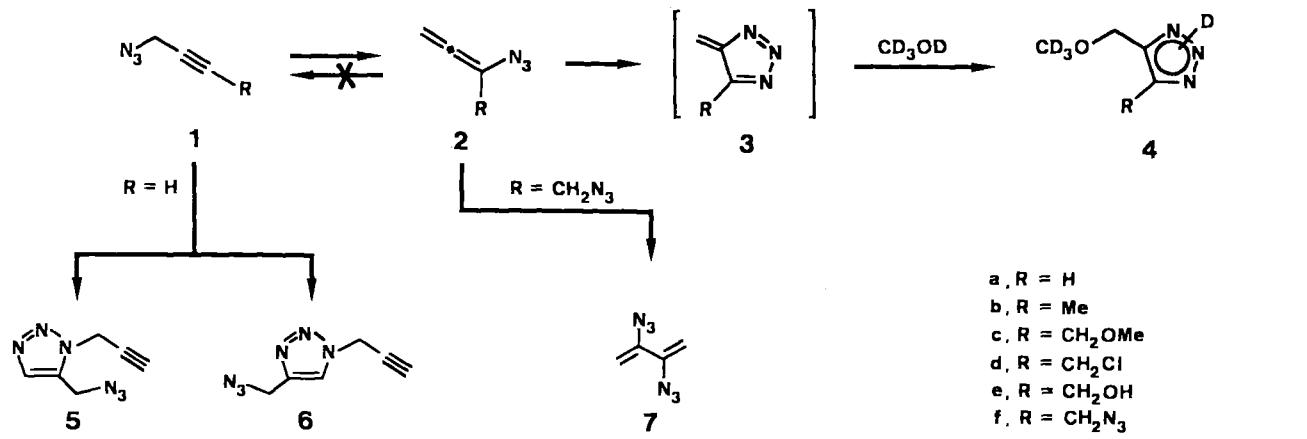


- [10] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.* 99 (1987) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 776.
- [11] R. Appel, B. Laubach, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2497; R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.
- [12] M. Baudler, J. Simon, *Chem. Ber.* 120 (1987) 421.
- [13] Röntgenstrukturanalyse von **3** ($C_{13}H_{30}N_2P_2Si$, $M_r = 304.4$): Raumgruppe $P2_12_12$, (Nr. 19), $a = 946.3(1)$, $b = 1324.3(2)$, $c = 1493.8(2)$ pm, $V = 1.872$ nm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.08$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.28$ mm $^{-1}$, $T = 188$ K; 3283 symmetrieeunabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), davon 2897 Reflexe mit $|F| > 4\sigma(F)$ zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (163 Parameter) verwendet; Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit einem „riding“-Modell verfeinert; $R = 0.061$ ($R_w = 0.059$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0010 F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53969, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Erste Isolierung von Allenylaziden**

Von Klaus Banert* und Manfred Hagedorn

Während für Vinylazide zahlreiche Synthesemethoden existieren^[1], sind bisher alle Versuche gescheitert, Allenylazide zu isolieren^[2-4]. Kürzlich konnten wir zeigen, daß Propargylazide von Typ **1** durch Wanderung der Azidgruppe zu den Allenylaziden **2** isomerisieren^[5]. Diese erweisen sich als kurzlebige Zwischenstufen und cyclisieren rasch zu den Triazafulvenen **3**, die sich mit Nucleophilen wie Methanol^[6] als 1,2,3-Triazole vom Typ **4** abfangen lassen. Die Überführung von Propargyl- in Allenylazide gelingt nicht nur durch Verschiebung der Azidgruppe, sondern auch durch Basenkatalyse (prototrope Umlagerung)^[7]. Hierbei entstehen – ähnlich wie bei den Folgereaktionen des Azidobutatriens^[8] – in präparativ interessanten Ausbeuten 1,2,3-Triazole.



Wir berichten hier über den erstmaligen spektroskopischen Nachweis und die Isolierung von Allenylaziden, die damit den Status einer postulierten Zwischenstufe verlieren. Verdünnte Lösungen der Propargylazide^[9] **1a-e**^[9a, 10, 7, 8, 12, 5] in CDCl_3 oder $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ ergeben bei 40°C polymere Triazole bzw. monomeres **4**. Verfolgt man die Reaktionen ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch, so lassen sich die

[*] Dr. K. Banert, M. Hagedorn
 Fachbereich 8, Organische Chemie II der Universität – Gesamthochschule Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

[**] Reaktionen ungesättigter Azide, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Frau E. Reißaus und Herrn K. Vrohel für sorgfältige Mitarbeit. – 8. Mitteilung: [8].

Tabelle 1. Einige physikalische Daten von **2a-f**, **5** und **6** [a].

