

hung für  $\text{RC}\equiv\text{CR}$ - und  $\text{P}\equiv\text{CR}$ -Einheiten; wie anhand von **10** und der kürzlich beschriebenen Verbindung **11**<sup>[10]</sup> deutlich wird, gilt die Analogie auch für  $\text{P}^+$ - und  $\text{d}^5\text{-ML}_5$ -Gruppen.

### Arbeitsvorschriften

**2:** Eine Suspension von 6.50 g (10.0 mmol) **1** und 1.90 g (1.02 mmol)  $\text{K}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]$  in 100 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wird 3 h gerührt und dann durch eine 3 cm dicke Aluminiumoxidschicht filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man gelbes, mikrokristallines **2** (5.04 g, 93%). IR ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\bar{\nu}(\text{CO}) = 1919 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 281.3$  (t,  $\text{C}=\text{Mo}$ ,  $J_{\text{PC}} = 26 \text{ Hz}$ ), 235.6 (t, CO,  $J_{\text{PC}} = 16 \text{ Hz}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = 161.2$ .

**4:** Eine Lösung von 70 mg (0.70 mmol) **3** in 3 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  wird bei  $-78^\circ\text{C}$  auf 0.35 g (0.55 mmol) festem **2** kondensiert. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 18 h gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand bei  $-40^\circ\text{C}$  chromatographiert (Kieselgel;  $\text{Et}_2\text{O}$ ). Die gelbe Hauptfraktion wird gesammelt und liefert nach Abziehen des Lösungsmittels mikrokristallines **4** (0.27 g, 84%). IR ( $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\bar{\nu}(\text{CO}) = 1912 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 312.7$  (t,  $\text{C}=\text{Mo}$ ,  $J_{\text{PC}} = 24 \text{ Hz}$ ), 235.5 (t, CO,  $J_{\text{PC}} = 15 \text{ Hz}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 161.0$ .

**10:** Zu einer Lösung von 0.21 g (0.34 mmol) **8** [7c] in THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  60 mg (0.60 mmol) **3** gegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 min bei  $-5^\circ\text{C}$  gerührt und dann im Vakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand ergibt aus Toluol/Hexan (3/1) dunkelgrüne Kristalle von **10** (0.13 g, 52%). IR (Hexan):  $\bar{\nu}(\text{CO}) = 2040$  vs, 1985 s, 1975 vs, 1911 m  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 222.9$  ( $\text{WCO}$ ,  $J_{\text{WC}} = 142.3 \text{ Hz}$ ), 219.8 ( $\text{WCO}$ ,  $J_{\text{WC}} = 129.7 \text{ Hz}$ ), 214.3 ( $\text{FeCO}$ ), 152.0 (CP,  $J_{\text{PC}} = 61.8 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{WC}} = 54.8 \text{ Hz}$ ), 123.0 (CP,  $J_{\text{PC}} = 55.3 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{WC}} = 51.1 \text{ Hz}$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 177.2$ .

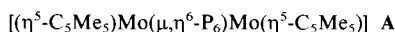
Eingegangen am 4. Oktober 1988 [Z 2989]

