

Thiophenol an Diketen^[2]. Die thermische Stabilität und die spektralen Daten in ^[1] sind mit früheren Befunden^[3,4] für 4-(Alkylthiomethyl)oxetan-2-one **1** und mit unseren Beobachtungen nicht konsistent. Aus den mitgeteilten IR- und NMR-Daten (Tabelle 1) schließen wir, daß die thermisch stabilen isomeren γ -Lactone **3** isoliert worden waren; eines der γ -Lactone, **3a**, war bereits^[3] als Produkt der thermischen Zersetzung des β -Lactons **1a** erkannt.

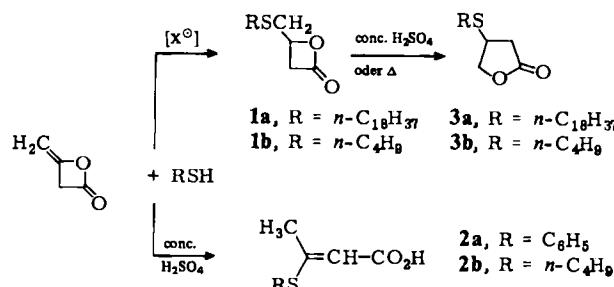


Tabelle 1. Einige Daten der β - und γ -Lactone **1** bzw. **3**.

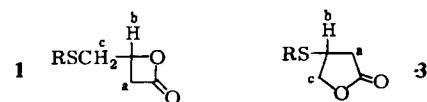
Verb.	Kp [°C/Torr]	IR [cm ⁻¹] $\nu(C=O)$	¹ H-NMR (δ -Werte, J [Hz]) a	b	c
1a [3]	Zers.	1820	3.24, 3.56 (AB, 2d von d, J_{AB} = 16.25, J_{AX} = 5.5, J_{BX} = 4.5)	4.64 (m, X von ABXCD)	2.80, 3.00 (CD, 2d von d, J_{CD} = 14.0, J_{CX} = 6.75, J_{DX} = 5.5)
1b	Zers.	1820	3.11, 3.45 (AB, 2d von d, J_{AB} = 16, J_{AX} = 6, J_{BX} = 5)	4.49 (m, X von ABXCD)	2.64, 2.79 (CD, 2d von d, J_{CD} = 16.0, J_{CX} = 6.0, J_{DX} = 7.5)
3a [3]	—	1785	2.42, 2.87 (AB, 2d von d, J_{AB} = 18.5, J_{AX} = 8.0, J_{BX} = 7.5)	3.59 (m, X von ABXCD)	4.10, 4.54 (CD, 2d von d, J_{CD} = 10.0, J_{CX} = 7.0, J_{DX} = 6.5)
3b	98–102/0.01	1780	2.38, 2.92 (AB, 2d von d, J_{AB} = 17.5, J_{AX} = 7.5, J_{BX} = 6.5)	3.70 (m, X von ABXCD)	4.17, 4.57 (CD, 2d von d, J_{CD} = 9.0, J_{CX} = 7.0, J_{DX} = 5.5)
[a]	111–115/0.06	1780	2.25–3.00 (m, 4H)	3.55 (m)	4.25, 4.26 (J_{AB} = 12.3)

[a] Verbindung **3a** aus [1], dort als β -Lacton (= **1b**) angesehen; nach den hier aufgeführten Daten ist sie jedoch mit dem γ -Lacton **3b** identisch.

Wir haben nun die Reaktion von Butanethiol mit Diketen unter den in ^[1] angegebenen Bedingungen erneut untersucht und gefunden, daß sowohl das γ -Lacton **3b** als auch das Crotonsäurederivat **2b** entstehen können.

Addition von Butanethiol an Diketen in Ether bei 0–5 °C führt generell in spontaner, leicht exothermer Radikalreaktion zu hohen Ausbeuten des β -Lactons **1b**. Die Struktur wurde durch IR- und NMR-Spektrum (Tabelle 1) gesichert. Beim Versuch der Destillation zersetzte sich **1b** schnell bei 80–90 °C zu einer Mischung, die das γ -Lacton **3b** enthielt (isoliert 12%). Ähnlich ergab die Behandlung von **1b** in Ether mit conc. Schwefelsäure bei 0–5 °C eine Mischung, aus der **3b** in 19% Ausbeute erhalten wurde.

