

von **2a**, **b**, bei denen die β -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 Cyclopentanon^[10]. In Abwesenheit von CO wird **2a** bereits bei -35°C zu Fe₃(CO)₁₂ sowie *cis*- und *trans*-Buten im Molverhältnis 1:2 abgebaut.

Ebenso lassen sich auch die Ethen-Komplexe **3a**^[11] und **3b**^[5] gewinnen; sie sind durch Elementaranalysen sowie Massen-, IR- und ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Untersuchungen gesichert (Tabelle 1). **3a**^[11] wurde bisher aus Fe₂(CO)₉ und C₂H₄ hergestellt, was mit einer langwierigen, mühevollen Abtrennung von Fe(CO)₅ verbunden war. Die Röntgen-Strukturanalyse von **3b**^[6] bestätigt die vorhergesagte äquatoriale Anordnung^[12] von Ethen (Abb. 2).

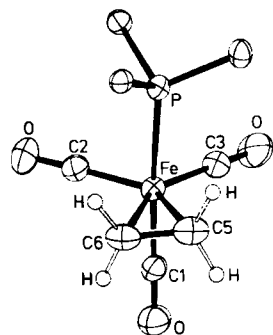


Abb. 2. Molekülstruktur von **3b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Fe-C5 209.5(7), Fe-C6 210.2(7), C5-C6 139.8(8); Fe-C5-C6 70.8(4), Fe-C6-C5 70.3(4), C5-Fe-C6 38.9(2), C2-Fe-C3 112.2(3).

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

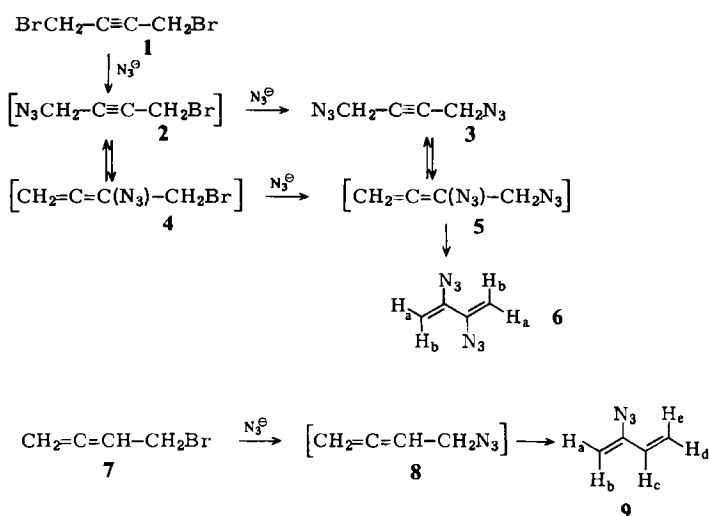
- [1] R. J. Puddephatt, *Comm. Inorg. Chem.* 2 (1982) 69.
 [2] T. A. Manuel, S. L. Stafford, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 249.
 [3] H. H. Hoehn, L. Pratt, K. F. Watterson, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1961, 2738.
 [4] Diese Verbindung wurde kürzlich photochemisch erzeugt und in einer 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 (Mo_{K α} -Strahlung): *a* = 969.4(4), *b* = 976.4(6), *c* = 1348.9(5) pm, α = 103.75(5), β = 108.77(3), γ = 70.16(3)°, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.352 g/cm³. Strukturlösung mit Multan, *R* = 0.039, 3833 Reflexe mit *I* \geq 3 σ (*I*). **3b** kristallisiert aus *n*-Pentan monoklin in C2/c. Gitterkonstanten bei 193 K (Mo_{K α} -Strahlung): *a* = 2350.4(3), *b* = 1425.4(3), *c* = 1917.1(5) pm, β = 140.99(4)°, *Z* = 8, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.414 g/cm³. Strukturlösung mit Multan, *R* = 0.039, 1639 Reflexe mit *I* \geq 3 σ (*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 (F₃CSO₃CH₂CH₂)₂ oder (F₃CSO₃CH₂)₂ in 150 mL Dimethylether. Die dunkelrote Lösung wird nach 12 h im Vakuum bei -80°C auf ein Drittel eingengt 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^[1]; sie werden meist durch Halogenazid-Addition an ein Olefin und anschließende Halogenwasserstoff-Eliminierung hergestellt^[2]. Im folgenden wird ein bequemer Weg zu Azidobutadienen beschrieben; via Allylumlagerung wird eine N₃-Gruppe erstmals in eine Vinylposition dirigiert. Bisher waren lediglich Allylumlagerungen an Propen- und Butensystemen bekannt, bei denen die N₃-Gruppe von einer Allylposition in eine andere wandert^[3].



