

Beim Übergang der wasserhaltigen in die wasserfreien Cadmiumverbindungen (2a) und (2b) findet eine reversible Umorientierung der Bindung der RSO_2^- -Liganden an Cd^{2+} statt; die IR-Spektren der wasserfreien Komplexe deuten auf Sulfinato- O -Bindung (große Frequenzdifferenz, langwellige $\nu_{\text{as}}(\text{SOM})$ -Bande^[3]) hin.

Die Interpretation der Spektren von wasserfreiem (1a) und (1b) ist schwierig, da neben Banden mittlerer Intensität (für Sulfinato- O -Komplex) auch sehr intensive Absorptionen auftreten, die wegen ihrer Lage und Frequenzdifferenz charakteristisch für einen Sulfinato- O, O' -Komplex sind: sehr wahrscheinlich liegt hier neben dem O - überwiegend der O, O' -Bindungstyp vor. Im Gegensatz zu Carey und Clark^[4] finden wir, daß das durch „ SO_2 -Einschiebung“ gebildete $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{Zn}$ wie (1a) und (1b) ein Sulfinato- O, O' -Komplex ist (vgl. Tabelle 1). Erstmals konnten wir das Sulfinato- S -Isomer $[\text{H}_3\text{C}(\text{O}_2\text{S})_2\text{Zn}$ ($\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) = 1190 \text{ sst}$, $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2) = 1060 \text{ cm}^{-1}$ st) nach Gl. (1) darstellen.

Die grünen bzw. gelben Tris(*p*-Toluol-, Benzol- und Methansulfinato)-Derivate des Chroms (4a)–(4c) und Eisens (5a) bis (5c) sind insbesondere durch die intensiven SO-Valenzschwingungen im Bereich von 900–1000 cm^{-1} charakterisiert (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. SO-Valenzschwingungen (cm^{-1}) von Tris(sulfinato)-Komplexen des Chroms und Eisens.

	(a)	(b)	(c)
(4)	972 sch (A ₂)	967 sch (A ₂)	964 sch (A ₂)
	940 sst (E)	945 sst (E)	947 sst (E)
	927 sst (E)	925 sst (E)	925 sst (E)
(5)	(A ₂) verdeckt	(A ₂) verdeckt	967 st, sch (A ₂)
	952 sst (E)	948 sst (E)	946 sst (E)
	942 sst (E)	938 sst (E)	919 sst (E)

In allen Fällen werden drei SO-Banden mit den irreduziblen Darstellungen A₂ + 2 E beobachtet. Wir leiten daraus für die Komplexe (4a)–(5c) eine oktaedrische Konfiguration mit D₃-Symmetrie her, wofür auch die Elektronenspektren sprechen. Die RSO_2^- -Liganden sind über beide O-Atome an die Zentralionen geknüpft (geringe Frequenzdifferenz: Sulfinato- O, O -Typ). Auch das Löslichkeitsverhalten — (4c) und (5c) sind sehr gut löslich in Äthanol — ist ein Hinweis auf den monomeren Bau dieser Verbindungen.

Eingegangen am 24. Oktober,
in veränderter Form am 6. Dezember 1969 [Z 129]

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Lindner, Dr. G. Vitzthum,
Dipl.-Chem. D. Langner und cand. chem. I.-P. Lorenz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
8520 Erlangen, Fahrstraße 17

[1] G. B. Deacon u. P. G. Cookson, Inorg. nuclear Chem. Letters 5, 607 (1969).

[2] G. B. Deacon, Austral. J. Chem. 20, 1367 (1967).

[3] E. Lindner u. G. Vitzthum, Chem. Ber. 102, 4053, 4062 (1969); E. Lindner, G. Vitzthum u. H. Weber, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[4] N. A. D. Carey u. H. C. Clark, Canad. J. Chem. 46, 649 (1968).

Oxidative Addition des Azidions an Olefine. Ein einfacher Zugang zu Diaminen^{[1][**]}

Von H. Schäfer [*]

Organische Anionen lassen sich oxidativ an nicht aktivierte Doppelbindungen addieren^[2]. Wir fanden jetzt, daß sich dieses Reaktionsprinzip auch auf anorganische Anionen, beispielsweise auf das Azidion, ausdehnen läßt.

