

fizierung unter milden Bedingungen vom blockierten Peptid ablösen. – Für Aminosäuren wie Cystein oder Methionin, die von Methyliodid angegriffen werden, ist das Verfahren nicht geeignet.

Eingegangen am 30. Mai,
in veränderter Fassung am 10. August 1983 [Z 399]

- [1] H. Kunz, H. Kauth, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 337, 360.
- [2] ¹H-NMR: $\delta \approx 8.4$ (d, H-6, $J \approx 4$ Hz); ≈ 7.6 (m, H-4), ≈ 7.1 (m, H-3,5), ≈ 4.3 (t, 2 Ethylen-H, $J \approx 6$ Hz), ≈ 3.2 (t, 2 Ethylen-H, $J \approx 6$ Hz).
- [3] Th. Wieland, J. Fasel, H. Faulstich, *Liebigs Ann. Chem.* 713 (1968) 201.
- [4] F. Weygand, D. Hoffmann, E. Wünsch, *Z. Naturforsch. B* 21 (1966) 426.
- [5] W. König, R. Geiger, *Chem. Ber.* 103 (1970) 788.

Umkehrung der Regioselektivität bei der zirconoceninduzierten Verknüpfung eines Ketons mit Isopren**

Von Gerhard Erker* und Ulrich Dorf

Die Reaktion von (*s*-*cis*-Isopren)zirconocen **9** mit organischen Carbonylverbindungen führt in vielen Fällen zur regioselektiven CC-Verknüpfung an dem der Methylgruppe benachbarten Dieneterminus C1^[3]. Wir konnten kürzlich zeigen, daß (*s*-*trans*- η^4 -Butadien)zirconocen weit aus schneller als das *s*-*cis*-Isomer, mit dem es im Gleichgewicht vorliegt, mit Aldehyden und Ketonen reagiert^[6]. Somit war zu vermuten, daß sich auch bei (Isopren)zirconocen der Reaktionsverlauf und damit die Regioselektivität der CC-Verknüpfung ändert, wenn es mit Ketonen unter Bedingungen reagiert, die die Beteiligung des *s*-*trans*-Isomers ermöglichen^[5].

Wir haben nun (Isopren)zirconocen **9** mit 3,3-Dimethyl-2-butanon **13** umgesetzt. Bei der thermisch induzierten Reaktion (Benzol, 60°C, 2 h) entsteht das Oxazirconacyclohepten **10b** als Hauptprodukt ($\approx 80\%$), das zu den Alkoholen **11b** und **12b** hydrolysiert werden kann. Bei der Photolyse von **9** mit **13** in Toluol wird konkurrend mit **10b** dessen Isomer **10a** gebildet. Je tiefer die Temperatur bei der Photolyse, desto höher der Anteil an **10a** (Tabelle 1). **10a** entsteht ebenfalls als Hauptprodukt ($\approx 75\%$) bei der thermisch induzierten Reaktion von (*s*-*trans*- η^4 -Isopren)zirconocen **7** mit **13** bei -70°C . Bei der Hydrolyse erhält man nur **12a**.

Die erreichte Regioselektivität [Produktverhältnis (**11b** + **12b**) / **12a**] wurde gaschromatographisch bestimmt (Tabelle 1). CC-Verknüpfung an C1 des Dien ist bei der thermisch induzierten Reaktion von **9** mit **13** zu $> 80/ < 20$ gegenüber der Verknüpfung an C4 begünstigt. Bei der Bestrahlung konkurrenzt mit sinkender Temperatur zunehmend der Weg über sehr reaktive intermedäre (η^2 -Isopren)zirconocen-Komplexe **8**^[2b, 6, 7]. Offenbar wird dabei das Keton bevorzugt mit der weniger substituierten Olefin-