Die spektralen Daten für **1** und **3** in Tabelle 1 sind für β -Lactone ($\nu(C=O)$ = 1820 cm⁻¹, $\delta(H_b)$ ca. 4.5) bzw. γ -Lactone ($\nu(C=O)$ = 1780 cm⁻¹, $\delta(H_b)$ ca. 3.6) charakteristisch. Thermische Stabilität und spektrale Daten von *Hertensteins* Lactonen sind demnach mit der γ -Lactonstruktur eher in Einklang; dies legt nahe, daß er Folgeprodukte der primär entstandenen β -Lactone (Radikalprodukte) isoliert hatte.



Wird die Radikalreaktion durch Inhibitoren unterdrückt, so führt die Zugabe von conc. Schwefelsäure zu Butanethiol und Diketen zum Crotonsäurederivat **2b**^[5], das dem aus Thiophenol und Diketen erhaltenen Produkt **2a**

analog ist. Nach dem IR-Spektrum enthält die rohe Reaktionsmischung keine β - und γ -Lactone.

Eingegangen am 11. August 1980 [Z 419]

- [1] U. Hertenstein, *Angew. Chem.* 92 (1980) 123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 127.
- [2] N. F. Yaggi, K. T. Douglas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 609.
- [3] G. A. Hull, F. A. Danher, T. F. Conway, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1837.
- [4] C. W. Theobald, US-Pat. 2675392 (1954), du Pont.
- [5] 21.0 g (0.25 mol) Diketen wird zu einer auf 0–5 °C gekühlten Lösung von 22.5 g (0.25 mol) Butanethiol und 0.25 g 4-*tert*-Butylbrenzkatechin in 100 mL Ether gegeben. Unter Rühren werden 25.0 g conc. Schwefelsäure eingetropft. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur findet eine exotherme Reaktion statt. Nach 2 h bei Raumtemperatur wird die etherische Lösung mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Produkt **2b** wird destilliert oder aus Petrolether kristallisiert; Ausbeute 30%, Fp = 78–80 °C; IR (Nujol): $\nu(C=O)$ = 1645, $\nu(C=C)$ = 1565 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 (m, 3H), 1.56 (m, 4H), 2.82 (m, 2H), 2.41 (d, J = 1 Hz, 3H, CH₃–C=), 5.52 (d, J = 1 Hz, 1H, –CH=), 12.25 (s, 1H, CO₂H).

Neuartige Nickel-Oligomerisierungskatalysatoren mit Arsen-Sauerstoff-Chelatliganden**

Von *Wilhelm Keim**, *Arno Behr*, *Brigitte Limbäcker* und *Carl Krüger*

Bei der nickelkatalysierten Oligomerisation und Polymerisation von Ethylen bewirken Chelatliganden außergewöhnliche Steuerungseffekte^[1,2]. In diesem Beitrag werden erstmals arsenhaltige Chelatliganden als Oligomerisationskatalysatoren vorgestellt.

Die Umsetzung von Benzoylmethylentriphenyl- λ^5 -arsan **1** mit Bis(1,5-cyclooctadien)nickel [Ni(cod)₂] in Toluol ergibt einen in-situ-Katalysator, der Ethylen bei milden Bedingungen (T = 40 °C, p = 15 bar) oligomerisiert. Bei Umsätzen bis zu 70% entstehen fast ausschließlich lineare Olefine (> 95%); der Anteil der α -Produkte beträgt über 70%. Es werden Aktivitäten von 1600 mol Ethylen pro mol Nickel und pro Stunde erzielt.

