

Wasser getropft. Man rührte eine Weile nach und filtrierte anschließend von einem hellblauen Niederschlag ab. Die dunkelblaue Lösung wurde bei 70 °C gehalten. Innerhalb von ca. 48 h bildeten sich würfelförmige, dunkelblaue Kristalle. Die Isomorphie der La-, Ce-, Pr-, Ne-, Sm-, Eu- und Gd-Verbindungen folgte aus Debye-Scherer-Aufnahmen.

Eingegangen am 19. Dezember 1991 [Z 5080]

- [1] O. Kahn, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *68*, 89.
- [2] Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 138.
- [3] O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 782.
- [4] K. Nakatani, P. Bergerat, E. Codjovi, C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3978.
- [5] O. Kahn in *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), *NATO ASI Ser. Ser. E* **1991**, *198*, 35.
- [6] O. Guillou, P. Bergerat, O. Kahn, E. Bakalbassis, K. Boubeke, P. Batail, M. Guillot, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 110.
- [7] 2(Sm):  $M_r = 1548.0$ , Raumgruppe *Pcc2*,  $a = 16.076(5)$ ,  $b = 16.079(3)$ ,  $c = 21.256(10)$  Å,  $V = 5494(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.85$  g cm<sup>-3</sup>, CAD4-F-Diffraktometer, 12049 Reflexe, Bereich  $2^\circ < \theta < 50^\circ$  ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å), 4834 unabhängige Reflexe, 1549 mit  $I \geq 2\sigma(I)$  zur Verfeinerung benutzt.  $R = 0.078$ ,  $R_w = 0.089$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.07 F_0^2$ ; Enraf-Nonius-SDP-Programm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56038, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Die magnetischen Daten wurden mit zwei Apparaturen ermittelt, einem Magnetometer vom Faraday-Typ (Arbeitsbereich bis 4.2 K) und einem SQUID-Magnetometer (Arbeitsbereich bis 1.8 K). Das SQUID-Magnetometer wurde im Tieffeld- (wenige G) und im Hochfeldbereich (bis zu 8 T) eingesetzt.
- [9] C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, O. Guillou, und L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1751, zit. Lit.
- [10] N. Matsumoto, M. Sakamoto, H. Tamaki, H. Okawa, S. Kida, *Chem. Letters* **1989**, 853.
- [11] K. Nonoyama, H. Ojima, M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *20*, 127.

## Ein neuartiges Polyoxowolframat mit einem triangulo-Ni<sup>II</sup><sub>3</sub>-Cluster mit ferromagnetischen Austauschwechselwirkungen und einem $S = 3$ -Grundzustand\*\*

Von Carlos J. Gómez-García, Eugenio Coronado\* und Lahcène Ouahab

Heteropolyoxometallate haben sich für die Untersuchung der magnetischen Wechselwirkungen in Metallclustern<sup>[1]</sup> und zwischen delokalisierten Elektronen in reduzierten Systemen („heteropolyblues“) und paramagnetischen Metallatomen<sup>[2]</sup> als besonders wertvoll erwiesen. Viele molekulare Metalloxid-Cluster haben Strukturen, die den Einschluß magnetischer Cluster ermöglichen. Ein gutes Beispiel für diese Fähigkeit liefert die Reihe der isomorphen Komplexe  $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ). Wie die Strukturanalyse der Co- und Cu-Verbindungen ergab<sup>[3, 4]</sup>, liegt ein rhombusartiger tetramerer  $\text{M}_4\text{O}_{16}$ -Cluster vor, der zwischen zwei ( $\text{PW}_9\text{O}_{34}$ )<sup>9-</sup>-Einheiten einge-

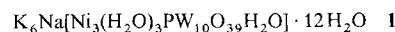
[\*] Prof. Dr. E. Coronado, Dr. C. J. Gómez-García  
Departamento de Química Inorgánica  
Universidad de Valencia  
Dr. Moliner 50, E-46100 Burjasot (Spanien)

Dr. L. Ouahab  
Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire  
Université de Rennes I-CNRS-URA 254  
Av. Général Leclerc, F-35042 Rennes Cedex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (MAT89-177), dem Programm für spanisch-französische Zusamenarbeit (69B) und der Institució Valenciana d'Estudis i Investigació gefördert. C. J. G.-G. dankt dem Ministerio de Educación y Ciencia für ein Stipendium.