Schema II

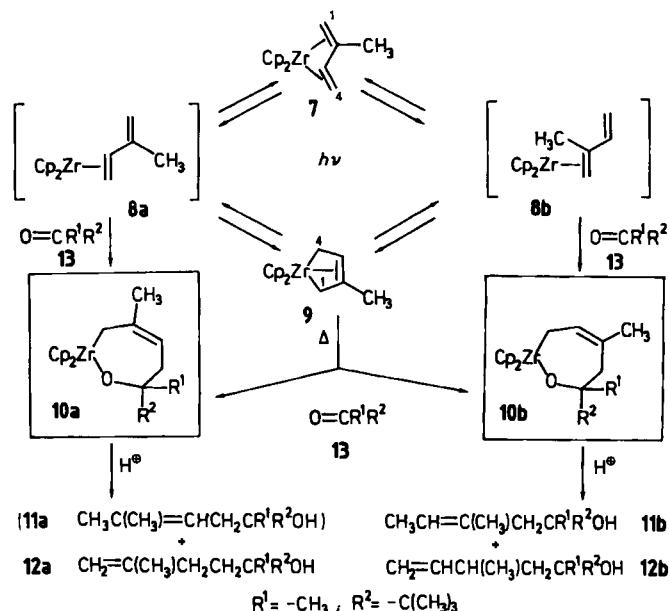


Tabelle 1. Umsetzung von (Isopren)zirconocen **9** mit dem Keton **13**: Produktverhältnis **10b**/**10a** in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

	Δ	$+60^\circ\text{C}$	$+37^\circ\text{C}$	0°C	-40°C	-78°C
10b	86	81		56	37	22
10a	14	19		44	63	78

einheit verknüpft. Bestrahlung des Reaktionsgemisches bei hinreichend tiefer Temperatur oder Reaktion des reinen (*s*-*trans*- η^4 -Isopren)zirconocen-Isomers **7** führt schließlich zu einer Umkehrung der beobachteten Regioselektivität: Mit 22/78 dominiert nun das Produkt **10a** der Verknüpfung an C4 der Isopreneinheit, also entfernt von der Methylgruppe.

Eingegangen am 1. Juni 1983 [Z 406]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1120–1129

- [2] b) U. Dorf, K. Engel, G. Erker, *Organometallics* 2 (1983) 462.
- [3] H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, A. Nakamura, *Chem. Lett.* 1981, 671; M. Akita, H. Yasuda, A. Nakamura, *ibid.* 1983, 217.
- [5] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3300.
- [6] G. Erker, K. Engel, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* 95 (1983) 506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 494; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 675.
- [7] G. Erker, K. Engel, U. Dorf, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 913; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1974.

Neuartige oxidative Addition des Käfigmoleküls P_4S_3 unter Spaltung einer PP-Bindung; Synthese und Struktur von $[\text{Ir}(\mu-\text{P}_4\text{S}_3)(\text{PPh}_3)\text{Cl}(\text{CO})_2]$

Von Carlo A. Ghilardi, Stefano Midollini und Annabella Orlandini*

Wir untersuchen Übergangsmetallkomplexe mit dem P_4 -Molekül oder dessen Derivaten als Liganden^[1] und haben nun das Käfigmolekül P_4S_3 mit dem quadratisch-planaren

[*] Dr. A. Orlandini, Dr. C. A. Ghilardi, Dr. S. Midollini
Istituto per lo Studio della Stereochemia ed Energetica
dei Composti di Coordinazione del CNR
Via F. D. Guerrazzi 27, I-50132 Firenze (Italien)

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

d⁸-Komplex IrCl(CO)(PPh₃)₂ (Vaskas Komplex) umgesetzt, der zahlreiche Moleküle oxidativ addiert. In Mo(CO)₂P₄S₃ koordiniert P₄S₃ das Metall durch das apicale P-Atom^[2]. Eine metallunterstützte Fragmentierung von P₄S₃ unter Bildung der dreieckigen Einheit P₂S ist bekannt^[3].

