

10a zwar nicht auf dieser Stufe, doch im späteren Verlauf sicherlich leicht freigesetzt werden<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 11. Mai,  
in veränderter Fassung am 18. Juni 1984 [Z 831]

- [1] Ausgewählte Beispiele: a) R. W. Hoffmann, B. Kemper, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4883; 22 (1981) 5263; b) R. W. Hoffmann, A. Endersfelder, H.-J. Zeiss, *Carbohydr. Res.* 123 (1983) 320; c) P. G. M. Wuts, S. S. Bigelow, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3489; d) C. Fuganti, P. Grasselli, F. Spreafico, C. Zirotti, *ibid.* 49 (1984) 543, zit. Lit.; e) S. Masamune, W. Choy, *Aldrichim. Acta* 15 (1982) 47.
- [2] Zusammenfassung von Stereodescriptoren: D. Seebach, V. Prelog, *Angew. Chem.* 94 (1982) 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 654.
- [3] (R)-1a: D. Dumont, H. Pfander, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 815, zit. Lit.; (S)-1a (aus L-Arabinose): S. B. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 827.
- [4] J. Mulzer, A. Angermann, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2843; zur diastereoselektiven Addition von Organometallverbindungen an 1a siehe [1b].
- [5] J. Mulzer, M. Kappert, *Angew. Chem.* 95 (1983) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 63; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 23.
- [6] Für alle Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. Weitere Daten für 7c, 8a und 8c: 7c: Fp=65–66°C,  $[\alpha]_D^{20}$  38.6 (CHCl<sub>3</sub>, c=4); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz, TMS): δ=2.48 (dd, J=18 und 3 Hz, 3-H), 2.86 (dd, J=18 und 7 Hz, 3-H), 3.37–4.0 (m, 5-H), 4.15–4.33 (m, 4-H), 4.47 (s, OCH<sub>2</sub>Ph), 4.57 (br, OH), 7.25 (s, Ph). – 8a: Fp=89–90°C,  $[\alpha]_D^{20}$  –33.1 (CHCl<sub>3</sub>, c=2); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=2.70 (d, J=5 Hz, 3-H), 3.07 (br, OH), 3.35 (s, OMe), 3.95 (d, J=5 Hz, CH<sub>2</sub>OH), 4.25 und 4.62 (jeweils q, J=5 Hz, 4- und 5-H). – 8c: Öl,  $[\alpha]_D^{20}$  –13 (CHCl<sub>3</sub>, c=2); <sup>1</sup>H-NMR: δ=2.65 (d, J=5 Hz, 3-H), 3.3 (br, OH), 3.85–4.02 (m, CH<sub>2</sub>OH), 4.17–4.70 (m, OCH<sub>2</sub>Ph + 4-H, 5-H), 7.25 (m, Ph).
- [7] Strukturdaten: C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (146.15), Fp=89–90°C, orthorhombisch, P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, a=4.469(2), b=7.529(4), c=20.93(1) Å, V=704 Å<sup>3</sup>, Z=4, ρ<sub>ber</sub>=1.38 g cm<sup>–3</sup>, MoKα-Strahlung (Graphitmonochromator), λ=0.71069 Å, 2° < θ < 42°, 481 beobachtete Reflexe, davon 447 mit I > 2σ, R=5.34%, R<sub>w</sub>=5.66%; ω-Scan mit 1.8 < ω < 29.3° min<sup>–1</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 50934, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Zur Addition von Benzylamin an 1b siehe H. Matsunaga, T. Sakamaki, H. Nagaoka, Y. Yamada, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3009.
- [9] Die Hg(OAc)<sub>2</sub>-katalysierte Addition von Benzylalkohol an chirale Michael-Systeme verläuft gleichfalls mit hoher ul-1,2-Selektivität: S. Thairivongs, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7407.
- [10] T. Greene: *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York 1981, S. 15.

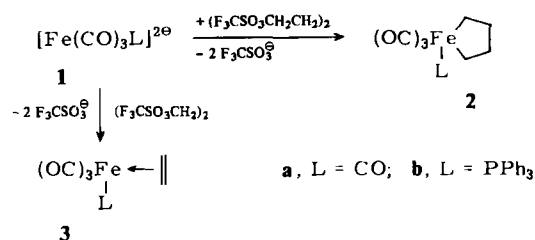
## Einfache Synthese hochreaktiver Ferracycloalkane\*\*

