

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. Enderseder, 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:  $F_p = 65-66^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]^{20}_D = 38.6$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c = 4$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 60 MHz, TMS):  $\delta = 2.48$  (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,  $\text{OCH}_2\text{Ph}$ ), 4.57 (br, OH), 7.25 (s, Ph). - 8a:  $F_p = 89-90^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]^{20}_D = -31.1$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c = 2$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.70$  (d,  $J = 5$  Hz, 3-H), 3.07 (br, OH), 3.35 (s, OMe), 3.95 (d,  $J = 5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4.25 und 4.62 (jeweils q,  $J = 5$  Hz, 4- und 5-H). - 8c:  $O_1$ ,  $[\alpha]^{20}_D = -13$  ( $\text{CHCl}_3$ ,  $c = 2$ );  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.65$  (d,  $J = 5$  Hz, 3-H), 3.3 (br, OH), 3.85-4.02 (m,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4.17-4.70 (m,  $\text{OCH}_2\text{Ph} + 4\text{-H}$ , 5-H), 7.25 (m, Ph).
- [7] Strukturdaten:  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (146.15),  $F_p = 89-90^\circ\text{C}$ , orthorhombisch,  $P2_12_1$ ,  $a = 4.469(2)$ ,  $b = 7.529(4)$ ,  $c = 20.93(1)$  Å,  $V = 704$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.38$  g cm $^{-3}$ . Mo $K\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator),  $\lambda = 0.71069$  Å,  $2^\circ < \theta < 42^\circ$ , 481 beobachtete Reflexe, davon 447 mit  $I > 20$ ,  $R = 5.34\%$ ,  $R_w = 5.66\%$ ;  $\omega$ -Scan mit  $1.8 < \omega < 29.3^\circ$  min $^{-1}$ . 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  $\text{Hg(OAc)}_2$ -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.

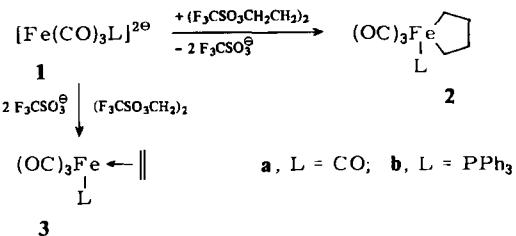
## Einfache Synthese hochreaktiver Ferracycloalkane\*\*

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 Metallacyclen einiger Übergangsmetalle erzeugt oder als Zwischenstufen nahegelegt<sup>[11]</sup>. Obwohl Stone et al.<sup>[12]</sup> und Wilkinson et al.<sup>[13]</sup> schon 1961 perfluoriertes Ferracyclopantan ( $\text{OC}_2\text{FeC}_4\text{F}_8$ ) beschrieben haben, gelang uns jetzt erstmals die Synthese der Stammverbindung Tetracarbonylferracyclopantan 2a. Die Stereochemie der Ringschlußreaktion von  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ <sup>[14]</sup> zu 2a wurde von Hoffmann et al.<sup>[5]</sup> theoretisch analysiert. Die nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition an Tetramethylen-bis(trifluormethansulfonat)<sup>[6]</sup> mit

$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$  ermöglichte nun einen einfachen Zugang zu dem sehr flüchtigen Ferracyclopantan 2a, das bei  $-78^\circ\text{C}$  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-

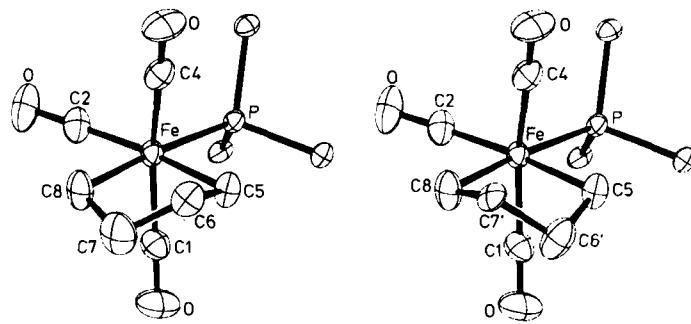


Abb. 1. Molekülstrukturen der in statistischer Verteilung auftretenden Enantiomere im Kristall von 2b. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Fe-C5 214.1(4), Fe-C8 210.7(4), C5-C6 153.9(11), C5-C6' 154(2), C6-C7 151(2), C6'-C7' 153(3), C7-C8 149.5(10), C7'-C8 157(2); C1-Fe-C4 162.0(2), C5-Fe-C8 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  $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR-Spektren (Tabelle 1);  $\alpha$ - und  $\beta$ -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 aufgespalte) 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 [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2096 m-s		
$\nu(\text{CO})$ [a]	2032 s	2042 w	2024 vs
	2021 vs	1977 vs	1965 s
	2010 s-vs	1972 sh	1935 s-vs
$^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR $\delta$	22.1 (s, C5,8)	21.0 (d, C8) [c]	37.4 (s, C5,6)
[b]	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 ( $M^+$ )	458 ( $M^+$ ) [h]	430 ( $M^+$ )
$F_p$ [ $^\circ\text{C}$ ]	-35 (Zers.)	79	120 (Zers.)