- [1] R. H. Grubbs in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 54.
- [2] R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 249.
- [3] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [4] Der Komplex **1** wurde nach der Methode von A. Mayr, A. M. Dorries, G. A. McDermott, D. Van Eugen (*Organometallics* 5 (1986) 1504) hergestellt. Das Salz  $\text{K}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]$  wurde nach der Vorschrift von S. Trofimenco (*Inorg. Synth.* 12 (1970) 100) erhalten.
- [5] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16; Übersicht über Phosphaalkinchemie: M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1484.
- [6] a) Verbindungen vom Typ **7** werden üblicherweise als heterobinucleare Metallkomplexe formuliert, in denen die Metall-Metall-Bindung von einem  $\mu\text{-C}(\text{R})\text{C}(\text{R}')\text{C}(\text{R}'')$ -Fragment überbrückt ist ( $\text{R}$ ,  $\text{R}'$ ,  $\text{R}'' = \text{Alkyl}$ - oder Arylgruppe). b) Die  $\text{WC}_3$ - und  $\text{WC}_3\text{P}$ -Vierringe in **9** bzw. **10** können nicht planar sein, weil der Radius des W-Atoms viel größer als die Radien der C- oder P-Atome ist. Daher kann die Bindung der  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Gruppe an diese Ringe besser als  $\sigma$ -Bindung an das W-Atom und  $\eta^3$ -Koordination an die  $\text{C}_3$ - bzw.  $\text{C}_3\text{P}$ -Fragmente beschrieben werden. Die Isobal-Analogie [3] ist jedoch hilfreich, um die beteiligten Spezies miteinander in Beziehung zu bringen.
- [7] In **7** ist  $\text{M} = \text{Mo}$  oder  $\text{W}$ ,  $\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  oder  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ , und  $\text{M}'\text{L}_n$  kann  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ ,  $\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)$  ( $\text{C}_9\text{H}_7 = \text{indenyl}$ ) oder  $\text{W}(\text{CO})(\eta\text{-MeC}_2\text{Me})_2$  sein; siehe a) J. C. Jeffery, K. A. Mead, H. Razy, F. G. A. Stone, M. J. Went, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1383; b) M. Green, J. A. K. Howard, S. J. Porter, F. G. A. Stone, D. C. Tyler, *ibid.* 1984, 2553; c) J. Hein, J. C. Jeffery, P. Sherwood, F. G. A. Stone, *ibid.* 1987, 2211; d) E. Delgado, M. E. Garcia, J. C. Jeffery, P. Sherwood, F. G. A. Stone, *ibid.* 1988, 207; e) M. E. Garcia, J. C. Jeffery, P. Sherwood, F. G. A. Stone, *ibid.* 1988, 2431, 2443. Komplexe **7** mit  $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{M}'\text{L}_n = \text{W}(\text{CO})_4$ , siehe auch I. J. Hart, F. G. A. Stone, *ibid.* 1988, 1899.
- [8] F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 89.
- [9] a) **10**:  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{PFeW} \cdot 0.5\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $M_r = 761.7$ , monoklin, Raumgruppe  $\text{P}2_1/n$  (Nicht-Standard-Aufstellung in der Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$ , Nr. 14),  $Z = 4$ ,  $a = 9.806(2)$ ,  $b = 16.899(3)$ ,  $c = 18.608(5)$  Å,  $\beta = 95.99(2)^\circ$ ,  $V = 3066(1)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.65 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 1500$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 44.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta \leq 50^\circ$  ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan, 293 K), 3179 absorptionskorrigierte Reflexe mit  $F \geq 4\sigma(F)$ . Verfeinerung aller Nichtwasserstoff-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren, H-Atome auf idealisierten Lagen;  $R_1 = 0.059$ ,  $R_2 = 0.055$ . b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien), unter Angabe des Zeitschriftenzitats angefordert werden. c) Die Berechnungen wurden an einem D.E.C.-Micro-VAX-II-Computer mit dem SHELXTLPLUS-Programmsystem durchgeführt.
- [10] R. Benn, H. Brenneke, A. Frings, H. Lehmkuhl, G. Mehler, A. Ruffinska, T. Wildt, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5661.

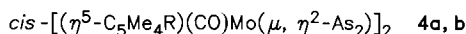
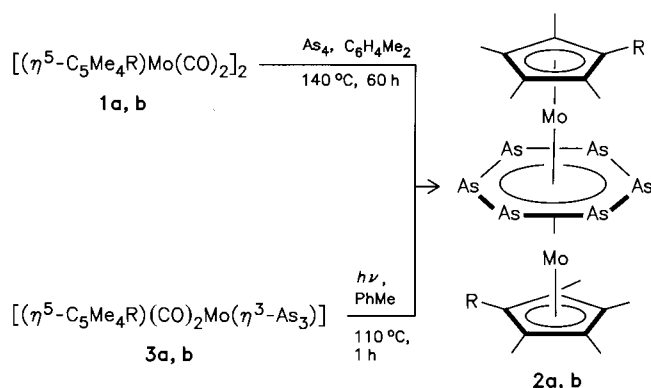
## Hexaarsabenzol als Komplexligand\*\*

Von Otto J. Scherer\*, Helmut Sitzmann und Gotthelf Wolmershäuser

Die kürzlich geglückte Stabilisierung von *cyclo*- $\text{P}_6$  (Hexaphosphabenzol) als Mitteldeck im Tripeldeckerkomplex **A**<sup>[1]</sup> weckte die Hoffnung, daß auch *cyclo*- $\text{As}_6$  (Hexaarsabenzol) in ähnlicher Weise stabilisiert werden könnte.



