

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] <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta \approx 8.4$  (d, H-6,  $J \approx 4$  Hz);  $\approx 7.6$  (m, H-4),  $\approx 7.1$  (m, H-3,5),  $\approx 4.3$  (t, 2 Ethylen-H,  $J \approx 6$  Hz),  $\approx 3.2$  (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<sup>[3]</sup>. Wir konnten kürzlich zeigen, daß (*s*-*trans*- $\eta^4$ -Butadien)zirconocen weit aus schneller als das *s*-*cis*-Isomer, mit dem es im Gleichgewicht vorliegt, mit Aldehyden und Ketonen reagiert<sup>[6]</sup>. 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<sup>[5]</sup>.

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*- $\eta^4$ -Isopren)zirconocen 7 mit 13 bei  $-70^\circ\text{C}$ . 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 konkurriert mit sinkender Temperatur zunehmend der Weg über sehr reaktive intermedäre ( $\eta^2$ -Isopren)zirconocen-Komplexe 8<sup>[2b, 6, 7]</sup>. Offenbar wird dabei das Keton bevorzugt mit der weniger substituierten Olefin-

Schema II

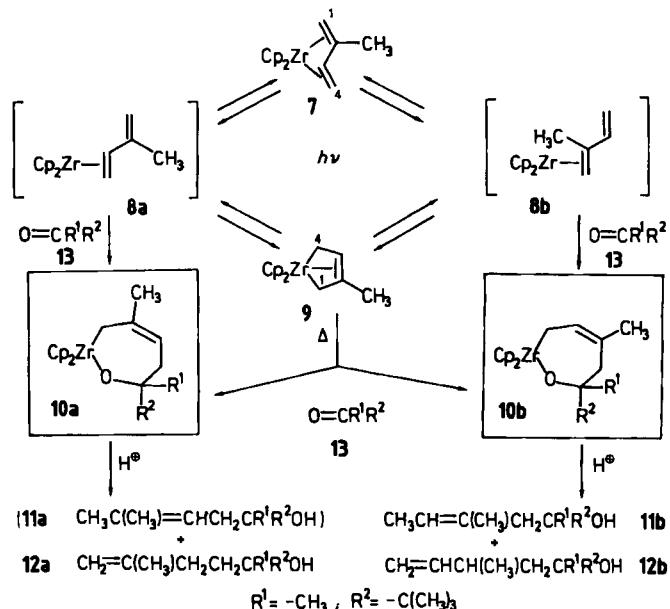


Tabelle 1. Umsetzung von (Isopren)zirconocen 9 mit dem Keton 13: Produktverhältnis 10b/10a in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

	$\Delta$	$+60^\circ\text{C}$	$+37^\circ\text{C}$	$0^\circ\text{C}$	$h\nu$	$-40^\circ\text{C}$	$-78^\circ\text{C}$
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*- $\eta^4$ -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 $\text{P}_4\text{S}_3$ 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  $\text{P}_4$ -Molekül oder dessen Derivaten als Liganden<sup>[1]</sup> und haben nun das Käfigmolekül  $\text{P}_4\text{S}_3$  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.