1,4-Dibrom-2-butin **1** setzt sich in wäßriger ethanolischer Natriumazidlösung zunächst zu 1,4-Diazido-2-butin **3** um^[4]. 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^[5]. 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 <i>A</i>	<i>E</i> _a [kJ]	$\Delta H_{298}^{\ddagger}$ [kJ]	$\Delta S_{298}^{\ddagger}$ [J/mol K]
70% [D ₆] Aceton/D ₂ O	8.88	84.82	82.35	-82.90
CDCl ₃	8.86	85.45	82.98	-83.32
C ₆ D ₆	8.07	80.18	77.71	-98.39

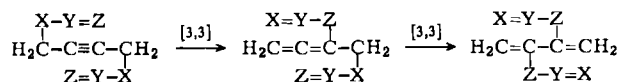
[*] Dr. H. Priebe
Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo
Postboks 1033, Blindern, Oslo-3 (Norwegen)

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

könnten. Die Polarität des Lösungsmittels hat kaum Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die negative Aktivierungsentropie spricht für einen geordneten Übergangszustand. Dies deutet darauf hin, daß beide N_3 -Gruppen in **3** sukzessive intramolekular wandern; als Zwischenstufe ist 3,4-Diazido-1,2-butadien **5** anzunehmen. Präparativ am einfachsten läßt sich das Diazid **6** in einer Eintopfreaktion durch Erwärmen von **1**^[6a] in wäßriger ethanolischer Natriumazidlösung herstellen^[7]. Dabei kann die Reaktion im Prinzip sowohl über das Diazid **3** als auch über 3-Azido-4-brom-1,2-butadien **4** verlaufen. Beide Reaktionswege führen zum Diazid **5**. Weder 1-Azido-4-brom-2-buten **2** noch die Verbindungen **4** und **5** konnten isoliert werden.

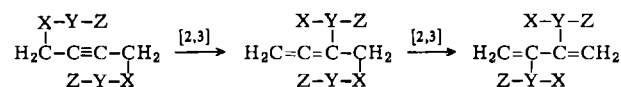
Beim Stehenlassen in wäßriger methanolischer Natriumazidlösung reagiert 4-Brom-1,2-butadien **7**^[6b] innerhalb von 5 d vollständig zum 2-Azido-1,3-butadien **9**, das präparativ am günstigsten durch Umsetzung von **7** mit Tetramethylguanidiniumazid^[8] in Sulfolan hergestellt wird^[9]. Die postulierte Zwischenstufe 4-Azido-1,2-butadien **8** konnte ebenfalls nicht isoliert werden; sie lagert sich offenbar schnell zum Vinylazid **9** um.

Die Reaktion **3** → **6** ist eine Hetero-Claisen-Umlagerung (Schema 1); auch für das Kohlenwasserstoff-Analogon ($XYZ = -CH_2-CH=CH_2$) ist diese Umlagerung bekannt^[13].



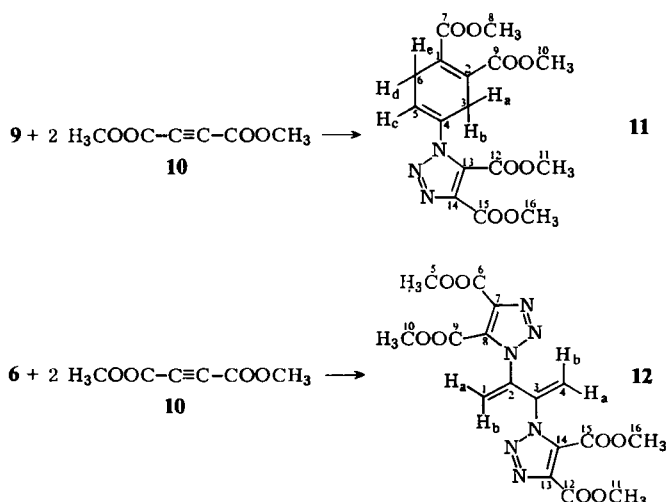
Schema 1. $XYZ = N_3$.

Eine verwandte Reaktion ist die Sulfenatester-Umlagerung (Schema 2)^[14]. Derartige Reaktionen eröffnen einen guten Zugang zu 2,3-disubstituierten 1,3-Butadienen.



Schema 2. $XYZ = O-S-Ph$.

