeinsames Zwischenprodukt) maximal den Wert 2 erreichen^[7].

[*] Dr. G. Kaupp
 Chemisches Laboratorium der Universität
 78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



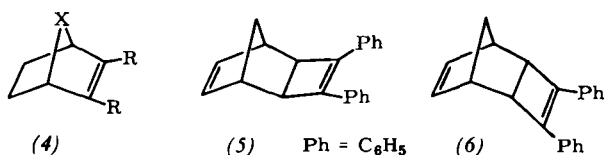
- (a), X = CH₂; R = C₆H₅; R¹ = H
 (b), X = O; R-R = o,o'-C₆H₄SO₂C₆H₄; R¹ = H
 (c), X = O; R-R = o,o'-C₆H₄OC₆H₄; R¹ = CH₃

Für die Fälle, bei denen $\Phi_{\text{hin}} + \Phi_{\text{rück}} \leq 1$ ist der Schluß auf ein gemeinsames Zwischenprodukt nur dann sicher, wenn andere quantenverbrauchende Prozesse berücksichtigt oder ausgeschlossen werden können. Hierzu sind Fluoreszenzmessungen und das Studium möglicher Nebenreaktionen geeignet.

(1a) und (1b) gehen bei der selektiven Belichtung mit Quantenausbeuten von 0.55 in (3a) bzw. (3b) über, ohne daß Fluoreszenz oder Phenanthren-Bildung nachweisbar konkurrieren^[2b,2c,8] [siehe (4a) → (4d) und (7) → (8); auch (1a) könnte eine Phenanthren-Derivat bilden]. Da die Summe $\Phi_{(1) \rightarrow (3)} + \Phi_{(3) \rightarrow (1)}$ in beiden Fällen etwa 1 beträgt, läßt sich hieraus schließen, daß innerhalb der Meßgenauigkeit alle von (1) [bzw. (3)] absorbierten Quanten zur Bildung des Zwischenprodukts (2) führen, welches im Verhältnis k_3/k_1 zu (3) und (1) desaktiviert.

Wird die Bildung des Zwischenprodukts durch Absättigung der unsubstituierten Doppelbindung in (1) verhindert, so beobachtet man erwartungsgemäß sowohl intensive Fluoreszenz als auch im Falle von (4a) sehr rasche Bildung des Phenanthren-Derivates (4d) (s. Tabelle).

Die Fluoreszenz und (Dihydro-)Phenanthren-Bildung von cis-fixierten Stilbenen sind wohl dokumentierte Prozesse^[2c,16], welche auch durch die intensive Fluoreszenz der Polycyclen (5) und (6) (s. Tabelle) sowie die photochemische Bildung von (8) aus (7) belegt werden^[9] (in Benzol/O₂, 5 · 10⁻⁴ mol J₂/l).



- (a), X = CH₂; R = C₆H₅
 (b), X = O; R-R = o,o'-C₆H₄SO₂C₆H₄
 (d), X = CH₂; R-R = o,o'-C₆H₄C₆H₄