Nach anfänglichen Schwierigkeiten<sup>[2]</sup> hatten wir jetzt Erfolg. Komplexstabilisiertes *cyclo*- $\text{As}_6$  (**2**) kann sowohl thermisch (**1** und  $\text{As}_4$  als Edukte) als auch photochemisch<sup>[3]</sup> ( $\text{MoAs}_3$ -Tetraedrane **3** als Edukte) erzeugt werden.



**a**, **R** = Me; **b**, **R** = Et

Zusätzlich zu den Tripeldeckerkomplexen **2** entstehen beim thermischen Verfahren die Komplexe **3a**<sup>[2,4]</sup> bzw. **3b** und bei der Photolyse die Zweikernkomplexe **4a**<sup>[2]</sup> bzw. **4b**, deren Gerüst aus zwei  $\text{As}_2\text{Mo}_2$ -Tetraedern mit gemeinsamer Mo-Mo-Kante besteht<sup>[2,5]</sup>. Die Komplexe **2a, b** bilden braunrote, luftstabile Kristalle, die in Pentan kaum, in Benzol schwer und in Dichlormethan mäßig löslich sind (jedoch löst sich **2b** überall besser als **2a**). In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren<sup>[6]</sup> findet man wie bei **A**<sup>[1]</sup> für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen eine deutliche Hochfeldverschiebung (Ringstromeffekt von *cyclo*- $\text{As}_6$ ?).

Die Kristallstrukturanalyse von **2b**<sup>[7]</sup> zeigt, daß beide Fünfringe und der  $\text{As}_6$ -Ring planar und parallel zueinander sind (Abb. 1). Im Gegensatz zu dem durch Jahn-Teller-Effekte verzerrten  $\text{As}_5$ -Mitteldeck<sup>[8]</sup> ( $\text{As}-\text{As} = 2.389(2) - 2.762(3)$  Å) des 27-Valenzelektronen(VE)-Tripeldeckers **5**<sup>[9]</sup> findet man beim 28VE-Tripeldecker **2b** ein innerhalb der Fehlergrenze reguläres Arsen-Sechseck. Der mittlere  $\text{As}-\text{As}$ -Abstand (2.35 Å) liegt nahezu exakt zwischen den Werten für  $\text{As}-\text{As}$ -Einfach- (z. B.  $\text{As}_4 = 2.44$  Å<sup>[10]</sup>) und -Doppelbindungen (ca. 2.24 Å<sup>[11]</sup>); für **3a**<sup>[4]</sup> und  $\text{Rb}_4\text{As}_6$  (planarer Sechseck)<sup>[12]</sup> findet man jeweils 2.37 Å, für **6**<sup>[13]</sup> 2.44 Å. Der Mo-Mo-Abstand<sup>[8]</sup> ist mit 2.639(1) Å in **2b** fast identisch mit dem in **A** (2.647(1) Å)<sup>[1]</sup> und mit anderen M-M-Abständen bei Tripeldeckerkomplexen mit *cyclo*- $\text{P}_6$ -Mitteldeck<sup>[1b]</sup>. Das gleiche gilt für den mittleren Mo-C-Ab-

\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dr. H. Sitzmann, Dr. G. Wolmershäuser [\*]  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[\*] Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

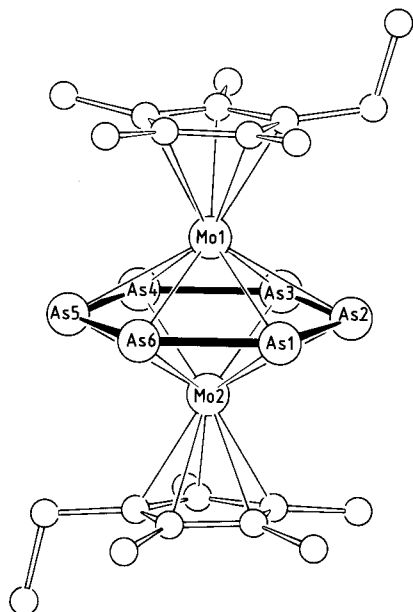
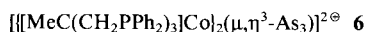
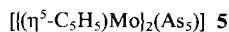