schlossen ist. Hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften hat sich in diesen Fällen gezeigt<sup>[5]</sup>, daß die paarweisen Wechselwirkungen zwischen den  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen antiferromagnetisch, zwischen den  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen dagegen ferromagnetisch sind. Trotz des unterschiedlichen Austauschvorzeichens ist der Grundzustand in beiden Komplexen magnetisch: Die  $\text{Cu}^{2+}$ -Verbindung hat einen  $S=1$ -Grundzustand, der das Ergebnis einer Spin-Störung („Spin-Frustration“) im Rhombus ist; die  $\text{Co}^{2+}$ -Verbindung hat einen Dublett-Grundzustand (mit  $M_s = \pm 2$ ), der von der Aufspaltung des (effektiven)  $S=2$ -Spinzustands infolge der Austausch-Anisotropie herrührt.

Beim Versuch, den  $\text{Ni}^{2+}$ -Komplex dieser Reihe zu synthetisieren, erhielten wir ein neuartiges Polyoxowolframat, das einen ferromagnetisch gekoppelten dreikernigen  $\text{Ni}^{2+}$ -Cluster enthält. Die Verbindung wurde durch Elementaranalyse, IR-Spektroskopie, magnetische Messungen und eine Kristallstrukturanalyse<sup>[6]</sup> charakterisiert und kann als formu-



liert werden. Das Anion dieses Salzes zeigt eine unerwartete Struktur (Abb. 1): Durch Kantenverknüpfung von drei  $\text{NiO}_6$ -Oktaedern entsteht ein gleichseitiges  $\text{Ni}_3^{II}$ -Dreieck, das von dem Liganden ( $\text{PW}_9\text{O}_{34}$ )<sup>9-</sup> ( $\alpha$ -B-Isomer), der drei Koordinationsleerstellen hat, und einem  $\text{WO}_6$ -Oktaeder koordiniert ist. Das  $\text{WO}_6$ -Wolframatatom bildet gemeinsam mit

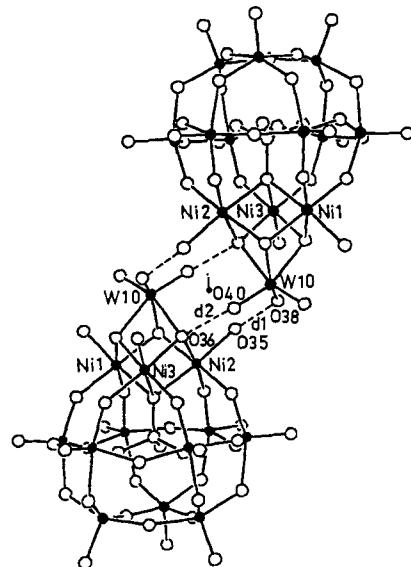


Abb. 1. Struktur des Cluster-Anions  $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{10}\text{O}_{39}\text{H}_2\text{O}]^{9-}$  mit der Anordnung der Cluster in zentrosymmetrischen Paaren und der Wasserstoffbrücken ( $d_1 = 2.68(2)$ ,  $d_2 = 2.73(2)$  Å). Die schwarzen Punkte sind die W-Atome.

der dreieckigen  $\text{Ni}_3^{II}$ -Einheit einen verzerrten  $[\text{Ni}_3\text{WO}_4]$ -Kern vom Cuban-Typ. Zudem sind diese anionischen Cluster – wie in Abbildung 1 dargestellt – über Wasserstoffbrücken paarweise assoziiert, und zwar dergestalt, daß die dreieckigen  $\text{Ni}_3^{II}$ -Einheiten parallel liegen und magnetisch gut isoliert sind. Abbildung 1 zeigt, daß es zwei Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen gibt; eine davon erfolgt über O36 (eine  $\mu$ -Oxo-Gruppe) des einen Clusters und O40 des anderen, die zweite über O35 eines an Ni2 koordinierten Wassermoleküls und O38 des Nachbarclusters. Hierzu ausgehend kann man O38 einem Oxoanion und O40 einem Wassermolekül zuordnen. Die Koordinationssphäre an W10 enthält somit,

übereinstimmend mit dem Lipscomb-Prinzip<sup>[7]</sup>, ein Wasser-molekül.