- 2a**: IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 2170, 2110, 1330, 1255, 900$. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 5.46$ (d, $J = 6.4$, 2H), 6.01 (br. t, $J \approx 6$, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 88.0$ (td, $J = 170, 6.5$; C-3), 100.5 (dt, $J = 194, 9$; C-1), 204.8 (s; C-2). GC-MS: m/z 81 (M^+ , 94%), 53 ($[\text{M}-\text{N}_2]^+$, 44), 52 (100). UV (Ether): $\lambda_{\text{max}} = 240$ nm ($\epsilon \approx 6700$)
- 2b**: IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} = 2110, 1435, 1420, 1280, 1250, 1130$. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 1.78$ (t, $J = 3.3$, 3H), 5.34 (q, $J = 3.3$, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.2$ (q; C-4), 86.2 (t; C-1), 108.8 (s; C-3), 201.3 (s; C-2). GC-MS: m/z 95 (M^+ , 45%), 66 (100), 52 (51)
- 2c**: farblose Flüssigkeit. IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} = 2120$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.37$ (s, 3H), 3.95 (t, $J = 2.0$, 2H), 5.47 (t, $J = 2.0$, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 57.3$ (q; OCH_3), 71.7 (t; C-4), 87.4 (t; C-1), 110.4 (s; C-3), 202.6 (s; C-2)
- 2d**: farblose Flüssigkeit. IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 2120, 1270, 1245, 890$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.02$ (t, $J = 1.8$, 2H), 5.55 (t, $J = 1.8$, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -30°C): $\delta = 43.3$ (t; C-4), 89.2 (t; C-1), 109.9 (s; C-3), 200.4 (s; C-2). UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 242$ nm ($\epsilon = 5300$)
- 2e**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 4.01$ (t, $J = 2.3$, 2H), 5.49 (t, $J = 2.3$, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 61.8$ (t, $J = 147$; C-1), 87.9 (t; $J = 170$, C-4), 114.0 (s; C-2), 201.8 (s; C-3)
- 2f**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.72$ (br. t, $J \approx 2$, 2H), 5.57 (t, $J = 2.1$, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 50.6$ (t; C-4), 88.4 (t; C-1), 108.5 (s; C-3), 200.3 (s; C-2)
- 5**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 3.06$ (t, $J = 2.5$, 1H), 4.72 (s, 2H), 5.33 (d, $J = 2.5$, 2H), 7.77 (s, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 39.08$ (t, $J = 148$), 43.30 (t, $J = 146$), 76.50 (dt, $J = 52, 9$), 76.54 (dt, $J = 254, 4$), 133.93 (s), 134.83 (d, $J = 196$)
- 6**: farblose Flüssigkeit. IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 3300, 2100$. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 3.09$ (t, $J = 2.5$, 1H), 4.47 (s, 2H), 5.31 (d, $J = 2.5$, 2H), 8.14 (s, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 40.63$ (t, $J = 148$), 45.94 (t, $J = 145$), 76.75 (dt, $J = 51, 10$), 76.78 (dt, $J = 254, 4$), 124.59 (d, $J = 196$), 144.02 (s)

[a] $^1\text{H-NMR}$ bei 80 und 400 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$ bei 100.6 MHz, J in Hz; $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} ; GC-MS bei 70 eV.

Signale der Allenylazide **2a** ($\leq 3\%$), **2b** ($\leq 1\%$), **2c** ($\leq 3\%$), **2d** ($\leq 7\%$) und **2e** ($\leq 8\%$) nachweisen (Tabelle 1). In allen Fällen bleibt das Verhältnis $1/2$ im Laufe der Reaktion näherungsweise konstant; **2** ist also eine kurzlebige (quasistationäre) Zwischenstufe. Der Donorsubstituent $R = \text{Me}$ be-

schleunigt offensichtlich den Ringschluß zu **3b**, wodurch sich nur eine kleine Konzentration an **2b** aufbauen kann. Dagegen reichert sich **2d**, das den schwachen Acceptorsubstituenten $R = \text{CH}_2\text{Cl}$ trägt, stärker an. In konzentrierter Lösung neigt insbesondere **1a** zur 1,3-dipolaren Cycloaddition^[13]; dabei entstehen die Dimere **5** und **6** etwa im Verhältnis $1/3$ ^[14]. Ausgehend von **1f**^[15] kann das Allen **2f** ($\leq 0.8\%$) nachgewiesen werden, das nicht zu **3f** cyclisiert, sondern in einer raschen Folgeumlagerung zu **7** führt. Damit ist **2f** erstmals als Zwischenstufe der bekannten^[15, 16] Reaktion **1f** \rightarrow **7** belegt.