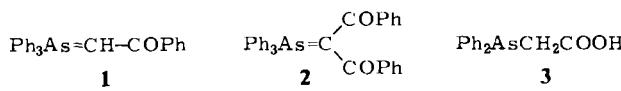
Wird in **1** das Methinproton durch eine weitere elektrophile Benzoylgruppe ersetzt, erhält man Dibenzoylmethylentriphenyl- λ^5 -arsan **2**. Die Umsetzung von Ni(cod)₂, **2** und Triphenylarsan im Molverhältnis 1 : 1 : 1 ergibt ein Katalysatorsystem, das Ethylen mit Umsätzen bis zu 99.9%

[*] Prof. Dr. W. Keim, Dr. A. Behr, Dr. B. Limbäcker
Institut für Technische Chemie und Petrochemie der
Technischen Hochschule
Worringer Weg 1, D-5100 Aachen

Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Lembekestraße 5, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

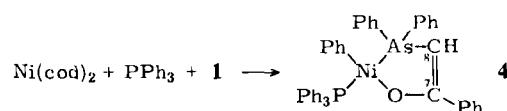
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Landesamt für Forschung unterstützt.

oligomerisiert. Diese Umsatzsteigerung wird auf die starke Resonanzstabilisierung im Ylid 2 im Vergleich zu 1 zurückgeführt. Allerdings beträgt die Linearität der mit 2 erhaltenen Produkte nur noch 60 bis 80%. Die arsenhaltigen Chelatliganden 1 und 2 verursachen eine höhere ionische Wechselwirkung zwischen Ligand und Zentralatom als die analogen Phosphorverbindungen; dieser Unterschied wird jedoch durch Erhöhung des π -Anteils im Chelatliganden, z. B. durch Einbau einer weiteren Benzoylgruppe (2), wieder ausgeglichen.



Ungewöhnlich ist das Verhalten des Chelatliganden Diphenylarsinoessigsäure 3. Während Diphenylphosphinoessigsäure gute Ethylen-Umsätze und fast 100% Linearität und 99% α -Anteil bewirkt^[3], werden mit 3 nur Butene und Hexene in Umsätzen unter 1% erhalten. Dieser Unterschied kann durch die Größe des Chelatrings erklärt werden. Diphenylphosphinoessigsäure ergibt mit Nickel ein Fünfringchelat^[3]; Diphenylphosphinopropionsäure (mit einer zusätzlichen CH_2 -Gruppe) kann nur ein Sechsringchelat bilden. Überraschenderweise ist dieser Komplex völlig inaktiv. Im Liganden 3 führt das Arsenatom, das größer als das Phosphoratom ist, nun ebenfalls zu einer Aufweitung des Fünfringes und somit zu geringerer Katalysatoraktivität.

Die Isolierung eines katalytisch aktiven Komplexes gelang im Falle des Liganden 1. Bei der stöchiometrischen Umsetzung von $\text{Ni}(\text{cod})_2$, 1 und Triphenylphosphan in Toluol bei Raumtemperatur (12 h) konnte der Komplex 4 isoliert werden (gelbbraune Kristalle, $\text{Fp} = 165^\circ\text{C}$, Ausbeute 52%). Die spektroskopischen Daten sowie die Kristallstrukturanalyse^[4, 5] zeigen, daß der Arsen-Ylid-Komplex 4 dem Phosphor-Ylid-Komplex^[1] analog aufgebaut ist. Auch in 4 ist der Ylid-Ligand planar ($\text{C}7: -0.017\text{ \AA}$, $\text{C}8: 0.015\text{ \AA}$). Anders als beim Phosphor-Ylid-Komplex^[1] tendiert das Nickelatom jedoch zur Abweichung von der Planarität in Richtung auf tetraedrische Koordination. Weiterhin ist eine deutliche Verkürzung des $\text{Ni}-\text{P}$ -Abstands *trans* zum Arsen (2.208(1) \AA) gegenüber 2.230 im Phosphor-Ylid-Komplex zu beobachten^[5].