Von Ekkehard Lindner\*, Eckard Schauß, Wolfgang Hiller und Riad Fawzi

Professor Walter Rüdorff zum 75. Geburtstag gewidmet

Metallacyclopentane treten bei zahlreichen metallkatalysierten Cycloadditionen und -reversionen von Alkenen als reaktive Zwischenstufen auf. Für Modellstudien an solchen Systemen wurden fünfgliedrige Metallacyklen einiger Übergangsmetalle erzeugt oder als Zwischenstufen nahegelegt<sup>[1]</sup>. Obwohl Stone et al.<sup>[2]</sup> und Wilkinson et al.<sup>[3]</sup> schon 1961 perfluoriertes Ferracyclopentan (OC)<sub>4</sub>FeC<sub>2</sub>F<sub>8</sub> beschrieben haben, gelang uns jetzt erstmals die Synthese der Stammverbindung Tetracarbonylferracyclopentan 2a. Die Stereochemie der Ringschlußreaktion von (η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>3</sub><sup>[4]</sup> zu 2a wurde von Hoffmann et al.<sup>[5]</sup> theoretisch analysiert. Die nucleophile Eliminierungs-Cycloadition an Tetramethylen-bis(trifluormethansulfonat)<sup>[6]</sup> mit

[Fe(CO)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> ermöglichte nun einen einfachen Zugang zu dem sehr flüchtigen Ferracyclopentan 2a, das bei –78°C aus n-Butan als farblose, wärme- und luftempfindliche, in



allen organischen Solventien leicht lösliche Kristalle anfällt. Die Kristallstrukturbestimmung<sup>[7]</sup> zeigt, daß das analog erhältliche, stabilere 2b<sup>[8]</sup> Twist-Konformation hat (Abb. 1). C6 und C7 zeigen wegen Konformations-Chirali-

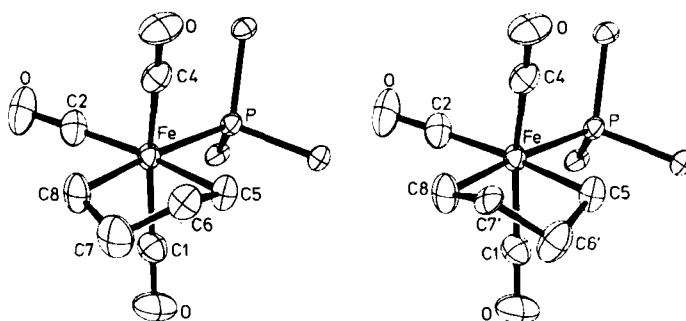


Abb. 1. Molekülstrukturen der in statistischer Verteilung auftretenden Enantiomere im Kristall von 2b. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Fe-C5 214.1(4), Fe-C8 210.7(4), C5-C6 153.9(11), C5-C6' 154(2), C6-C7 151(2), C6'-C7' 153(3), C7-C8 149.5(10), C7'-C8 157(2); C1-Fe-C4 162.0(2), C5-Fe-C8 82.5(2), C5-C6-C7 108(1), C5-C6'-C7' 105(2), C6-C7-C8 109(1), C6'-C7'-C8 105(2).

tät eine Fehlordnung<sup>[9]</sup>. Diese wurde bei der Berechnung der Struktur durch Einführung von aus einer Differenz-Fourier-Synthese entnommenen Split-Positionen berücksichtigt. Die C6C7- und C6'C7'-Abstände entsprechen der Länge einer Einfachbindung. Zur weiteren Charakterisierung von 2a, b dienten Elementaranalysen, Massen-, IR- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren (Tabelle 1); α- und β-ständige C-Atome in 2a verhalten sich jeweils magnetisch äquivalent. Dagegen treten im Spektrum von 2b wegen des PPh<sub>3</sub>-Liganden vier (für C5, C7 und C8 in Dubletts aufgespaltene) Signale auf. Die größere Kopplungskonstante wird der trans-ständigen C8-Fe-P-Gruppe zugeschrieben, die Zuordnung der Signale ist gesichert durch Untersuchungen

Tabelle 1. Spektroskopische Daten und Schmelzpunkte von 2a, 2b, 3b.

	2a	2b	3b
IR [cm <sup>–1</sup> ]	2096 m-s		
ν(CO) [a]	2032 s	2042 w	2024 vs
	2021 vs	1977 vs	1965 s
	2010 s-vs	1972 sh	1935 s-vs
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR δ			
[b]	22.1 (s, C5,8)	21.0 (d, C8) [c]	37.4 (s, C5,6)
	36.6 (s, C6,7)	26.8 (d, C5) [d]	
		35.0 (d, C7) [e]	
		37.3 (s, C6)	
	205.1 (s, C2,3)	212.1 (d, C2) [f]	216.3 (s, C2,3)
	212.2 (s, C1,4)	218.0 (d, C1,4) [g]	216.6 (s, C1)
MS (m/z)	224 (M <sup>+</sup> )	458 (M <sup>+</sup> ) [h]	430 (M <sup>+</sup> )
Fp [°C]	–35 (Zers.)	79	120 (Zers.)