Bei der Elektrolyse einer 1.2 M Lösung von Natriumazid in Eisessig wird an der Anode eine intensive Gasentwicklung beobachtet, die auf die Bildung von Azidradikalen und deren Zerfall in Stickstoff hinweist^[3,4]. Bei Olefinzusatz zum Elek-

trolyten (Olefin : Eisessig 1 : 3, v/v) geht die anodische Gasentwicklung stark zurück, und man kann Azidoalkane isolieren (s. Tabelle). Diese wurden durch C, H, N-Analyse, IR- und NMR-Spektrum oder durch reduktive Stickstoffabspaltung mit Raney-Ni/Wasserstoff oder LiAlH_4 zu Aminen und deren gaschromatographischen Vergleich mit authentischen Substanzen charakterisiert.

Olefin	Azidoalkan	Ausb. (%) [a]	Ausb. (%) [b]	Ausb. (%) [c]
Styrol	1,4-Diazido-2,3-diphenylbutan	57		55
α -Methylstyrol	1,4-Diazido-2,3-dimethyl- 2,3-diphenylbutan	45		43
Cycloocten	1,2-Diazido-cyclooctan	24		15
	Azidocyclooctan			17
	3-Azido-1-cycloocten			
1-Octen	1,2-Diazidoocatan	17	18	
	1-Azidoocatan			3
	1-Azido-2-octen			3
	3-Azido-1-octen			3
Cyclohexen	1,2-Diazidocyclohexan	18		
	3-Azido-1-cyclohexen			5
	Azidocyclohexan			10
1,1-Diphenyl- äthylen	1,2-Diazido-1,1-diphenyläthan	15		
	Essigsäure-2-azido-1,1-diphenyl- äthylester	33		

[a] Ausbeute an Azid, bezogen auf Stromverbrauch.

[b] Ausbeute an Azid, bezogen auf eingesetztes Olefin.

[c] Ausbeute an Amin, bezogen auf Stromverbrauch, nach reduktiver Stickstoffabspaltung.

Die oxidative Addition des Azidions an Olefine erlaubt somit die einstufige Darstellung von 1,2- und 1,4-Diazidoalkanen, die durch reduktive Stickstoffabspaltung in 1,2- bzw. 1,4-Diamine umgewandelt werden können^[5].

1,4-Diazido- und 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-2,3-diphenylbutan:

Eine Lösung von 12 g Natriumazid und 50 ml (43 g) α -Methylstyrol in 150 ml Eisessig wird bei 40 °C einem potentiostatisch kontrollierten Anodenpotential von +1.6 V (gegen Ag/AgCl) und einer Stromdichte von 30 mA/cm² an Platin-elektroden in einer Umlaufapparatur ohne Diaphragma bis zum Verbrauch von 0.150 Faraday elektrolysiert. Die Lösung gießt man in 200 ml Wasser, extrahiert mit Äther, wäscht die Ätherphase bis zur Neutralität mit verd. Natronlauge und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren von Äther und überschüssigem α -Methylstyrol verbleiben 21.0 g Rohprodukt. Von 0.8 g des Rohproduktes lassen sich durch präparative Dünnschichtchromatographie mit Benzol/Petroläther (40–60 °C) (1 : 1 v/v) als Laufmittel 0.41 g (45% Stromausbeute) des Diazids abtrennen. — 5.6 g des Rohproduktes werden in Methanol mit Raney-Ni/Wasserstoff zu 2.3 g des Diamins hydriert ($K_p = 160$ –165 °C/0.01 Torr). C, H, N-Analyse, Molekulargewicht, IR-, NMR- und Massenspektrum sind im Einklang mit den Strukturen.

Eingegangen am 30. Oktober 1969 [Z 127]

[*] Dr. H. Schäfer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

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

[1] Anodische Oxidation organischer Verbindungen, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: H. Schäfer u. E. Steckhan, Angew. Chem. 81, 532 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 518 (1969).

[2] H. Schäfer u. A. AlAzrak, Angew. Chem. 80, 485 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 474 (1968); H. Schäfer, Chemie-Ing.-Techn. 41, 179 (1969).

[3] G. A. Ward u. C. M. Wright, J. electroanalyt. Chem. 8, 302 (1964).

[4] Zur Kupplung von Azid- mit Alkyradikalen aus der Kolbe-Elektrolyse s. C. M. Wright u. G. A. Ward, 127. Meeting of the Electrochem. Soc., San Francisco, Mai 1965, Abstract No. 141.

[5] Zum Mechanismus s. H. Schäfer, Angew. Chem. 81, 940 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 921 (1969); Chemie-Ing.-Techn., im Druck.