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Cp\* =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et): As1-As2 2.350(3), As2-As3 2.348(3), As3-As4 2.365(3), As4-As5 2.342(2), As5-As6 2.337(3), As1-As6 2.349(3), Mo1-Mo2 2.639(1); Mittelwerte: Mo-As 2.694, Mo-C 2.32, Mo1|Mo2-As<sub>6</sub>(Zentrum) 1.32, Mo1|Mo2-Cp\*(Zentrum) 1.98; As2-As1-As6 120.2(1), As1-As2-As3 119.7(1), As2-As3-As4 119.9(1), As3-As4-As5 119.9(1), As4-As5-As6 120.2(1), As1-As6-As5 120.1(1), Mo1-As<sub>6</sub>(Zentrum)-Mo2 179.2; Mittelwerte: Mo1-As-Mo2 58.7, As-As-Mo1|Mo2 64.2.

stand und den mittleren As-As-Mo-Winkel (64.2°; P-P-Mo = 64.8° bei **A**<sup>[1]</sup>). Die Vergrößerung des *cyclo*-E<sub>6</sub>-Mitteldecks beim Übergang von E = P (**A**<sup>[1]</sup>) nach E = As führt im Mo(E<sub>6</sub>)Mo-Gerüst (hexagonale Bipyramide) zu einer Verkleinerung des mittleren Mo-E-Mo-Winkels (E = P: 62.8° bei **A**<sup>[1]</sup>; E = As: 58.7° bei **2b**).



### Arbeitsvorschriften

**Thermisch:** Eine Lösung von 2.0 g (7.58 mmol) Mo(CO)<sub>6</sub> in 80 mL Xylol wird mit der äquimolaren Menge HC<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>R (R = Me, Et) 24 h unter Rückfluß gerührt, dann ohne Abkühlung mit einer heißen Lösung von 3.5 g (11.7 mmol) As<sub>4</sub> [2], hergestellt in 350 mL Xylol unter Rückfluß, versetzt. Nach 30 h Rückfluß destilliert man ca. 1/3 des Lösungsmittels ab, füllt mit einer frisch bereiteten, heißen Lösung von 1.5 g (5.0 mmol) As<sub>4</sub> in 150 mL Xylol auf und rührt weitere 30 h unter Rückfluß. Die Reaktionslösung (enthält geringe Teile an Unlöslichem) wird im Ölpumpenvakuum auf ca. 50 mL eingengt, mit 10 mL Kieselgel (Aktivitätsstufe II) versetzt und im Vakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet (schwarzbraunes Pulver). Bei der Chromatographie (Säule 35 × 3 cm, gefüllt mit Kieselgel und Petrolether (30–75°C Siedebereich)) eluiert man mit Petrolether 497 mg (16%) **3a** [517 mg (16%) **3b**] als gelbe Fraktion. Mit Petrolether/Toluol (10/1) eluiert man 249 mg (9%) **2a** [328 mg (12%) **2b**] als bräunlich-gelbe Fraktion und anschließend mit Petrolether/Toluol (3/1) 10–20% **1**. Die für **2** und **3** angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf 80% Umsatz.

**Photochemisch:** Eine Lösung von 0.28 mmol (143 mg) **3a** [147 mg **3b**] in 120 mL Toluol wird in einer Duranglasapparatur 60 min unter Rückfluß und Durchleiten von N<sub>2</sub> mit einer 150W-Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt, nach Zusatz von ca. 3 mL Kieselgel zur Trockne eingengt und chromatographiert (Säule 25 × 2 cm). Elution mit Petrolether, dem nach und nach bis zu 20% Toluol zugesetzt werden, liefert 67 mg (52%) **2a** [66 mg (50%) **2b**, unkristallisierbar aus heißem Heptan] als braungelbe Fraktion, der die gelbe Fraktion von **4a** [2], 47 mg (41%), [**4b**, 48 mg (41%)] folgt. Bestrahlt man isoliertes **4b** 4 h in siedendem Toluol, erhält man zu ca. 10% **2b**.

Eingegangen am 6. Oktober 1988 [Z 2994]

[1] a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 97 (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 351; b) O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross, *Chem. Ber.* 121 (1988) 443.