Da Acetylendicarbonsäuredimethylester **10** mit Aziden zu 1,2,3-Triazolen und mit 1,3-Butadienen zu 1,4-Cyclohexadienen reagiert^[10], wurden die Azide **6** und **9** mit diesem Reagens umgesetzt (Schema 3). Beim Stehenlassen einer etherischen Lösung von Monoazid **9** und Dienophil **10** (Überschuß) bei Raumtemperatur kristallisiert innerhalb



Schema 3. Umsetzung der Azide **6** und **9** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester **10** zu den Addukten **11** bzw. **12** [11, 12]. Willkürliche Numerierung zum Zweck der Zuordnung der ¹³C-NMR-Daten.

von 6 Monaten das Bisaddukt **11** aus^[11]. Unter gleichen Bedingungen addiert das Diazid **6** ebenfalls nur zwei Äquivalente **10**; im Produkt **12**^[12] ist das Butadiengerüst *trans*-konfiguriert, so daß eine Diels-Alder-Reaktion verhindert wird.

Eingegangen am 5. Dezember 1983,
ergänzt am 28. Juni 1984 [Z 643]

- [1] G. L'abbe, *Angew. Chem.* 87 (1975) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 775.
- [2] G. L'abbe, A. Hassner, *Angew. Chem.* 83 (1971) 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 98.
- [3] a) A. Gagneux, S. Winstein, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5956; b) C. A. Vanderwerf, V. L. Heasley, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 3534; c) A. Hassner, J. S. Teeter, *ibid.* 35 (1970) 3397; d) A. Hassner, J. Keogh, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1575.
- [4] H. Priebe, *Acta Chem. Scand. B*, im Druck.
- [5] a) ³: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4.00 (s); b) ⁶: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.40 (d, *J*_{ab} = 1.63 Hz, 2H_a), 4.88 (d, 2H_b); ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 139.00 (C-2, C-3), 99.50 (C-1, C-4); IR (Film): ν = 3034, 2151, 2098, 1575, 1375, 1273, 856 cm⁻¹; UV (CH₃CN): λ_{max} = 221 nm (lg ε = 3.94), 247 (3.92); MS (70 eV): *m/z* (% rel. Int.) 136 (*M*⁺, 9), 53 (13), 40 (100).
- [6] a) L. Brandsma, H. D. Verkruijse: *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes*, Elsevier, Amsterdam 1981, S. 221; b) *ibid.*, S. 188.
- [7] *Alle hier beschriebenen Azide sind explosiv und nur unter Sicherheitsvorkehrungen zu handhaben!* **6**: Eine Lösung von **1** (2.5 mL, 23.5 mmol) und 6.1 g (94 mmol) Natriumazid in 33 mL Wasser und 100 mL Ethanol wird 18 h auf 50°C erwärmt. Im Wasserstrahlvakuum wird Ethanol zusammen mit **6** abdestilliert. Diese Lösung wird mit 50 mL Wasser verdünnt und ca. 15 h bei -25°C aufbewahrt. Dabei kristallisiert **6** (1.7 g, 53%) in farblosen, lichtempfindlichen Nadeln von intensivem Geruch, die sich bei 25°C/20 Torr leicht sublimieren lassen; Fp = 33°C.
- [8] A. J. Papa, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 1426.
- [9] **9**: Zu einer Lösung von 15.8 g (0.1 mol) Tetramethylguanidiniumazid in 100 mL Sulfolan werden 4.0 g (30 mmol) **7** getropft und 1.5 h auf 55-60°C erwärmt. Das Produkt wird im Ölpumpenvakuum in eine Kühlfalle (-196°C) gesaugt und umkondensiert. Zum Trocknen kann das Produkt durch ein U-Rohr geleitet werden, das mit P₂O₁₀-Trockenmittel gefüllt ist. Dabei erhält man **9** (2.5 g, 90%) als gelbliche Flüssigkeit, Kp ≈ 74°C/760 Torr (extrapoliert), *n*_D²⁰ = 1.4826; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.17 (ddd, *J*_{a(b,c)}} = 0.35 Hz, *J*_{ac} = 17.00, *J*_{cd} = 10.56, H_c), 5.52 (m, H_a), 5.16 (m, H_a), 4.97 (m, H_a), 4.86 (m, H_c); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 140.05 (C-2), 131.80 (C-3), 116.47 (C-4), 101.39 (C-1); IR (Gas): ν = 3116, 3037, 2156, 2121, 1595, 1585, 1380, 1306, 1227, 981, 928, 841 cm⁻¹; UV (CH₃CN): λ_{max} = 219 nm (lg ε = 4.172), 247 (3.848); MS (70 eV): *m/z* (% rel. Int.) 95 (*M*⁺, 25), 67 (10), 50 (5), 41 (100), 40 (14), 39 (18).
