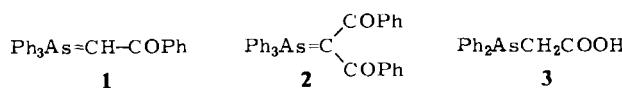
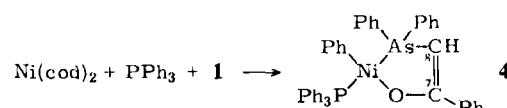


oligomerisiert. Diese Umsatzsteigerung wird auf die starke Resonanzstabilisierung im Ylid 2 im Vergleich zu 1 zurückgeführt. Allerdings beträgt die Linearität der mit 2 erhaltenen Produkte nur noch 60 bis 80%. Die arsenhaltigen Chelatliganden 1 und 2 verursachen eine höhere ionische Wechselwirkung zwischen Ligand und Zentralatom als die analogen Phosphorverbindungen; dieser Unterschied wird jedoch durch Erhöhung des  $\pi$ -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%  $\alpha$ -Anteil bewirkt<sup>[3]</sup>, 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<sup>[3]</sup>; Diphenylphosphinopropionsäure (mit einer zusätzlichen  $\text{CH}_2$ -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<sup>[4, 5]</sup> zeigen, daß der Arsen-Ylid-Komplex 4 dem Phosphor-Ylid-Komplex<sup>[1]</sup> 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<sup>[1]</sup> 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)  $\text{\AA}$ ) gegenüber 2.230 im Phosphor-Ylid-Komplex zu beobachten<sup>[5]</sup>.



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

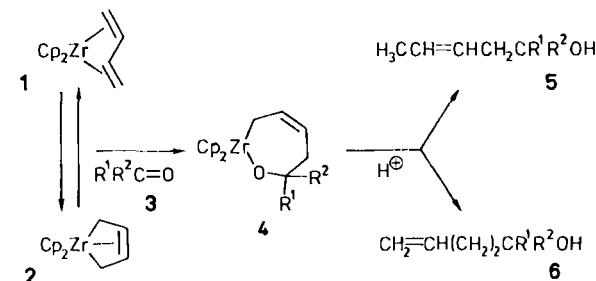
- [1] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 466.
- [2] W. Keim, R. Appel, A. Streck, C. Krüger, R. Goddard, *Angew. Chem.* 93 (1981) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 116.
- [3] W. Keim, M. Peuckert, *Organometallics*, im Druck.
- [4]  $a = 9.6262(6)$ ,  $b = 35.065(1)$ ,  $c = 11.0344(3)$   $\text{\AA}$ ,  $\beta = 98.673(3)^\circ$ ,  $V = 3682.03\text{ \AA}^3$ ,  $d_c = 1.344\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 24.077$ ,  $Z = 4$ , 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<sup>[2]</sup> – ausgeprägten Alkylmetallcharakter haben, war es naheliegend, die regioselektive Verknüpfung von Isopren mit Aldehyden und Ketonen an der Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)zirconium-Einheit als weiteres Beispiel dieses Reaktionstyps aufzufassen<sup>[3]</sup>.

Die Umsetzung des Gleichgewichtsgemisches von (*s-trans*- und *s-cis*- $\eta^4$ -Butadien)zirconocen  $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{2}$  ( $25^\circ\text{C}$ : 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.

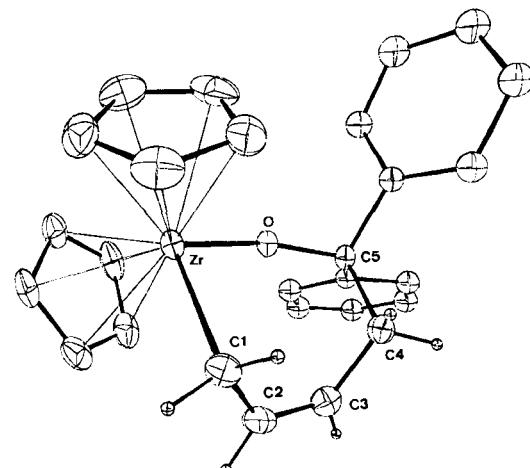


Fig. 1. Struktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ]: Zr-O 1.946(4), Zr-C1 2.311(7), C1-C2 1.468(9), C2-C3 1.351(9), C3-C4 1.498(8); Zr-O-C5 150.5(4), O-Zr-C1 91.9(2).