Durch präparative Gaschromatographie ($25-50^\circ\text{C}$) lassen sich die Azide **2a-e** von den isomeren Propargylverbin-

dungen abtrennen. Sämtliche Allenylazide wurden spektroskopisch charakterisiert (Tabelle 1). Besonders beweiskräftig sind die weitreichenden Kopplungen in den ^1H -NMR-Spektren ($^4J = 6.4 \text{ Hz}$; $^5J = 1.8\text{--}3.3 \text{ Hz}$), die Signallage der zentralen Allen-Kohlenstoffatome in den ^{13}C -NMR-Spektren ($\delta \approx 200$) und die intensive Azidbande in den IR-Spektren ($\nu \approx 2100 \text{ cm}^{-1}$). IR-Absorptionen für den Allenteil, die bekanntlich sehr schwach ausfallen können, findet man für **2a**–**d** nicht^[17]. Die reinen Allene **2c** und **2d** sind als farblose Flüssigkeiten bei Raumtemperatur kurze Zeit stabil, dagegen muß **2a** in einer auf -80°C gekühlten GC-Falle aufgefangen und möglichst rasch mit einem Lösungsmittel verdünnt werden. Während sich reines **2a** also als sehr instabil erweist, können Lösungen dieser Substanz auch bei Raumtemperatur für die NMR-Spektroskopie eingesetzt werden.

In $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ liefern **2a**–**d** in Reaktionen 1. Ordnung quantitativ die Triazole **4**, ohne daß die Rückreaktion zu **1** nachweisbar wäre. Eine Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten gegen *Taft's σ^* -Werte*^[18] (Abb. 1) zeigt, daß

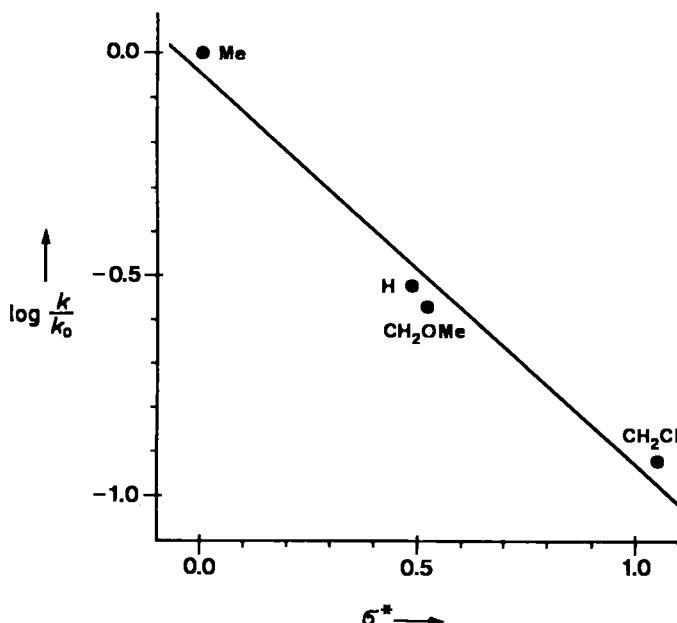


Abb. 1. Auftragung von $\log(k/k_0)$ gegen *Taft's σ^* -Werte* für die Reaktion **2** → **4** in CD_3OD bei 29°C ; mit $k(2\text{a}) = 2.81 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_0 = k(2\text{b}) = 9.34 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k(2\text{c}) = 2.53 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $k(2\text{d}) = 1.13 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ergibt sich $\sigma^* = -0.87$.

Acceptorsubstituenten den Ringschluß zu **3** und damit die Bildung von **4** verlangsamen. Ohne Nucleophile, z. B. in Chloroform-Lösung, polymerisieren die Allenylazide. Mit Tributyl(hexadecyl)phosphoniumazid^[19] in Chloroform kann **2d** in **2f** übergeführt werden, das sich rasch zu **7** umlagergt (maximaler Anteil an **2f** 30%).

Unsere Ergebnisse belegen, daß Allenylazide eher durch Acceptorsubstituenten als durch sterisch anspruchsvolle^[2b], als Donoren wirkende Alkylsubstituenten zu stabilisieren sind. Die Titelverbindungen verdienen als potentielle Vorfäüre für bisher unbekannte Methylenazirine^[2b, c] besonderes Interesse.

Eingegangen am 16. August 1989 [Z 3503]

[1] G. Smolinsky, C. A. Pryde in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Azido Group*, Wiley-Interscience, London 1971, S. 555–585; G. L'abbé, A. Hassner, *Angew. Chem.* **83** (1971) 103–109; *Angew. Chem. Int. Ed.*

Engl. 10 (1971) 98–104; A. Hassner in E. F. V. Scriven (Hrsg.): *Azides and Nitrenes*, Academic Press, Orlando (USA) 1984, S. 35–94; E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **88** (1988) 297–368.