[a] In n-Hexan. [b] In  $\text{CDCl}_3$ , 20.115 MHz,  $\delta$ -Werte rel. TMS. [c]  $^2J(\text{CP}) = 10.2$  Hz. [d]  $^2J(\text{CP}) = 5.1$  Hz. [e]  $^3J(\text{CP}) = 8.9$  Hz. [f]  $^2J(\text{CP}) = 10.0$  Hz. [g]  $^2J(\text{CP}) = 14.0$  Hz. [h] FD-MS (8 kV).

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  $20^\circ\text{C}$  beobachtet man die erwartete Bildung von Cyclopentanon<sup>[10]</sup>. In Abwesenheit von CO wird **2a** bereits bei  $-35^\circ\text{C}$  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>[15]</sup> gewinnen; sie sind durch Elementaranalysen sowie Massen-, IR- und  $^{13}\text{C}(\text{H})$ -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).

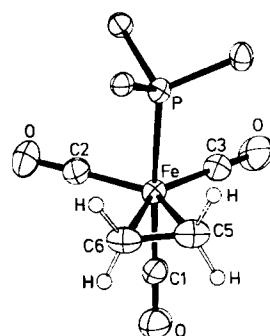


Abb. 2. Molekülstruktur von **3b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Fe-C5 209.5(7), Fe-C6 210.2(7), C5-C6 139.8(8); Fe-C5-C6 70.8(4), Fe-C6-C5 70.3(4), C5-Fe-C6 38.9(2), C2-Fe-C3 112.2(3).

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  $\bar{P}1$ . Eine Verfeinerung in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe  $\bar{P}1$  führte zu keiner Verbesserung des Strukturmodells und bestätigte die Annahme einer Fehlordnung der Atome C(6) und C(7). Gitterkonstanten bei  $183\text{ K}$  ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung):  $a = 969.4(4)$ ,  $b = 976.4(6)$ ,  $c = 1348.9(5)$  pm,  $\alpha = 103.75(5)$ ,  $\beta = 108.77(3)$ ,  $\gamma = 70.16(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.352\text{ g/cm}^3$ . 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  $193\text{ K}$  ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung):  $a = 2350.4(3)$ ,  $b = 1425.4(3)$ ,  $c = 1917.1(5)$  pm,  $\beta = 140.99(4)^\circ$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.414\text{ g/cm}^3$ . 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  $-50^\circ\text{C}$  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  $-80^\circ\text{C}$  auf ein Drittel eingeengt 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**:  $-78^\circ\text{C}$ ) bzw. *n*-Pentan (**2b, 3b**:  $-25^\circ\text{C}$ ) 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.

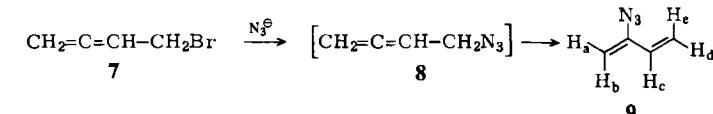
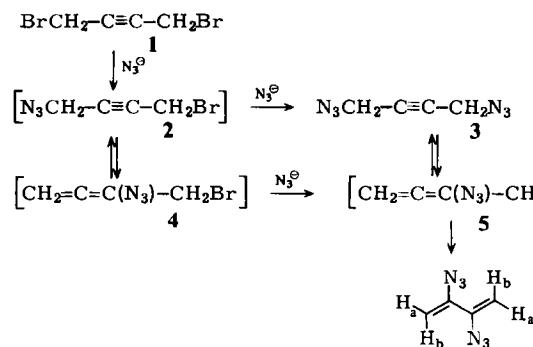
[11] a) H. D. Murdoch, E. Weiss, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1588; b) D. D. Beach, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2137.

[12] a) M. I. Davis, C. S. Speed, *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) 401; b) T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, 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-butin **1** setzt sich in wäßriger ethanolischer Natriumazidlösung zunächst zu 1,4-Diazido-2-butin **3** um<sup>[4]</sup>. Werden Lösungen von **3** in Benzol, Chloroform oder wäßrigem Aceton auf  $40\text{--}70^\circ\text{C}$  erwärmt, so entsteht 2,3-Diazido-1,3-butadien **6**. Die Geschwindigkeit der Bildung von **6** aus **3** wurde zwischen  $25$  und  $70^\circ\text{C}$  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**  $\rightarrow$  **6**.

Lösungsmittel	$\lg A$	$E_a$ [kJ]	$\Delta H_{298}^\ddagger$ [kJ]	$\Delta S_{298}^\ddagger$ [J/mol K]
70% $[\text{D}_6]$ 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].