

durch Seesand. Kristallisation bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gibt **1** (14.1 g, 45%) als dunkelrote Stäbchen [18]; Schmp.  $105^{\circ}\text{C}$  (Zers.); MS:  $m/z$  (%): 414 (32,  $M^{+}$ ), 359 (100,  $\text{Cp}^{*}\text{Zr} - \text{H}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.24$  (quin,  $\text{CH}_2=$ ), 1.60 (t,  $2\text{ZrCH}_2$ ),  $^4J = 1.5$  Hz, 1.76 (s,  $2\text{Cp}^{*}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 136.9$  (s,  $\text{CC}_3$ ), 107.0 (tquin, 154, 6.5 Hz,  $\text{CH}_2=$ ), 56.0 (tm, 133 Hz,  $\text{ZrCH}_2$ ),  $\text{Cp}^{*}$ : 117.5 (s), 10.9 (q, 126 Hz).

**2**: **1** (1.27 g) in Hexan (50 mL) wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{HCO}_2\text{Me}$  (176 mg) versetzt. Nach 2 h zieht man alles Flüchtige im Vakuum sorgfältig ab. Kristallisation aus Hexan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gibt **2** (1.09 g, 78%) als orangefarbene Kristalle [18]; Schmp.  $110-120^{\circ}\text{C}$ ; MS:  $m/z$  (%): 442 (13,  $M - \text{MeOH}$ ), 287 (100,  $\text{Cp}^{*}\text{Zr}(\text{OMe})_2^{+}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.19$  (dd,  $^3J(5a,6) = 8.6$ ,  $^3J(5b,6) = 3.3$  Hz, 6-H), 5.04 (t,  $^2J(\text{AB}) = 2.8$  Hz,  $\text{H}_A$ ), 4.66 (dm,  $^2J(\text{AB}) = 3.2$  Hz,  $\text{H}_B$ ) (Protonen von  $4\text{-CH}_2=$  als  $\text{H}_A$  und  $\text{H}_B$  bezeichnet), 3.27 (s,  $\text{OMe}$ ), 2.55 (ddm,  $^2J(5a,5b) = 12.5$ ,  $^3J(5b,6) = 3.3$  Hz, 5- $\text{H}_B$ ), 2.26 (ddm,  $^2J(5a,5b) = 12.5$ ,  $^3J(5a,6) = 8.6$  Hz, 5- $\text{H}_A$ ), 2.18 (dm,  $^2J(3a,3b) = 11.0$  Hz, 3- $\text{H}_A$ ), 1.84 und 1.83 (s,  $\text{Cp}^{*}$ ), 1.09 (dm,  $^2J(3a,3b) = 11.0$  Hz, 3- $\text{H}_B$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 154.0$  (s,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 107.0 (t, 153 Hz,  $\text{CH}_2=$ ), 105.1 (d, 164 Hz,  $\text{OCH}$ ), 54.0 (qd, 140, 4 Hz,  $\text{OMe}$ ), 50.0 und 47.8 (t, 124 Hz,  $\text{CH}_2$ ),  $\text{Cp}^{*}$ : 119.34 (s), 119.32 (s), 11.52 und 11.47 (q, 126 Hz).

**3**: **1** (2.60 g) in Hexan (60 mL) wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit  $t\text{BuNCO}$  (616 mg) versetzt. Nach 12 h filtriert man das ausgefallene gelbe Pulver ab, engt ein und kristallisiert bei  $-30^{\circ}\text{C}$  weiteres Produkt als orangefarbene Plättchen (Gesamtausbeute 1.95 g, 61%) [18]; Zers.  $160-180^{\circ}\text{C}$ ; MS:  $m/z$  (%): 513 (67,  $M^{+}$ ), 379 (100,  $M\text{H} - \text{Cp}^{*}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.99$  und 4.70 (dm,  $^2J = 3.1$  Hz, 4- $\text{CH}_2=$ ), 3.12 (s,  $2 \times 5\text{-H}$ ), 1.76 (s,  $2\text{Cp}^{*}$ ), 1.70 (s,  $2 \times 3\text{-H}$ ), 1.54 (s,  $t\text{Bu}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 158.3$  (s,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 151.8 (s,  $\text{C}=\text{N}$ ), 107.0 (t, 154 Hz,  $\text{CH}_2=$ ), 53.0 (t, 124 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 49.7 (t, 126 Hz,  $\text{CH}_2$ ),  $t\text{Bu}$ : 52.8 (s,  $\text{CC}_3$ ), 32.1 (q, 125 Hz,  $\text{CMe}_3$ ),  $\text{Cp}^{*}$ : 120.2 (s), 11.3 (q, 125 Hz).