- [2] a) V. J. Shiner, Jr., J. S. Humphrey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 622–630; b) G. L'abbé, M. Mahy, M. Bollyn, G. Germain, G. Scheefer, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **92** (1983) 881–891; G. L'abbé, *ibid.* **93** (1984) 579–592; c) A. Hassner, J. Keogh, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 2767–2770.
- [3] Die in [2a] erwähnten ^1H -NMR-Signale stammen nicht, wie von den Autoren vermutet, von 1-Azido-3-methyl-1,2-butadien, sondern von 4-(1-Azido-1-methyläthyl)-1,1,2,3-triazol, vgl. [5].
- [4] Werden Azidgruppe und Allensystem durch ein Kohlenstoffatom getrennt, so resultiert eine isolierbare Verbindung: K. Banert, *Angew. Chem.* **97** (1985) 231–232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 216–217.
- [5] K. Banert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 911–918.
- [6] Untersuchungen zur Reaktion von Triazafulvenen mit Nucleophilen (z. B. Methanol): E. M. Burgess, J. P. Sanchez, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 176–178; *ibid.* **39** (1974) 940–948.
- [7] K. Banert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1963–1967.
- [8] K. Banert, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1175–1178.
- [9] Bei der Isolierung von Propargylaziden ist Vorsicht geboten: a) M. G. Baldwin, K. E. Johnson, J. A. Lovinger, C. O. Parker, *J. Polym. Sci. Part B* **5** (1967) 803–806; b) J. Almlöf, G. O. Braathen, P. Klaeboe, C. J. Nielsen, H. Priebe, S. H. Schei, *J. Mol. Struct.* **160** (1987) 1–26.
- [10] Das Azid **1b** kann aus dem Tosylat [11] des 2-Butin-1-ols und Natriumazid in wäßrigem Methanol in 78% Ausbeute hergestellt werden; siehe auch C. J. Nielsen, H. Priebe, R. Salzer, *J. Mol. Struct.* **162** (1987) 41–56.
- [11] A. Marszak-Fleury, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1958**, 490–493.
- [12] Aus **1e** läßt sich mit Thionylchlorid in Pyridin und Ether reines **1d** (Ausb. 77%) herstellen.
- [13] In $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ kompliziert der langsame H/D-Austausch des Alkinprotons zusätzlich die Reaktion **1a** → **2a** → **4a**.
- [14] Zur Bildung eines tricyclischen Dimers aus **1a**: H. Priebe, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **38** (1984) 623–626.
- [15] H. Priebe, *Angew. Chem.* **96** (1984) 728–729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 736–737.
- [16] K. Banert, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1891–1896; *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5261–5264.
- [17] Bisher sind alle Versuche zur Aufnahme von Raman-Spektren gescheitert – vermutlich wegen der geringen Photostabilität der Titelverbindungen.
- [18] R. W. Taft, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 4231–4238.
- [19] D. Landini, A. Maia, F. Montanari, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2796–2801; *Nouv. J. Chim.* **3** (1979) 575–577; D. Landini, A. Maia, F. Montanari, F. Rolla, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 3774–3777; K. Banert, W. Kirmse, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3766–3767; K. Banert, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1564–1574.

Monohapto- oder Dihapto-Koordination von CO_2 in Bis(amin)- Ni^0 -Komplexen: Eine ab-initio-Untersuchung

Von Alain Dedieu* und Florent Ingold

[$\text{NiL}_2(\text{CO}_2)$]-Komplexe (L = Phosphan, Amin) spielen bekanntlich bei vielen Reaktionen in der Organometallchemie eine Schlüsselrolle^[1]. Beispielsweise treten sie als Intermediate bei Kupplungsreaktionen von CO_2 mit Alkenen, Alkinen, Aldehyden, Alkylidenaminen oder auch Sauerstoff an Ni^0 -Zentren auf^[1a–g, 2]. Darüber hinaus zeigen sie ein interessantes fluktuierendes Verhalten: Die in Lösung^[3] und in flüssigem CO_2 ^[4] erhaltenen ^{31}P -NMR-Spektren eines Bis(phosphan)- CO_2 -Nickelkomplexes enthalten nur ein Signal. Dieser Befund kann mit einer η^1 -Koordination des CO_2 über das Kohlenstoffatom, A, oder mit einem schnellen dynamischen Prozeß, der die beiden η^2 -Koordinationsen, z. B. **B**, entweder über eine $\eta^1\text{-C}$ -Koordination oder über eine schnelle Rotation um die $\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)$ -Bindung äquilibriert, erklärt werden^[5]. Wir berichten hier über die Ergebnisse von ab-initio-Complete-Active-Space(CAS)-SCF-Rechnungen, die zeigen, daß eine Struktur mit $\eta^1\text{-O}$ -

[*] Dr. A. Dedieu, F. Ingold
Laboratoire de Chimie Quantique, UPR 139 du CNRS
Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)