Die magnetischen Eigenschaften dieses Komplexes zeigen die Abbildungen 2 und 3. Bei 1 kG steigt das magnetische Moment mit abnehmender Temperatur langsam von  $6 \mu_B \text{ mol}^{-1}$  bei 150 K bis auf ein Plateau von  $8.1 \mu_B \text{ mol}^{-1}$  unterhalb von 5 K (Abb. 2). Ein solches Verhalten zeigt ein-

beschrieben wurde. Die bei  $T = 2 \text{ K}$  in Magnetfeldern zwischen 1 kG und 50 kG durchgeführten Magnetisierungsmessungen zeigen, daß sehr schwache Intercluster-Wechselwirkungen zwischen den  $S=3$ -Grundzuständen vorliegen (Abb. 3). Man beobachtet eine typische Brillouin-Kurve, die auf einen Sättigungswert von ca.  $6 \mu_B$  oberhalb bei ca. 25 kG zustrebt. Wie aus Abbildung 3 ersichtlich ist, zeigen diese Daten aufgrund von Intercluster-Wechselwirkungen Abweichungen von der theoretischen Kurve für  $S = 3$ .

Die ungewöhnliche ferromagnetische Spinkopplung dieses Clusters wird den Ni-O-Ni-Winkel zugeschrieben, von denen es zwei Arten gibt, diejenigen, die ca.  $90^\circ$  betragen ( $92.0(5)^\circ$ ,  $92.2(5)^\circ$  und  $92.1(4)^\circ$ ) und ein Sauerstoffatom der  $\text{PO}_4$ -Gruppe miteinander gemein haben, und diejenigen, die ca.  $100^\circ$  betragen ( $100.5(7)^\circ$ ,  $100.4(7)^\circ$  und  $100.7(6)^\circ$  und den drei mit W10 gemeinsamen verbrückenden Sauerstoffatomen zugehören. Diese Winkel liegen in dem Bereich, in dem die ferromagnetischen Ni-Ni-Austauschwege dominieren ( $90 \pm 14^\circ$ ). In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß auch andere Nickel-Ferromagnete bekannt sind<sup>[9–11]</sup>, im Unterschied zur Titelverbindung zeigen diese Komplexe jedoch sämtlich ein Gerüst vom Cuban-Typ und signifikante Intercluster-Wechselwirkungen. Es ist interessant, daß der *triangulo*-Cluster trotz der Strukturunterschiede ähnliche Austauschkopplungen hat wie für die Cuban-Cluster angegeben ( $3\text{--}11 \text{ cm}^{-1}$ ).

Derartige heteropolyanionische magnetische Cluster könnten zur Herstellung von Bausteinen für die Entwicklung neuer magnetischer molekularer Werkstoffe dienen. Hier gibt es beträchtliche Anstrengungen mit dem Ziel der Herstellung molekularer Magnete, die auf High-spin-Molekülen beruhen<sup>[12]</sup>. Die größte Schwierigkeit ist es, diese Einheiten miteinander zu einem ausgedehnten Gitter zu verknüpfen. Heteropolyoxometallate bieten den Vorteil, daß sie in wäßrigen und nichtwässrigen Lösungen intakt bleiben. Sie können daher mit geeigneten Kationen, z.B. organischen Radikalen vom Typ  $\text{TTF}^{+}$  und seinen Derivaten zu ausgedehnten Gittern vereinigt werden. Diese Besonderheit wurde erst kürzlich ausgenutzt, um aus diamagnetischen Heteropolyanionen und organischen  $\pi$ -Donor-Radikalen anorganisch/organische Charge-Transfer-Salze herzustellen<sup>[13–15]</sup>. Untersuchungen, bei denen magnetische Polyoxoanionen eingesetzt wurden, gibt es unseres Wissens nicht.