Eine Lösung von P₄S₃ in Benzol färbt sich bei Zusatz von IrCl(CO)(PPh₃)₂ im gleichen Solvens (Molverhältnis 1:1) bei ca. 60°C schnell rotbraun, und es fallen langsam grüne Kristalle aus. Der Komplex {Ir(P₄S₃)(PPh₃)Cl(CO)} ist luftbeständig und in allen üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich; im IR-Spektrum (Nujol) tritt ν(CO) bei 2055 cm⁻¹ auf. Die Zunahme von ν(CO) gegenüber Vaskas Komplex (1965 cm⁻¹) ist mit der Oxidation des Metalls bei der Adduktbildung konsistent.

Wie die Röntgen-Strukturanalyse ergab (Fig. 1), ist die Titelverbindung ein dimerer Iridium(III)-Komplex, bei dessen Bildung eine PPh₃-Gruppe von jedem Metallzentrum abgespalten und eine PP-Bindung in P₄S₃ gebrochen wird. Unseres Wissens ist dies die erste oxidative Addition, bei der sich eine PP-Bindung öffnet.

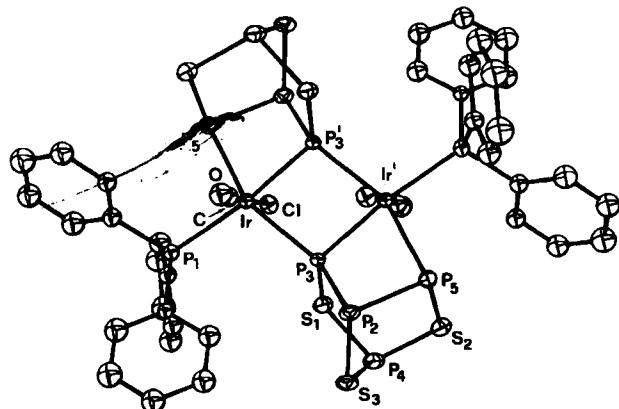


Fig. 1. Struktur von $[\text{Ir}(\mu\text{-P}_4\text{S}_3)(\text{PPh}_3)\text{Cl}(\text{CO})]_2$ im Kristall. Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit. Monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/n$, $a = 16.252(8)$, $b = 11.421(5)$, $c = 14.443(7)$ Å, $\beta = 97.53(4)$ °, $Z = 2$; Lösung durch Schweratommethoden, 2933 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, Verfeinerung bis $R = 0.048$ und $R_w = 0.046$. Ausgewählte Bindungsängste: Ir–Cl 2.396(4), Ir–P1 2.421(4), Ir–P3 2.433(4), Ir–P3' 2.356(4), Ir–P5' 2.422(4), Ir–C 1.88(2), C–O 1.11(2), Ir···Ir 3.691(1) Å.

Die beiden Ir-Atome des zentrosymmetrischen Moleküls werden durch zwei P₄S₃-Gruppen zusammengehalten. Jeder P₄S₃-Käfig verbrückt die Ir-Atome als zweizähniger Ligand durch ein P-Atom; ein anderes P-Atom jedes Käfigs ist jeweils nur an ein Ir-Atom gebunden. Die verzerrt oktaedrische Koordination jedes Ir-Atoms wird von einem PPh₃-Liganden, einem Cl-Atom und einer CO-Gruppe komplettiert; Cl und CO sind *trans* zueinander angeordnet (Cl–Ir–CO 177.1(6)°). Die Abweichungen von der idealen Oktaedergeometrie beruhen hauptsächlich auf den sterischen Ansprüchen der P₄S₃-Gruppe. Wie das Inversionszentrum verdeutlicht, ist die Ir₂P₂-Einheit exakt planar (Ir–P3–Ir 100.8(1)°).