[a] In n-Hexan. [b] In CDCl<sub>3</sub>, 20.115 MHz, δ-Werte rel. TMS. [c] <sup>2</sup>J(CP) = 10.2 Hz. [d] <sup>2</sup>J(CP) = 5.1 Hz. [e] <sup>3</sup>J(CP) = 8.9 Hz. [f] <sup>2</sup>J(CP) = 10.0 Hz. [g] <sup>2</sup>J(CP) = 14.0 Hz. [h] FD-MS (8 kV).

[\*] Prof. Dr. E. Lindner, E. Schauß, Dr. W. Hiller, R. Fawzi  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[\*\*] Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, 43. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 42. Mitteilung: E. Lindner, C.-P. Krieg, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.*, im Druck.

von **2a**, **b**, bei denen die  $\beta$ -Positionen der Ferracyclopentane durch Deuterium markiert wurden (Tabelle 1).

In Gegenwart von CO ist **2a** merklich stabiler, erst bei 20°C beobachtet man die erwartete Bildung von Cyclopentanone<sup>[10]</sup>. In Abwesenheit von CO wird **2a** bereits bei -35°C zu  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  sowie *cis*- und *trans*-Buten im Molverhältnis 1:2 abgebaut.

Ebenso lassen sich auch die Ethen-Komplexe **3a**<sup>[11]</sup> und **3b**<sup>[5]</sup> gewinnen; sie sind durch Elementaranalysen sowie Massen-, IR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen gesichert (Tabelle 1). **3a**<sup>[11]</sup> wurde bisher aus  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  hergestellt, was mit einer langwierigen, mühevollen Abtrennung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  verbunden war. Die Röntgen-Strukturanalyse von **3b**<sup>[8]</sup> bestätigt die vorhergesagte äquatoriale Anordnung<sup>[12]</sup> von Ethen (Abb. 2).

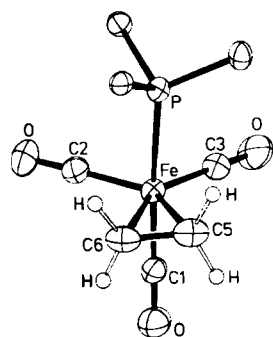


Abb. 2. Molekülstruktur von **3b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Fe-C5 209.5(7), Fe-C6 210.2(7), C5-C6 139.8(8); Fe-C5-C6 70.8(4), Fe-C6-C5 70.3(4), C5-Fe-C6 38.9(2), C2-Fe-C3 112.2(3).

Eingegangen am 21. Mai,  
in veränderter Fassung am 10. Juli 1984 [Z 841]

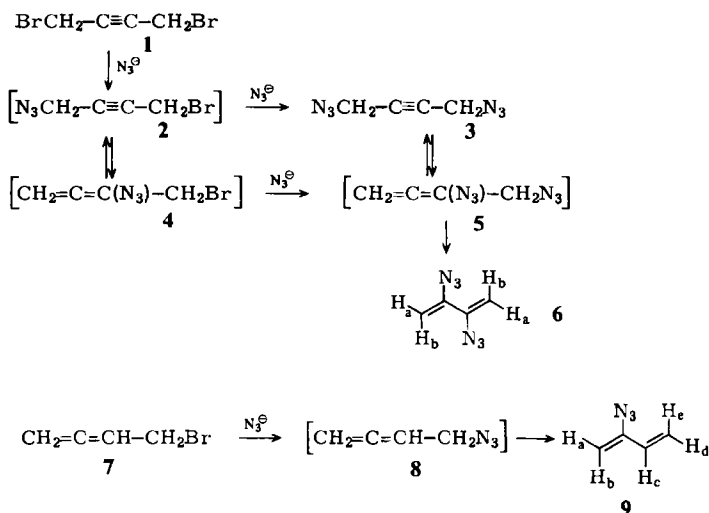
- [1] R. J. Puddephatt, *Comm. Inorg. Chem.* 2 (1982) 69.  
[2] T. A. Manuel, S. L. Stafford, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 249.  
[3] H. H. Hoehn, L. Pratt, K. F. Watterson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1961, 2738.  
[4] Diese Verbindung wurde kürzlich photochemisch erzeugt und in einer Alkan-Matrix bei 77 K IR-spektroskopisch nachgewiesen: J. C. Mitchener, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1065.  
[5] A. Stockis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2952.  
[6] E. Lindner, H.-J. Eberle, *Angew. Chem.* 92 (1980) 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 73; E. Lindner, G. von Au, H.-J. Eberle, *Chem. Ber.* 114 (1981) 810.  
[7] **2b** kristallisiert aus *n*-Butan triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Eine Verfeinerung in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe  $P1$  führte zu keiner Verbesserung des Strukturmodells und bestätigte die Annahme einer Fehlordnung der Atome C(6) und C(7). Gitterkonstanten bei 183 K ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung):  $a=969.4(4)$ ,  $b=976.4(6)$ ,  $c=1348.9(5)$  pm,  $\alpha=103.75(5)^\circ$ ,  $\beta=108.77(3)^\circ$ ,  $\gamma=70.16(3)^\circ$ ,  $Z=2$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.352$  g/cm<sup>3</sup>. Strukturlösung mit Multan,  $R=0.039$ , 3833 Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ . **3b** kristallisiert aus *n*-Pentan monoklin in  $C2/c$ . Gitterkonstanten bei 193 K ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung):  $a=2350.4(3)$ ,  $b=1425.4(3)$ ,  $c=1917.1(5)$  pm,  $\beta=140.99(4)^\circ$ ,  $Z=8$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.414$  g/cm<sup>3</sup>. Strukturlösung mit Multan,  $R=0.039$ , 1639 Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50942, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[8] Arbeitsvorschrift: Zu einer Suspension von 10 mmol **1a**, **b** in 100 mL Dimethylether tropft man bei -50°C eine Lösung von 10 mmol  $(\text{F}_3\text{CSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$  oder  $(\text{F}_3\text{CSO}_2\text{CH}_2)_2$  in 150 mL Dimethylether. Die dunkelrote Lösung wird nach 12 h im Vakuum bei -80°C auf ein Drittel eingeeengt und mit *n*-Butan auf das ursprüngliche Volumen verdünnt. Nach Abdekantieren engt man die Lösung im Vakuum ein, bis die farblosen (**2a**, **3a**) oder gelben (**2b**, **3b**) Verbindungen ausfallen; sie werden durch Umkristallisieren aus *n*-Butan (**2a**, **3a**: -78°C) bzw. *n*-Pentan (**2b**, **3b**: -25°C) gereinigt. Ausbeuten 60–90%.  
[9] a) C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Cryst. Struct. Commun.* 5 (1976) 215; b) M. R. Churchill, H. J. Wasserman, H. W. Turner, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1710.  
[10] F.-W. Grevels, D. Schulz, E. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem.* 86 (1974) 558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 534.