**4**: Herstellung von **4** durch Erwärmen von **3** in Toluol auf  $60^{\circ}\text{C}$  für 12 h. Anschließend wird Toluol durch Hexan ersetzt. Die weitere Aufarbeitung – wie für **3** beschrieben – liefert gelbe Plättchen (Gesamtausbeute 60%) [18]; Schmp.  $67-75^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 6.21$  (q,  $^4J = 1.0$  Hz, 5-H), 2.00 (dm,  $^4J = 1.0$  Hz, 4-Me), 1.75 (s,  $2\text{Cp}^{*}$ ), 1.58 (s,  $t\text{Bu}$ ), 1.33 (s,  $2 \times 3\text{-H}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 159.2$  (s,  $\text{CC}_3$ ), 148.8 (s,  $\text{C}=\text{N}$ ), 129.1 (d, 156 Hz,  $\text{CH}=\text{}$ ), 51.5 (t, 123 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 32.1 (q, 125 Hz, 4-Me),  $t\text{Bu}$ : 52.7 (s,  $\text{CC}_3$ ), 31.8 (q, 125 Hz,  $\text{CMe}_3$ ),  $\text{Cp}^{*}$ : 119.7 (s), 11.3 (q, 127 Hz).

**5**: **1** (0.51 g) in Hexan (30 mL) wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit  $t\text{BuNC}$  (200 mg) versetzt. Nach 2 h wird durch Seesand filtriert. Einengen des Filtrats auf ca. 10 mL und Kühlen auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gibt **5** (240 mg, 35%) als ockerfarbenes Pulver; langsame Zersetzung bei Raumtemperatur; MS:  $m/z$  (%): 497 ( $M^{+} - t\text{BuNC}$ ), 360 (100,  $\text{Cp}^{*}\text{Zr}^{+}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.88$  (s, 4- $\text{CH}_2=$ ), 3.36 (s, 3-/5- $\text{CH}_2$ ), 1.80 (s,  $2\text{Cp}^{*}$ ), 1.48 (s,  $2t\text{Bu}$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ :  $\delta = 230.3$  ( $\text{Zr}-\text{C}=\text{N}$ ), 148.3 ( $\text{CC}_3$ ), 109.0 ( $\text{CH}_2=$ ), 58.7 ( $\text{CH}_2$ ),  $t\text{Bu}$ : 47.5, 32.1,  $\text{Cp}^{*}$ : 115.9, 12.7.

Eingegangen am 9. Juni 1994 [Z 7022]

- [1] a) M. D. Jones, R. D. W. Kemmitt, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 27, 279–309; b) B. Trost, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1–22; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1–20; c) G. E. Herberich, T. P. Spaniol, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2471–2476, zit. Lit.
- [2] a) J. M. Mayer, C. J. Curtis, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2651–2660; b) G. C. Bazan, G. Rodriguez, B. P. Cleary, *ibid.* **1994**, 116, 2177–2178.
- [3] J. Klein, A. Medlik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 275–276. Die isolierten Feststoffe haben in etwa die Formel  $\text{Li}_2[\text{tmm}(\text{tm}da)]$ .
- [4] Kristallstrukturanalyse: ENRAF-Nonius-CAD4-Diffraktometer;  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator; empirische Absorptionskorrektur (PSI [5]); Intensitätsdaten mit  $\omega$ -Scan bei 253 K gesammelt; dunkelrotes Parallelepiped,  $0.3 \times 0.3 \times 0.2$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14);  $a = 1093.7(8)$ ,  $b = 961.0(4)$ ,  $c = 2060(1)$  pm,  $\beta = 92.4(6)^{\circ}$ ,  $V = 2.164(4)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.28$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 5.02$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 880$ ; 6879 Reflexe mit  $3 < \theta < 24^{\circ}$  auf der halben Ewald-Kugel, 1862 symmetrieunabhängige mit  $I > 3\sigma(I)$  in Strukturlösung und Verfeinerung [6] für 232 Parameter;  $R = 0.041$ ,  $R_w = 0.047$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$ ,  $GOF = 1.19$ ; H-Atome in Strukturak-

