

komplexere Systeme (z.B. Steroide) übertragen werden kann, bleibt zu untersuchen.

Eingegangen am 26. September,
in veränderter Fassung am 17. Dezember 1984 [Z 1008]

- [1] J. E. Bäckvall, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 335; G. W. Daub, *Prog. Inorg. Chem.* 22 (1977) 409.
- [2] P. M. Henry: *Palladium Catalysed Oxidation of Hydrocarbons*, Academic Press, New York 1980; J. E. Bäckvall, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2225; *ibid.* 1977, 467; A. Heumann, M. Reglier, B. Waegell, *Angew. Chem.* 91 (1979) 924, 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 866, 867.
- [3] P. K. Wong, J. K. Stille, *J. Organomet. Chem.* 70 (1974) 121.
- [4] J. Smidt, *Chem. Ind. London* 1962, 54.
- [5] W. C. Baird, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 2411; F. Chauvet, A. Heumann, B. Waegell, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4393.
- [6] T. Sasaki, K. Kanematsu, A. Kondo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1976, 2516; B. Boontanonda, R. Grigg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 583; Y. Ito, H. Aoyama, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4519; A. Heumann, M. Reglier, B. Waegell, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1971.
- [7] R. M. Giddings, D. Whittaker, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4077.
- [8] J. E. Bäckvall, R. E. Nordberg, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 393.
- [9] H. Stangl, R. Jira, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3589.
- [10] P. de Mayo: *Molecular Rearrangements, Part 1*, Interscience Publishers, New York 1963.
- [11] D. Clark, P. Hayden, R. D. Smith, *Discuss. Faraday Soc.* 46 (1968) 98.
- [12] P. M. Maitlis: *The Organic Chemistry of Palladium, Vol. II*, Academic Press, New York 1979, S. 99.
- [13] Vgl. auch H. J. Schneider, V. Hoppen, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3866; M. Monnier, J. P. Aycard, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 1257. Wir danken den Autoren der letztgenannten Arbeit für eine Probe von 16.
- [14] P. M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 673.
- [15] J. E. Bäckvall, B. Åkermarck, S. O. Ljunggren, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2411.
- [16] M. E. Wolff, *Chem. Rev.* 63 (1963) 55; O. E. Edwards, G. Benrath, J. Dixon, J. M. Paton, D. Vocelle, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 2123.
- [17] Vgl. dazu: G. W. Parshall, *Catalysis 1* (1977) 335, W. D. Jones, F. J. Feher, *Organometallics* 2 (1983) 562; P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6491.

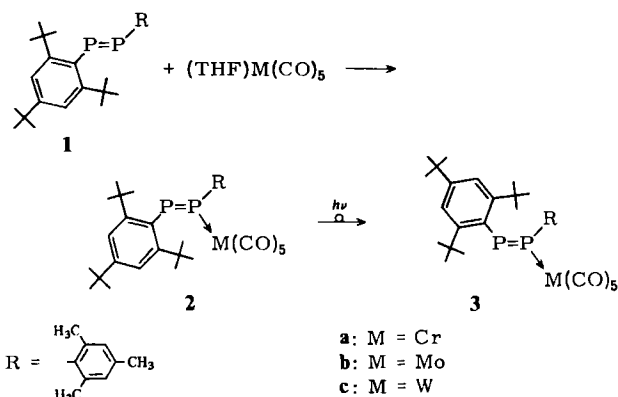
E→Z-Photoisomerisierung von metallkomplexierten Diphosphenen**

Von Masaaki Yoshifuji*, Takashi Hashida,
Naoki Inamoto, Ken Hirotsu*, Teruhisa Horiuchi,
Taiichi Higuchi, Keiji Ito und Shigeru Nagase*

Die Chemie der Übergangsmetallkomplexierten Diphosphene hat sich in letzter Zeit sehr schnell entwickelt. Wir konnten nun Pentacarbonylchrom(0)-, -molybdän(0)- und wolfram(0)-Komplexe **2a–c** von (*E*)-Mesityl-2,4,6-tri-*tert*-butylphenyldiphosphen **1** herstellen und charakterisieren (THF=Tetrahydrofuran). Übergangsmetallkomplexe mit (*Z*)-konfigurierten Diphosphorverbindungen, die formale PP-Doppelbindungen enthalten, sind erst seit kurzem bekannt^[1]. Wir berichten über die erste Photoisomerisierung von (*E*)-Diphosphenen in den Pentacarbonylmetallkomplexen **2**.