- [11] a) H. D. Murdoch, E. Weiss, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1588; b) D. D. Beach, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2137.  
[12] a) M. I. Davis, C. S. Speed, *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) 401; b) T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibault, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3801; c) T. A. Albright, *Tetrahedron* 38 (1982) 1339.

## Synthese von Azidobutadienen\*\*

Von Hanno Priebe\*

Ungesättigte Azide haben in den letzten Jahren verstärkt als Zwischenprodukte Interesse erlangt. Bei Vinylaziden umfaßt das Reaktionsspektrum Thermolysen, Photolysen, Cycloadditionen sowie nucleophile und elektrophile Addition<sup>[1]</sup>; sie werden meist durch Halogenazid-Addition an ein Olefin und anschließende Halogenwasserstoff-Eliminierung hergestellt<sup>[2]</sup>. Im folgenden wird ein bequemer Weg zu Azidobutadienen beschrieben; via Allylumlagerung wird eine  $\text{N}_3$ -Gruppe erstmals in eine Vinylposition dirigiert. Bisher waren lediglich Allylumlagerungen an Propen- und Butensystemen bekannt, bei denen die  $\text{N}_3$ -Gruppe von einer Allylposition in eine andere wandert<sup>[3]</sup>.



1,4-Dibrom-2-buten 1 setzt sich in wäßriger ethanolischer Natriumazidlösung zunächst zu 1,4-Diazido-2-buten 3 um<sup>[4]</sup>. Werden Lösungen von 3 in Benzol, Chloroform oder wäßrigem Aceton auf 40–70°C erwärmt, so entsteht 2,3-Diazido-1,3-butadien 6. Die Geschwindigkeit der Bildung von 6 aus 3 wurde zwischen 25 und 70°C NMR-spektroskopisch gemessen<sup>[5]</sup>. Die Aktivierungsparameter der Reaktion 1. Ordnung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

In wäßrigem Aceton entstehen keinerlei Nebenprodukte, die aus einem ionischen Reaktionsverlauf hervorgehen

Tabelle 1. Aktivierungsparameter der Umlagerung 3 → 6.

Lösungsmittel	lg A	E <sub>a</sub> [kJ]	ΔH <sub>298</sub> <sup>‡</sup> [kJ]	ΔS <sub>298</sub> <sup>‡</sup> [J/mol K]
70% [D <sub>2</sub> O] Aceton/D <sub>2</sub> O	8.88	84.82	82.35	-82.90
CDCl <sub>3</sub>	8.86	85.45	82.98	-83.32
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	8.07	80.18	77.71	-98.39

[\*] Dr. H. Priebe  
Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo  
Postboks 1033, Blindern, Oslo-3 (Norwegen)

[\*\*] Organische Azide, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Royal Norwegian Council for Scientific and Industrial Research unterstützt. - 3. Mitteilung: [4].