torrechnung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401223 angefordert werden.

- [5] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, 24, 351–359.
- [6] B. A. Frenz, *The ENRAF-Nonius CAD4-SDP – a Real-Time System for Concurrent X-Ray Data Collection and Crystal Structure Determination* (Computing in Crystallography (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthoff-Hazekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi), Universität Delft, **1978**); SDP-PLUS, Version 1.1, **1984**, und VAXSDP, Version 2.2, **1985**.
- [7] a) W. E. Hunter, D. C. Hrnair, R. V. Bynum, R. A. Pentilla, J. L. Atwood, *Organometallics* **1983**, 2, 750–755; b) W. R. Tikkanen, J. W. Egan, Jr., J. L. Peterson, *ibid.* **1984**, 3, 1646–1650.
- [8] a) G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6344–6346; b) G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 1–39; c) H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 745–764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 723–742.
- [9] G. M. Diamond, M. L. H. Green, P. Mountford, N. A. Popham, A. N. Cherenega, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 103–105.
- [10] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729–1742.
- [11] P. Hofmann, M. Frede, P. Stauffert, W. Lasser, U. Thewalt, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 693–694; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 712–713.
- [12] Kürzester Kontakt der terminalen Methylengruppe zum nächsten Nachbarn ca. 270 pm. Eine Inversion ist bei der gegebenen Packung der Moleküle unmöglich, da sich der Abstand zwischen der terminalen Methylengruppe und dem nächsten Nachbarn bei der Einebnung des  $[\text{Zr}(\text{tmm})]$ -Ring auf  $< 170$  pm verringern müßte.
- [13] J. M. Atkinson, P. B. Brindley, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 131–137.
- [14] L. E. Schock, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7701–7715.
- [15] a) H. Yasuda, T. Okamoto, Y. Matsuoka, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *Organometallics* **1989**, 8, 1139–1152; b) A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 35–48, zit. Lit.
- [16] R. A. Fisher, S. L. Buchwald, *Organometallics* **1990**, 9, 871–873.
- [17] F. J. Berg, J. L. Peterson, *Organometallics* **1991**, 10, 1599–1607.
- [18] Passende C,H-Analysen liegen vor.

## Berichtigung

In der Zuschrift „Spektroskopische Untersuchungen von Anhydrotretinol, einem endogenen *retro*-Retinoid aus Säugetieren und Insekten“ von F. Derguini, K. Nakanishi, J. Buck, U. Hämerling und F. Grün (*Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1954–1956) wurde auf S. 1955 bei den Erläuterungen zum UV/VIS-Spektrum des all-*trans*-Anhydrotretinols **4** fälschlicherweise von einer schwachen Absorptionsbande ( $\lambda = 262$  nm) für *cis*-Doppelbindungen gesprochen. Die Bande wird jedoch durch eine Verbiegung des konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems infolge sterischer Wechselwirkungen hervorgerufen und als „*cis*-Bande“ bezeichnet, da eine solche Verbiegung dann besonders ausgeprägt und damit auch die Intensität der Bande sehr groß ist, wenn eine der Doppelbindungen *cis*-konfiguriert ist. Eine *cis*-Doppelbindung wird also durch das Auftreten dieser Bande nicht notwendig impliziert.