- [10] a) S. K. Khetan, M. V. George, *Can. J. Chem.* 45 (1967) 1993; b) V. S. Miklashevskaja, A. A. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.* 28 (1958) 1125; *Chem. Abstr.* 52 (1958) 20027a; c) N. P. Sopov, V. S. Miklashevskaja, *Zh. Obshch. Khim.* 26 (1956) 1914; *Chem. Abstr.* 51 (1957) 4968a.
- [11] Dimethyl-1-[4,5-bis(methoxycarbonyl)-1,4-cyclohexadienyl]-1,2,3-triazol-4,5-dicarboxylat **11**: Eine Lösung von **9** (1.0 g, 10 mmol) und **10** (4.0 g, 28 mmol) in 400 mL Ether wird 2 Monate bei 0°C und 4 Monate bei Raumtemperatur stehengelassen. Der gebildete Niederschlag wird aus Chloroform/Ether umkristallisiert und liefert **11** (1.0 g, 28%) als farblose Kristalle, Fp = 115°C. Korrekte Elementaranalyse (C, H, N); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.07 (dddd, *J*_{ac} = 3.63 Hz, *J*_{bc} = 1.73 Hz, *J*_{cd} = 1.49 Hz, *J*_{ca} = 3.59 Hz, H_c), 4.00 (s, 3H, -OCH₃ (Triazol)), 3.98 (s, 3H, -OCH₃ (Triazol)), 3.83 (s, 3H, -OCH₃), 3.81 (s, 3H, -OCH₃), 3.59 (ddd, *J*_{ab} = -8.21 Hz, *J*_{bc} = 1.86 Hz, H_b), 3.55 (ddd, *J*_{ad} = 1.21 Hz, *J*_{ac} = -8.14 Hz, H_a), 3.36 (ddd, H_a), 3.31 (ddd, H_a); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 167.54 (C-9), 166.44 (C-7), 160.02 (C-12), 159.23 (C-15), 138.43 (C-14), 132.26 (C-4), 131.67 (C-13), 130.89 (C-2), 130.03 (C-1), 121.50 (C-5), 53.98 (C-11), 52.73 (C-16), 52.59 (C-8, C-10), 29.97 (C-3), 28.68 (C-6); IR (KBr): ν = 3010, 2955, 1746, 1723, 1656, 1567, 1260, 1043, 823 cm⁻¹; UV (CH₃CN): λ_{max} = 218 nm (lg ε = 3.98); MS (70 eV): *m/z* (% rel. Int.) 379 (*M*⁺, 4), 260 (100), 201 (28), 163 (30), 59 (73).
- [12] Tetramethyl-1,1'-[bis(methylen)ethylen]bis(1,2,3-triazol-4,5-dicarboxylat) **12**: Eine Lösung von **6** (4.6 g, 33 mmol) und **10** (14.2 g, 0.1 mol) in 100 mL Ether wird 6 Monate bei 0°C stehengelassen. Der entstandene Niederschlag wird aus Chloroform/Ether umkristallisiert und liefert **12** (4.9 g, 36%) als gelbliche Kristalle, Fp = 144°C. Korrekte Elementaranalyse (C, H, N); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.77 (d, *J*_{ab} = 1.98 Hz, 2H_b), 5.43 (d, 2H_a), 4.02 (s, 6H, -OCH₃), 4.00 (s, 6H, -OCH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 159.73 (C-9, C-15), 158.06 (C-6, C-12), 138.86 (C-8, C-14), 136.75 (C-2, C-3), 132.87 (C-7, C-13), 119.93 (C-1, C-4), 54.07 (C-10, C-16), 52.90 (C-5, C-11); IR (KBr): ν = 3120, 2955, 1735, 1604, 1558, 1448, 1220, 953, 557 cm⁻¹; UV (CH₃CN): λ_{max} = 220 nm (lg ε = 4.135); MS (70 eV): *m/z* (% rel. Int.) = 420 (*M*⁺, 24), 361 (24), 302 (20), 236 (12), 154 (73), 59 (100).
- [13] H. Hopf, persönliche Mitteilung.
- [14] a) S. Jeganathan, W. H. Okamura, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4763; b) A. J. Bridges, J. W. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 665.