

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 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 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**^[8] bestätigt die vorhergesagte äquatoriale Anordnung^[12] von Ethen (Abb. 2).

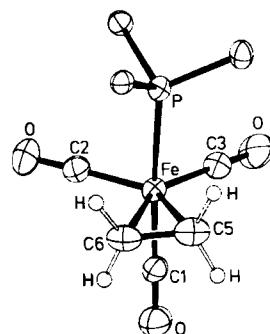


Abb. 2. Molekülstruktur von **3b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: Fe-C5 209.5(7), Fe-C6 210.2(7), C5-C6 139.8(8); Fe-C5-C6 70.8(4), Fe-C6-C5 70.3(4), C5-Fe-C6 38.9(2), C2-Fe-C3 112.2(3).

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. Mitchell, 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, $\alpha = 103.75(5)$, $\beta = 108.77(3)$, $\gamma = 70.16(3)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.352 \text{ g/cm}^3$. 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 K ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung): $a = 2350.4(3)$, $b = 1425.4(3)$, $c = 1917.1(5)$ pm, $\beta = 140.99(4)^\circ$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.414 \text{ g/cm}^3$. 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 Zeitschriftentitels 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 eingeengt und mit *n*-Butan auf das ursprüngliche Volumen verdünnt. Nach Abdunkelung 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.

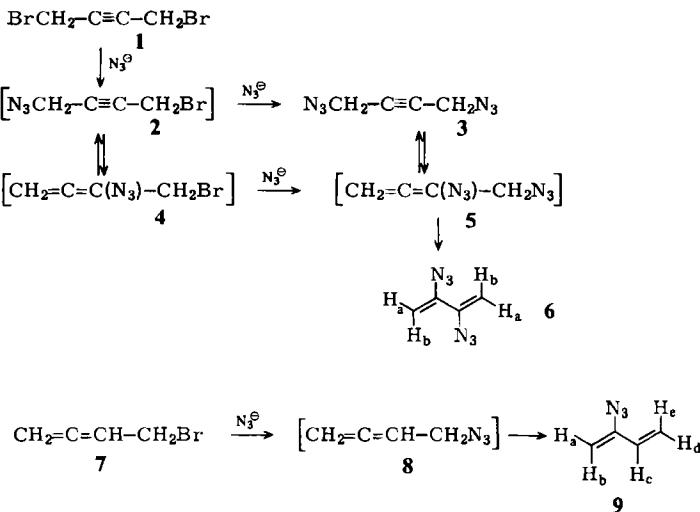
[10] F.-W. Grelvels, D. Schulz, E. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem.* 86 (1974) 558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 534.

- [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^[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 NMRspektroskopisch 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	$\lg A$	E_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

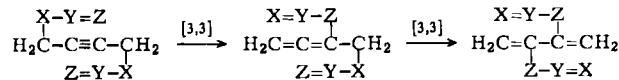
[*] Dr. H. Priebe
Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo
Postboks 1033, Blindern, Oslo-3 (Norwegen)

[**] 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 N₃-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-butin 2 noch die Verbindungen 4 und 5 konnten isoliert werden.

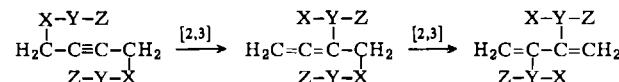
Beim Stehenlassen in wäßriger methanolischer Natriumazidlösung reagiert 4-Brom-1,2-butadien **7**^[6b] innerhalb von 5 d vollständig zum 2-Azido-1,3-butadien **9**, das präparativ am günstigsten durch Umsetzung von **7** mit Tetramethylguanidiniumazid^[8] in Sulfolan hergestellt wird^[9]. Die postulierte 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 ($\text{XYZ} = -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) ist diese Umlagerung bekannt^[13].



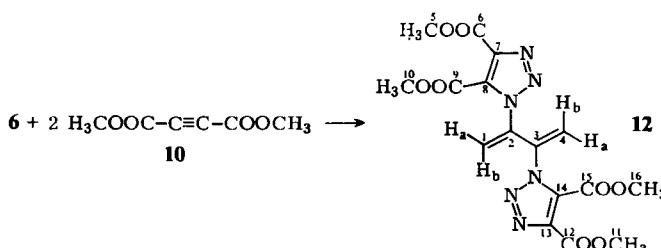
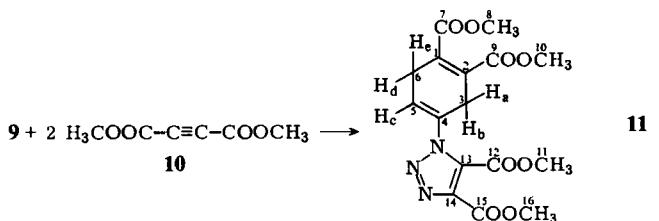
Schema 1. XYZ = N₃.