[*] Dr. M. Yoshifuji, T. Hashida, Prof. Dr. N. Inamoto
Department of Chemistry, Faculty of Science
The University of Tokyo, Hongo, Tokyo 113 (Japan)
Dr. K. Hirotsu, T. Horiuchi, Prof. Dr. T. Higuchi
Department of Chemistry, Faculty of Science
Osaka City University, Sumiyoshi, Osaka 558 (Japan)
Prof. Dr. S. Nagase, K. Ito
Department of Chemistry, Faculty of Education
Yokohama National University, Yokohama 240 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise vom Ministry of Education, Science and Culture of Japan und der Kurata Foundation unterstützt. Wir danken dem Crystallographic Research Center, Institute for Protein Research, Osaka University, für Computer-Berechnungen. Alle ab-initio-Berechnungen wurden im Computer Center des Institute for Molecular Science, Japan, mit IMSPAC (WF10-9)- und GAUSSIAN 80 (WF10-25)-Programmen ausgeführt.



In einem typischen Experiment wurden 13.7 mg (0.022 mmol) **2a** in 5.0 mL Hexan gelöst und mit einer 100 W-Mitteldruck-Quecksilberlampe 15 min bei 0 °C bestrahlt. Dabei entstand fast quantitativ das (*Z*)-Isomer **3a**. Es wurde durch Chromatographie an Silicagel bei Raumtemperatur und Umkristallisation aus Pentan gereinigt. In ähnlicher Weise ergaben der Molybdän- **2b** und der Wolframkomplex **2c** bei der Bestrahlung **3b** bzw. **3c**. Nach den ³¹P-NMR-Spektren nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe Cr>Mo>W ab. Die FD-MS-Befunde vor und nach der Bestrahlung waren gleich^[2].

Weder **2a** noch **1**, R=2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl^[3] statt Mesityl, lagerten sich bei mehrstündigem Rückflußerhitzen in CDCl₃ um; durch Laser-Bestrahlung des letztgenannten Diphosphen bei niedriger Temperatur entstand ein *E/Z*-Gleichgewichtsgemisch^[4].

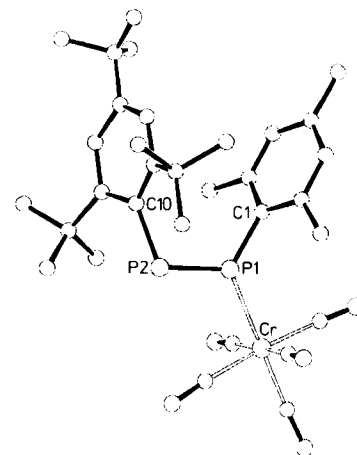


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. $P2_1/c$, $a=18.234(1)$, $b=9.760(1)$, $c=20.971(1)$ Å, $\beta=114.72(1)^\circ$, $Z=4$; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda=0.7107$ Å, $R=0.072$ für 2709 Reflexe mit $I>3\sigma(I)$. Wichtige Bindungslängen und -winkel sowie Diederwinkel: P1-P2 2.039(3), P1-Cr 2.354(2) Å; Cr-P1-P2 116.3(1), Cr-P1-C1 124.9(3), P2-P1-C1 118.7(3), P1-P2-C10 109.6(3)°; C1-P1-P2-C10 12.1(5)°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51177, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Struktur von **3a** wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt (Abb. 1). **3a** ist das erste Beispiel eines (*Z*)-Diphosphen als Ligand in einem einkernigen Carbonylmetallkomplex. P1, P2, Cr und C1 sind coplanar; der Diederwinkel C1-P1-P2-C10 beträgt 12.1°. Die P1-Cr-Bindung (2.354 Å) ist kürzer als in Pentacarbonyl(triphenylphosphan)chrom (2.422 Å)^[5].