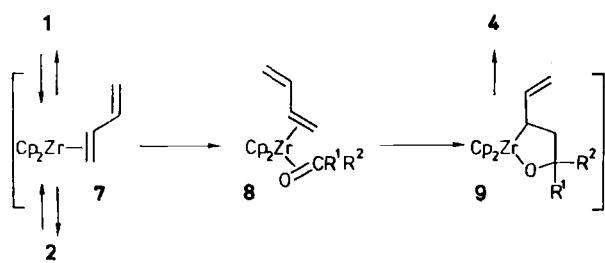
Bei Raumtemperatur reagiert aus dem Gleichgewichtsgemisch  $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{2}$  das (*s-trans*- $\eta^4$ -Butadien)zirconocen **1** schneller mit **3** als sein Isomer **2**. Dies bestätigt sich eindrucksvoll bei der Umsetzung des Gemisches von **1** und **2**

[\*] 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.

(45:55) mit Benzophenon **3a** bei tiefen Temperaturen. Oberhalb  $-25^{\circ}\text{C}$  entsteht langsam  $[\tau_{1/2}(-20^{\circ}\text{C}) \approx 1\text{ h}]$  **4a**. Die thermisch induzierte Gleichgewichtseinstellung **1**  $\rightleftharpoons$  **2** ist „eingefroren“<sup>[2]</sup>;  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch wird ausschließlich die Reaktion von **1** mit **3a** registriert.

Während auch nach mehreren Stunden bei  $-50^{\circ}\text{C}$  keine thermisch induzierte Reaktion zu beobachten ist, setzt sich **1** photochemisch (Philips HPK 125; Pyrex-Filte) mit **3a** in wenigen Minuten um. Dabei erweist sich auch (*s*-*cis*-Butadien)zirconocen **2** nicht länger als inert: Aus dem Gemisch der Isomere **1** und **2** wird **2** mit ähnlicher Geschwindigkeit wie **1** unter Bildung von **4a** verbraucht.



Diese Beobachtungen legen nahe, daß sich **4** – entsprechend der Reaktion von **1**  $\rightleftharpoons$  **2** mit Olefinen<sup>[4]</sup> – aus dem Intermediärprodukt ( $\eta^2$ -Butadien)zirconocen **7**<sup>[9]</sup> über die Zwischenstufen **8** und **9** bildet. Daher ist zu vermuten, daß die Selektivitätssteuerung der zirconoceninduzierten Verknüpfung von konjuguierten Dienen mit Aldehyden und Ketonen in einigen Fällen entscheidend von Bildung und Eigenschaften intermediärer ( $\eta^2$ -Dien)metallocen-Komplexe abhängen kann<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 2. Februar 1983 [Z 265]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 675–690

- [2] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6344; G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, A.-P. Chiang, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3300, 3311.
- [3] H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, A. Nakamura, *Chem. Lett.* 1981, 671.
- [4] G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **94** (1982) 915, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 913, 913; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1974, 1984.
- [9] U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Organometallics* **2** (1983), im Druck.
- [10] A. Stockis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2952; V. Skibbe, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **241** (1983) 15.

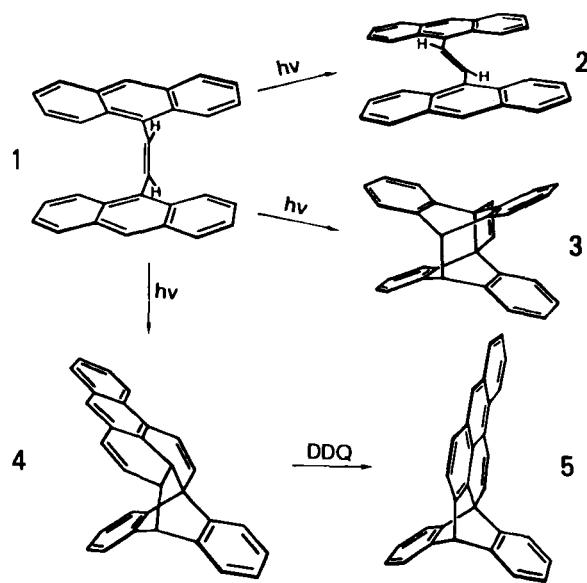
### *cis*-1,2-Di(9-anthryl)ethylen: Photochemische Isomerisierung durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion

Von Hans-Dieter Becker\*, Kjell Sandros und  
Kjell Andersson

Professor Günther O. Schenck  
zum 70. Geburtstag gewidmet

Wir haben kürzlich *cis*-1,2-Di(9-anthryl)ethylen **1** synthetisiert, um dessen photochemische und photophysikalische Eigenschaften mit denen des *trans*-Isomers **2** zu vergleichen<sup>[1–3]</sup>. Versuche, **2** photochemisch in sein *cis*-Isomer **1** umzuwandeln, waren erfolglos. Die Anregung von **1** mit Licht ( $\lambda > 300\text{ nm}$ ) gab jedoch nahezu quantitativ das *trans*-Isomer **2** neben kleinen Anteilen des [ $4\pi + 4\pi$ ]-Cycloadd-

dukts **3**<sup>[2]</sup>. Hingegen wurden bei geringem Umsatz von **1** für die geometrische Isomerisierung zu **2** und die Cycloaddition zu **3** etwa gleiche Quantenausbeuten von 0.0007 gemessen.



Wir haben jetzt die Wellenlängenabhängigkeit der photochemischen Isomerisierung von **1** untersucht und dabei eine neuartige intramolekulare Cycloaddition gefunden, bei der die 1,2-Bindung eines Anthracen- $\pi$ -Systems als Dienophil an einer Diels-Alder-Reaktion teilnimmt.

Belichtet man eine Lösung von **1** (20 mg) in Cyclohexan (900 mL) bei  $50^{\circ}\text{C}$  ( $\lambda > 392\text{ nm}$ ), so findet in 6 h vollständige Isomerisierung statt. Nach Abtrennung des *trans*-Isomers **2** (37% Ausbeute) verbleibt neben geringen Anteilen an **3** überraschenderweise das neue, dissymmetrische Photoisomer **4** (50% Ausbeute, farblose Kristalle,  $\text{Fp}$  ca.  $180^{\circ}\text{C}$  (Zers.)).

In Einklang mit der Struktur **4** sind das Massenspektrum, das  $270\text{ MHz}^{-1}\text{H-NMR}$ -Spektrum und das Elektronenspektrum (Fig. 3a). Darüber hinaus wird die Strukturzuordnung durch Dehydrierung mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzoquinon (DDQ) zum Triptycenderivat **5** gestützt (gelbe Kristalle,  $\text{Fp} = 293^{\circ}\text{C}$ ). Das Elektronenspektrum von **5** zeigt den Chromophor eines planaren 9-Vinylanthracens [ $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon \times 10^{-3}) = 440$  (13), 414 (10.4), 391 (4.9), 371 (1.9), 314 sh (3.2), 271 (66)].

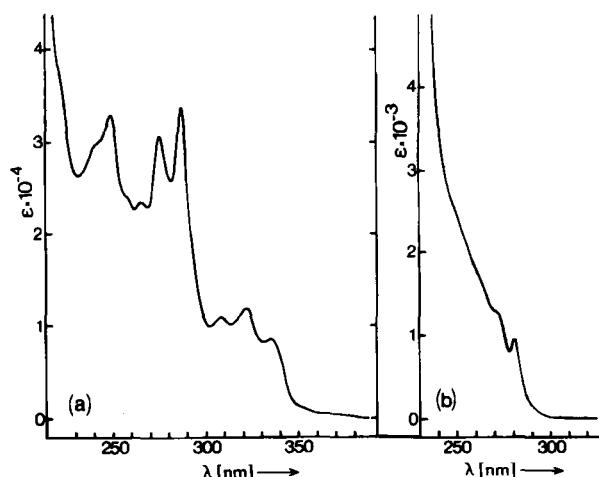


Fig. 3. Elektronenspektren der Cycloaddukte a) **4** und b) **3** in Cyclohexan.