Anders als in Verbindungen, in denen sie als einzähniger Ligand fungiert, ist die P₄S₃-Gruppe in der Titelverbindung gegenüber dem unkoordinierten Molekül signifikant verzerrt^[5]. Die C_{3v}-Symmetrie geht verloren, der Winkel P5–P2–P3 vergrößert sich von 60.0 auf 84.8(2)°, und die P5–P3-Bindung wird gespalten. Der Abstand P3···P5 beträgt 3.055(5) Å, während P2–P3 bzw. P2–P5 (2.249(5) bzw. 2.281(6) Å) nur wenig länger sind als im freien Molekül (Mittelwert 2.235 Å). – Es sei angemerkt, daß sich bei der oxidativen Addition des Kations Triphenylcycloprope-

nylium an IrCl(CO)(PMe₃)₂ ein viergliedriger Metallacyclus unter Öffnung einer CC-Bindung bildet^[7].

Eingegangen am 6. Juni 1983 [Z 409]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1066–1074

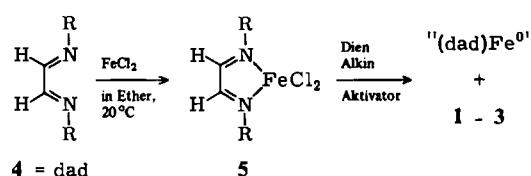
- [1] M. Di Vaira, C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2550; P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 469; F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 229; F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Angew. Chem.* 95 (1983) 554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 554; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 718.
- [2] A. W. Cordes, R. D. Joyner, R. D. Shores, E. D. Dill, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 132.
- [3] M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 894.
- [5] Y. C. Leung, J. Waser, S. Van Houten, A. Vos, G. A. Wiegers, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 574.
- [7] R. M. Tugge, D. L. Weaver, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2237.

Diazadien-Eisen-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen von Dienen mit Alkinen**^[1]

Von *Heindrik tom Dieck** und *Rainer Diercks*

Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Diels-Alder-Reaktionen zwischen einfachen Dienen und Alkinen laufen thermisch nur unter drastischen Bedingungen ab. Wir fanden nun, daß Eisenverbindungen, die mit 1,4-Diaza-1,3-dienen (dad) 4 als Steuerliganden modifiziert sind, die [4+2]Cycloaddition einfacher Diene mit innenständigen Alkinen bereits bei Raumtemperatur katalysieren (R in dad siehe Tabelle 1). Die gleichen Substrate ergeben mit Ligand-Nickel-Katalysatoren 2:1-Addukte oder auch 2:2- und 1:2-Cooligomere^[3]. 1:1-Addukte wurden bisher nur in einem Fall mit Bis(cyclooctatetraen)eisen als Katalysator erhalten und genauer beschrieben^[4].



Die leicht zugänglichen Komplexe (dad)FeCl₂ 5 werden in Gegenwart von Dien und Alkin mit Reduktionsmitteln wie Triethylaluminium, Alkylmagnesiumhalogenid oder Magnesium-Isopren·2THF aktiviert. Auch Bis(diazadien)eisen (dad)₂Fe (6c) liefert bei 90°C mit AlEt₃ einen aktiven Katalysator ebenso wie die Mehrkomponentensysteme Fe(acac)₃/2 dad/4 AlEt₃, 7a oder Fe(acac)₃/2 dad/6 EtMgBr 8a.

Tabelle 1 zeigt, daß die Ergebnisse von den Substituenten R der Liganden 4 abhängen. Nur N,N'-Dialkyldiazadiene sind unter den bisher untersuchten Bedingungen aktiv, die bei der Dien-Cyclodimerisierung ebenfalls sehr aktiven N,N'-Diaryldiazadiene dagegen nicht^[1]. Da bei der Reaktion von *trans*-1,3-Pentadien mit 3-Hexin zu 2 ein

[*] Prof. Dr. H. tom Dieck, R. Diercks
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. R. D. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium. Prof. A. Krebs danken wir für Cyclooctin, der Hoechst AG für *trans*-1,3-Pentadien.