Eingegangen am 26. Januar,
in veränderter Fassung am 24. März 1983 [Z 252]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 655-660

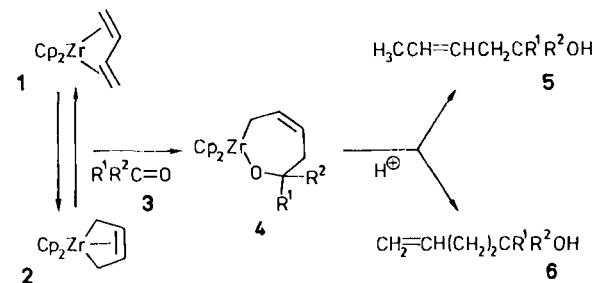
- [1] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 466.
- [2] W. Keim, R. Appel, A. Streck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.* 93 (1981) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 116.
- [3] W. Keim, M. Peuckert, *Organometallics*, im Druck.
- [4] $a = 9.6262(6)$, $b = 35.065(1)$, $c = 11.0344(3)$ \AA , $\beta = 98.673(3)^\circ$, $V = 3682.03\text{ \AA}^3$, $d_c = 1.344\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 24.077$, $Z = 4$, Raumgruppe: $\text{P}2_1/a$, Gesamtzahl Reflexe: 7530, beobachtete Reflexe: 5855, verfeinerte Parameter: 433, $R = 0.0384$, $R_w = 0.0502$.
- [5] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50345, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Die zirconoceninduzierte Verknüpfung von Butadien mit Carbonylverbindungen**

Von Gerhard Erker*, Klaus Engel, Jerry L. Atwood und William E. Hunter

Additionen von Aldehyden und Ketonen an Alkyltitan- und -zirconiumverbindungen erweisen sich zunehmend als nützliche Synthesereaktionen mit oft erstaunlich hoher Selektivität. Da (*s-cis*-Dien)zirconocen-Komplexe – wie Röntgen-Strukturanalysen zeigen^[2] – ausgeprägten Alkylmetallcharakter haben, war es naheliegend, die regioselektive Verknüpfung von Isopren mit Aldehyden und Ketonen an der Bis(η -cyclopentadienyl)zirconium-Einheit als weiteres Beispiel dieses Reaktionstyps aufzufassen^[3].

Die Umsetzung des Gleichgewichtsgemisches von (*s-trans*- und *s-cis*- η^4 -Butadien)zirconocen 1 \rightleftharpoons 2 (25 °C: 45/55) mit Benzophenon, Aceton, Cyclododecanon, Acetophenon, Pinakolon und Isobutyraldehyd (3a-f) führt zu



den einheitlichen Organometall-Produkten 4a-f mit Oxa-zirconacyclohepten-Struktur, die für 4a durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert wurde (Fig. 1). Die Hydrolyse von 4 liefert Gemische der Alkohole 5 und 6.

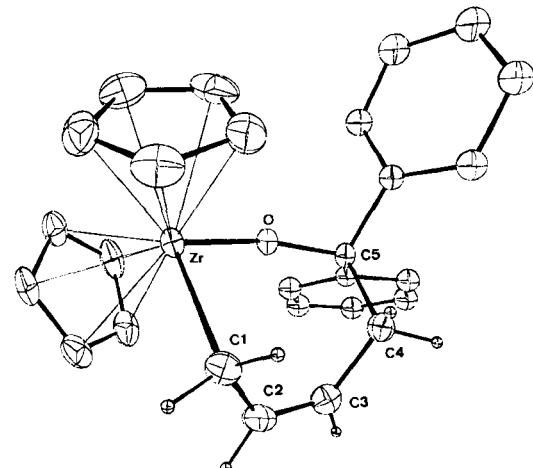


Fig. 1. Struktur von 4a im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Zr-O 1.946(4), Zr-C1 2.311(7), C1-C2 1.468(9), C2-C3 1.351(9), C3-C4 1.498(8); Zr-O-C5 150.5(4), O-Zr-C1 91.9(2).

Bei Raumtemperatur reagiert aus dem Gleichgewichtsgemisch 1 \rightleftharpoons 2 das (*s-trans*- η^4 -Butadien)zirconocen 1 schneller mit 3 als sein Isomer 2. Dies bestätigt sich eindrucksvoll bei der Umsetzung des Gemisches von 1 und 2

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, K. Engel
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1
Prof. Dr. J. L. Atwood, Dr. W. E. Hunter
Department of Chemistry, University of Alabama
University, AL 35486 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.