- [2] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 309 (1986) 77.
- [3] In Anlehnung an Jutzis elegante Synthese von **A**: P. Jutz, R. Kroos, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1399.
- [4] I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 438.
- [5] A.-J. Di Maio, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 404.
- [6] <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 293 K, TMS int.): **2a**: δ = −0.1 (s, 30 H) [2]. − **2b**: δ = 0.01 (s, 12 H), −0.02 (s, 12 H), 0.13 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 4 H), −0.4 (t, 6 H). − **3a**/**4a** [2]. − **3b**: δ = 1.66 (s, 6 H), 1.62 (s, 6 H), 2.06 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 2 H), 0.68 (t, 3 H). − **4b**: δ = 1.78 (s, 12 H), 1.75 (s, 12 H), 2.20 (q, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.6 Hz, 4 H), 0.68 (t, 3 H). − IR (*n*-Heptan) von **3b**:  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1981$  (vs), 1924 (vs) cm<sup>−1</sup>. − IR von **4b**:  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1967$  (vs), 1930 (m). − EI-MS (70 eV, 300°C) von **2a**: *m/z* 912 (*M*<sup>+</sup>, 73%), 837 (*M*<sup>+</sup> − As, 100), 762 (*M*<sup>+</sup> − 2 As, 22), 456 (*M*<sup>+</sup>/2, 33), 300 (As<sub>2</sub><sup>+</sup>, 32), 225 (As<sub>3</sub><sup>+</sup>, 5), 150 (As<sub>2</sub><sup>+</sup>, 10).
- [7] **2b**: monoklin, *P*<sub>2</sub>/n, *a* = 9.174(1), *b* = 19.854(3), *c* = 15.174(5) Å, β = 94.11(2)°, *Z* = 4; 4610 unabhängige Reflexe (MoK<sub>α</sub>, 1.5° < θ < 26°), davon 3487 beobachtet mit *F*<sub>o</sub><sup>2</sup> ≥ 2.0σ(*F*<sub>o</sub><sup>2</sup>), 301 Parameter, *R* = 0.057, *R*<sub>w</sub> = 0.064. Ein C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et-Ring ist rotationsfehlgeordnet. Die beiden Orientierungen sind in der Ringebeine um 72° gegeneinander verdreht und zu jeweils 50% populiert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53417, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [8] Theoretische Studien: a) E. D. Jemmis, A. C. Reddy, *Organometallics* 7 (1988) 1561; b) W. Tremel, R. Hoffmann, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [9] A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4727.
- [10] L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 699.
- [11] Übersicht: A. H. Cowley, N. C. Norman, *Prog. Inorg. Chem.* 34 (1986) 1.
- [12] a) H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33; b) vgl. dazu das durch EXAFS-Studien charakterisierte Gleichgewicht As<sub>2</sub><sup>+</sup>/As<sub>3</sub><sup>+</sup>: J. Rozière, A. Seigneurin, C. Belin, A. Michalowicz, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3710.
- [13] M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1757.

## Pyrone als Substrate für Pd-katalysierte [4 + 3]-Cycloadditionen\*\*

Von Barry M. Trost\* und Stephan Schneider

Das gespaltene Reaktionsverhalten von Pyronen zeigt sich darin, daß sie mit Olefinen als 4π-Elektronenpartner<sup>[1]</sup>, mit Dienen dagegen als 2π-Elektronenpartner<sup>[2,3]</sup> reagieren. Da sich der Trimethylenmethanpalladiumkomplex wie ein elektronenreicher 4π-Elektronenpartner (d. h. wie ein elektronenreiches Dien) verhält<sup>[4,5]</sup>, lag die Vermutung nahe, daß Pyrone mit dieser reaktiven Zwischenstufe als 2π-Elektronenpartner reagieren. Entgegen der Vorhersage haben wir nun beobachtet, daß Pyrone – in Abhängigkeit von ihrem Substitutionsmuster – mit diesem Komplex entweder eine [2 + 3]- oder eine [4 + 3]-Cycloaddition eingehen. Die [4 + 3]-Cycloaddition ist die erste Reaktion eines Pyrons als 4π-Elektronensubstrat mit einem 4π-Elektronenreagens.

Käuflicher Cumalinsäuremethylester **1** wird mit 2-(Trimethylsilylmethyl)allylacetat **2** in Gegenwart von 5 Mol-% des Pd<sup>0</sup>-Komplexes **3**, der in situ aus einem Äquivalent Palladiumacetat, sechs Äquivalenten Triisopropylphosphit und zwei Äquivalenten *n*BuLi in *n*-Hexan hergestellt wur-

[\*] Prof. B. M. Trost, Dr. S. Schneider  
Department of Chemistry, Stanford University  
Stanford, CA 94305 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, den National Institutes of Health, dem Institute of General Medical Sciences und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Post-doc-Stipendium für S. S.) gefördert.