

fizierung unter milden Bedingungen vom blockierten Peptid ablösen. – Für Aminosäuren wie Cystein oder Methionin, die von Methyljodid 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] $^1\text{H-NMR}$: $\delta \approx 8.4$ (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 Dienterminus 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 konkurrierend 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 Diens ist bei der thermisch induzierten Reaktion von 9 mit 13 zu $>80\%$ gegenüber der Verknüpfung an C4 begünstigt. Bei der Bestrahlung konkurriert mit sinkender Temperatur zunehmend der Weg über sehr reaktive intermediäre (η^2 -Isopren)zirconocen-Komplexe 8^[2b,6,7]. Offenbar wird dabei das Keton bevorzugt mit der weniger substituierten Olefin-

Schema II

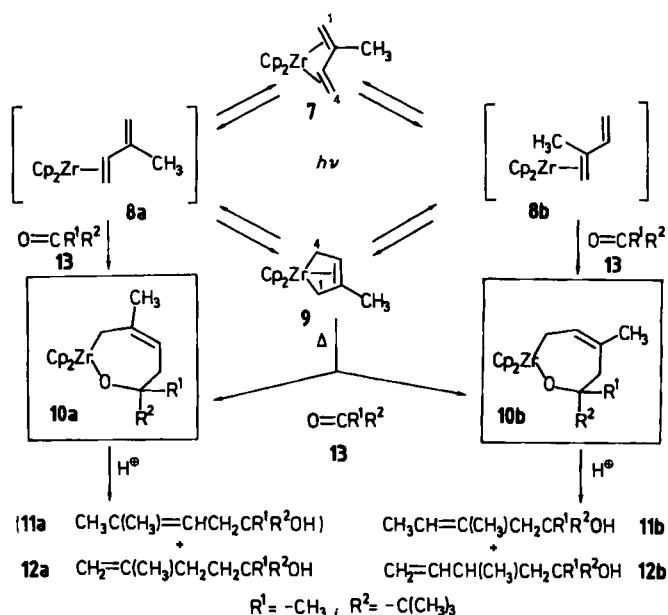


Tabelle 1. Umsetzung von (Isopren)zirconocen 9 mit dem Keton 13: Produktverhältnis 10b/10a in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

	Δ +60°C	+37°C	0°C	$h\nu$ -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_4S_3 -Molekül oder dessen Derivaten als Liganden^[1] und haben nun das Käfigmolekül P_4S_3 mit dem quadratisch-planaren

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Erker, U. Dorf
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

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

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

d⁸-Komplex IrCl(CO)(PPh₃)₂ (Vaska Komplex) umgesetzt, der zahlreiche Moleküle oxidativ addiert. In Mo(CO)₃P₄S₃ koordiniert P₄S₃ das Metall durch das apikale 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 Vaska 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.

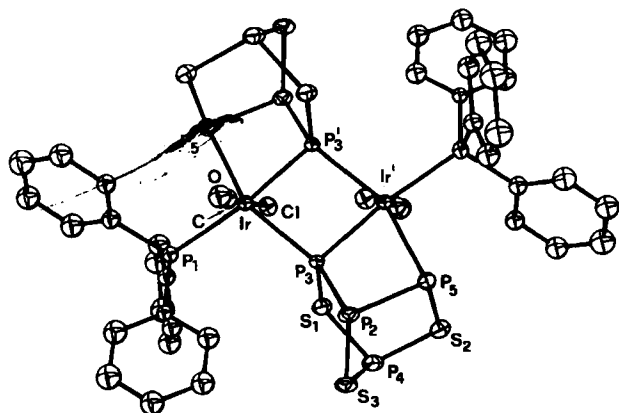


Fig. 1. Struktur von [Ir(μ-P₄S₃)(PPh₃)Cl(CO)]₂ im Kristall. Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit. Monoklin, Raumgruppe P2₁/n, *a* = 16.252(8), *b* = 11.421(5), *c* = 14.443(7) Å, β = 97.53(4)°, *Z* = 2; Lösung durch Schweratommethoden, 2933 Reflexe mit *I* > 3σ(*I*), Verfeinerung bis *R* = 0.048 und *R*_w = 0.046. Ausgewählte Bindungslängen: 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 zweizähliger 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 einzähliger Ligand fungiert, ist die P₄S₃-Gruppe in der Titelverbindung gegenüber dem unkoordinierten Molekül signifikant verzerrt^[4]. 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

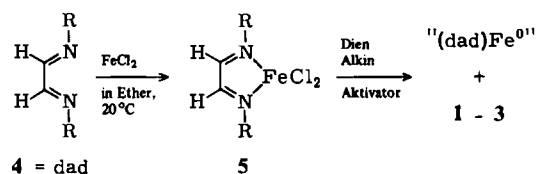
- [1] M. Di Vaira, C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2550; P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 91 (1979) 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 469; F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 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. Tuggle, D. L. Weaver, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2237.

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

Von Heindirk 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·2 THF 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.