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 Acetyldicarbonsäuredimethylester 10 zu den Addukten 11 bzw. 12 [11, 12]. Willkürliche Numerierung zum Zweck der Zuordnung der ^{13}C -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. Gagnieux, 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: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.00$ (s); b) 6: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.40$ (d, $J_{\text{ab}} = 1.63$ Hz, 2 H_a), 4.88 (d, 2 H_b); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 139.00$ (C-2, C-3), 99.50 (C-1, C-4); IR (Film): $\nu = 3034$, 2151, 2098, 1575, 1375, 1273, 856 cm^{-1} ; UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 221$ nm ($\lg \epsilon = 3.94$), 247 (3.92); MS (70 eV): m/z (% rel. Int.) 136 (M^+ , 9), 53 (13), 40 (100).

[6] a) L. Brandsma, H. D. Verkruissse: *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; $F_p = 33^\circ\text{C}$.

[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 Ölumpenvakuum in eine Kühlzelle (-196°C) gesaugt und umkondensiert. Zum Trocknen kann das Produkt durch ein U-Rohr geleitet werden, das mit P_4O_{10} -Trockenmittel gefüllt ist. Dabei erhält man 9 (2.5 g, 90%) als gelbliche Flüssigkeit, $K_p \approx 74^\circ\text{C}/760$ Torr (extrapoliert), $n_D^{20} = 1.4826$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.17$ (ddd, $J_{\text{abc}} = 0.35$ Hz, $J_{\text{ac}} = 17.00$, $J_{\text{cd}} = 10.56$, H_c), 5.52 (m, H_d), 5.16 (m, H_d), 4.97 (m, H_a), 4.86 (m, H_b); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 140.05$ (C-2), 131.80 (C-3), 116.47 (C-4), 101.39 (C-1); IR (Gas): $\nu = 3116$, 3037, 2156, 2121, 1595, 1585, 1380, 1306, 1227, 981, 928, 841 cm^{-1} ; UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 219$ nm ($\lg \epsilon = 4.172$), 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. Obrsch. Khim.* 28 (1958) 1125; *Chem. Abstr.* 52 (1958) 20027a; c) N. P. Sopov, V. S. Miklashevskaja, *Zh. Obrsch. 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, $F_p = 115^\circ\text{C}$. Korrekte Elementaranalyse (C, H, N); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.07$ (dddd, $J_{\text{ac}} = 3.63$ Hz, $J_{\text{bc}} = 1.73$ Hz, $J_{\text{cd}} = 1.49$ Hz, $J_{\text{ce}} = 3.59$ Hz, H_c), 4.00 (s, 3 H, $-\text{OCH}_3$ (Triazol)), 3.98 (s, 3 H, $-\text{OCH}_3$ (Triazol)), 3.83 (s, 3 H, $-\text{OCH}_3$), 3.81 (s, 3 H, $-\text{OCH}_3$), 3.59 (ddd, $J_{\text{ab}} = -8.21$ Hz, $J_{\text{bc}} = 1.86$ Hz, H_b), 3.55 (ddd, $J_{\text{ad}} = 1.21$ Hz, $J_{\text{de}} = -8.14$ Hz, H_a), 3.36 (ddd, H_a), 3.31 (ddd, H_d); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 167.54$ (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): $\nu = 3010$, 2955, 1746, 1723, 1656, 1567, 1260, 1043, 823 cm^{-1} ; UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 218$ nm ($\lg \epsilon = 3.98$); 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, $F_p = 144^\circ\text{C}$. Korrekte Elementaranalyse (C, H, N); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.77$ (d, $J_{\text{ab}} = 1.98$ Hz, 2 H_b), 5.43 (d, 2 H_a), 4.02 (s, 6 H, $-\text{OCH}_3$), 4.00 (s, 6 H, $-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 159.73$ (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): $\nu = 3120$, 2955, 1735, 1604, 1558, 1448, 1220, 953, 557 cm^{-1} ; UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 220$ nm ($\lg \epsilon = 4.135$); 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. Jegannathan, W. H. Okamura, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4763; b) A. J. Bridges, J. W. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 665.