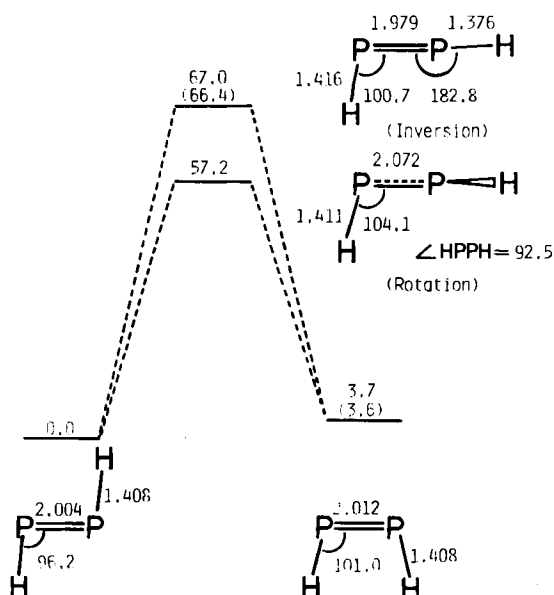


Abb. 2. Energien [kcal/mol] und Geometrien [Å, Grad] für die Isomerisierung von $\text{HP}=\text{PH}$ auf dem $\text{MP3/6-31G}^{**}/\text{6-31G}^{**}$ - und dem $\text{CI}(\text{S}+\text{D}+\text{Q})/\text{6-31G}^{**}/\text{6-31G}^{**}$ -Niveau (eingeklammert; Ausnahme: Rotations-Übergangszustand). Siehe auch die Berechnungen der auf dem 3-21G-Niveau optimierten Geometrien: T.-K. Ha, M. T. Nguyen, P. Ruelle, *Chem. Phys.* 87 (1984) 23.

Nach ab-initio-Berechnungen ist die Energieschwelle für die Isomerisierung von Diphosphen in Abwesenheit der genannten Metalle recht hoch; dabei wird der Rotations- vor dem Inversions-Übergangszustand bevorzugt (Abb. 2). Durch die Komplexbildung könnte die Rotationsbarriere sowohl sterisch als auch elektronisch erniedrigt werden.

Eingegangen am 9. Oktober 1984 [Z 1033]

- [1] a) M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1495; b) H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Angew. Chem.* 95 (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 154.
- [2] Einige physikalische Daten der Komplexe: **2a**: $\text{Fp} = 166^\circ\text{C}$, $\delta(\text{P}) = 500.9$, 412.3 (AB, $^1\text{J}(\text{PP}) = 517.6$ Hz), UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 460$ nm; **3a**: 136°C , $\delta = 393.9$, 384.9 (603.0 Hz), 473 nm; **2b**: 163°C , $\delta = 486.3$, 395.0 (518.8 Hz), 435 nm; **3b**: 123°C , $\delta = 398.4$, 359.0 (585.9 Hz), 456 nm; **2c**: 177°C , $\delta = 461.9$, 352.4 (528.8 Hz), 436 nm; **3c**: 128°C , $\delta = 393.1$, 322.4 (576.8 Hz), 459 nm. Anmerkung bei der Korrektur (18. 2. 85): In der Zwischenzeit fanden wir eine neue Synthese für **2**: M. Yoshifuji, T. Hashida, K. Shibayama, N. Inamoto, *Chem. Lett.*, im Druck.
- [3] a) M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587; 104 (1982) 6167; b) M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Matsushita, K. Nishimoto, *ibid.* 105 (1983) 2495.
- [4] A. M. Caminade, M. Verrier, C. Ades, N. Paillous, M. Koenig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 875.
- [5] H. J. Plastas, J. M. Stewart, S. O. Grim, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 4326.

Synthese und Reaktionen von 4-Azido-3-methyl-1,2-butadien**

Von Klaus Banert*

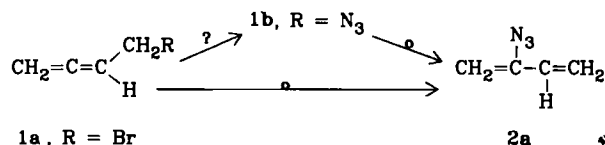
Vinylazide interessieren aufgrund ihrer vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten^[1]. Die gebräuchlichste Synthesemethode^[2] – Halogenazid-Addition an ein Alken mit anschließender Halogenwasserstoff-Eliminierung – liefert bei 1,3-Butadienen nur teilweise befriedigende Ergebnisse^[3,4].

*] Dr. K. Banert

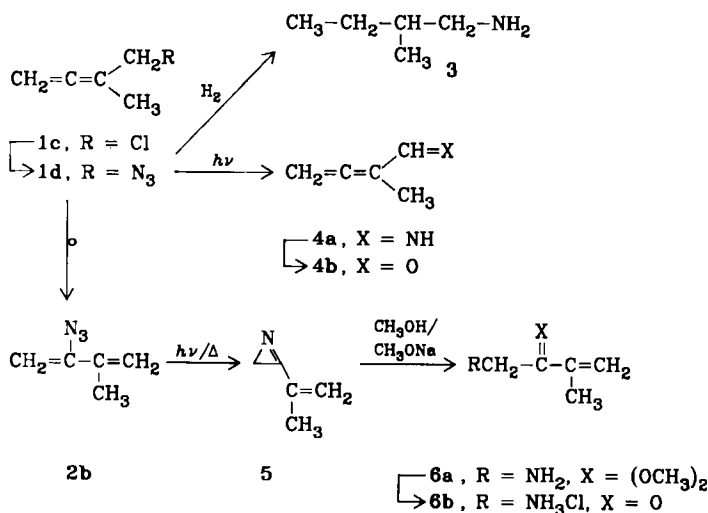
FB 8, Organische Chemie II, Universität-GH
Postfach 10 12 40, D-5900 Siegen 21

**] Reaktionen ungesättigter Alkylazide, I. Mitteilung.

Kürzlich ist über die mit einer Allylumlagerung verbundene Synthese von 2-Azido-1,3-butadien **2a** aus 4-Brom-1,2-butadien **1a** berichtet worden^[5]. Die postulierte Zwischenstufe **1b** konnte nicht isoliert werden.



Unabhängig davon haben eigene Untersuchungen gezeigt, daß sich 4-Chlor-3-methyl-1,2-butadien **1c**^[6] mit Natriumazid in wäßrig-ethanolischer Lösung quantitativ zu 2-Azido-3-methyl-1,3-butadien **2b** umsetzt (Tabelle 1)^[7]. Bricht man die Reaktion nach kurzer Zeit ab und arbeitet rasch und schonend auf, so läßt sich jedoch neben **2b** und noch nicht umgesetztem **1c** die Zwischenstufe 4-Azido-3-methyl-1,2-butadien **1d** isolieren (Tabelle 1). Wesentlich effizienter ist **1d**^[8] aus Tributylhexadecylphosphoniumazid^[9] und **1c** zu erhalten. Offensichtlich reagieren die Halogenide **1a** und **1c** nicht $\text{S}_{\text{N}}2'$ -artig, sondern unter direkter Substitution und anschließender rascher Allylumlagerung.



Die quantitative Umlagerung $\mathbf{1d} \rightarrow \mathbf{2b}$ wurde in Chloroform zwischen 20 und 60°C ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Aktivierungsparameter der Reaktion 1. Ordnung betragen: $\lg A = 10.54$, $E_a = 85.9$ kJ/mol, $\Delta H_{298}^\ddagger = 83.5$ kJ/mol, $\Delta S_{298}^\ddagger = -51.5$ J mol⁻¹ K⁻¹. Mit zunehmender Lösungsmittelpolarität steigt die Reaktionsgeschwindigkeit nur geringfügig; relative Reaktivitäten bei 41°C : $[\text{D}_{12}]\text{Cyclohexan}$ 1.00, CDCl_3 2.73, 70 Gew.-% $[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{D}_2\text{O}$ 4.59. Ähnlich wie bei der Umlagerung einfacher Allylazide^[10] schließen die stark negative Aktivierungsentropie und der minimale Lösungsmiteinfluß einen ionischen Mechanismus aus. Die Reaktion $\mathbf{1d} \rightarrow \mathbf{2b}$ könnte über bicyclische Triazoline ablaufen^[10] oder als Hetero-Cope-Umlagerung gedeutet werden^[11].

In **1d** sind erstmalig ein Allensystem und eine Azidgruppe über ein Kohlenstoffatom verknüpft. Die Struktur wird nicht nur durch die spektroskopischen Daten (Tabelle 1), sondern auch durch die Hydrierung zu **3** gesichert. Die Photolyse von **1d** liefert das Imin **4a**, dessen Hydrolyse zum Aldehyd **4b** führt^[12,13].

Thermolyse oder Photolyse von **2b** ergibt das Azirin **5**^[14]. Dieses läßt sich zum Aminoacetal **6a** öffnen, das durch Hydrolyse das Oxoammoniumsalz **6b** zugänglich