#### Experimentelles

1 wurde nach einer ähnlichen Vorschrift, wie sie von Finke et al. [16] für das Cobalt-Derivat der Reihe  $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O}_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2)]^{10-}$  angegeben wurde, hergestellt: 0.4070 g (1.4 mmol)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurden in 15 mL destilliertem Wasser gelöst. Zu dieser hellgrünen Lösung wurden langsam unter Rühren und vorsichtigem Erwärmen 2 g festes  $\text{Na}_4\text{HPW}_9\text{O}_{34} \cdot 19\text{H}_2\text{O}$  (dargestellt wie von Finke et al. beschrieben und 1 h bei  $140^\circ\text{C}$  getrocknet) gegeben. Anschließend wurden langsam 5 g  $\text{KCl}$  zugefügt, worauf sich sofort ein gelbgrüner Niederschlag bildete, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde auf ca. 50 mL verdünnt und vorsichtig erwärmt. Langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur ergab nach einigen Tagen ein Gemisch der grünen Nadeln von 1 und eines gelben kristallinen Pulvers, die isoliert und sorgfältig getrennt wurden. 1 ergab eine korrekte Elementaranalyse. Metallanalysen und IR-Spektren des gelben Pulvers lassen darauf schließen, daß dieses Salz das von Knoch et al. [17] als  $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$  identifizierte Anion enthält.

Eingegangen am 6. August 1991,  
veränderte Fassung am 5. Februar 1992 [Z 4855]

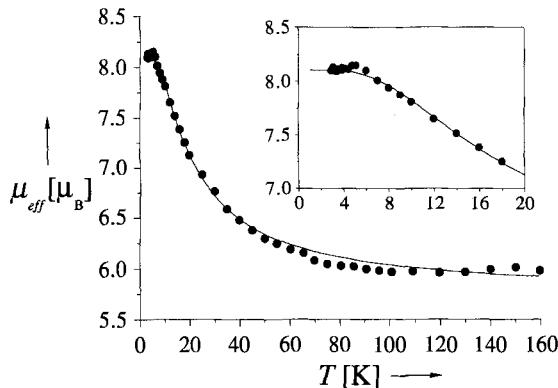


Abb. 2. Auftragung von  $\mu_{\text{eff}}$  gegen  $T$  für 1 in einem Magnetfeld von 1.0 kG. Die durchgezogene Linie entspricht der besten Anpassung nach dem Heisenbergschen Austauschmodell:  $J = 2.9 \text{ cm}^{-1}$  und  $g = 2.35$ .

deutig, daß die Ni-Ni-Spinkopplung innerhalb eines Clusters ferromagnetisch ist, während die Wechselwirkungen zwischen den Clustern vernachlässigt werden können. Die magnetischen Eigenschaften dieses Clusters beruhen im wesentlichen auf Wechselwirkungen zwischen  $^3\text{A}_2$ -Nickel(II)-Ionen, die durch verbrückende Sauerstoffatome vermittelt werden. Da der  $\text{Ni}_3^{II}$ -Cluster als gleichseitiges Dreieck vorliegt, wurden diese Ergebnisse anhand eines isotropen Austausch-Hamilton-Operators diskutiert, wobei angenommen wurde, daß die drei paarweisen Wechselwirkungen gleich sind, d.h.  $\mathcal{H} = -2J(S_1S_2 + S_1S_3 + S_2S_3)$ . Der Suszeptibilitätsausdruck eines solchen Systems kann nach dem Kambe-Verfahren abgeleitet werden<sup>[8]</sup>. Aus diesem Ausdruck wurde mit dem folgenden Parametersatz im gesamten Temperaturbereich eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten:  $J = 2.9 \text{ cm}^{-1}$  und  $g = 2.35$  (durchgezogene Linie in Abb. 2). Diese Parameter führen zu einem Energiediagramm, in dem der Grundzustand  $S = 3$  ist und um einen Energiebetrag von  $17.5 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb der tiefstliegenden angeregten Zustände  $S = 2$  liegt. Dies ist der größte Spin-Grundzustand, der bisher bei einem Heteropolyoxometallat

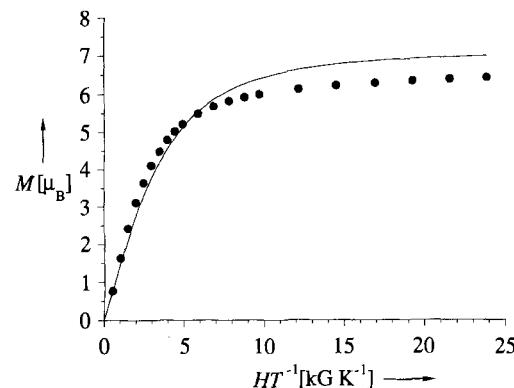


Abb. 3. Magnetisierungsdaten der Titelverbindung bei 2 K. Die durchgezogene Linie entspricht dem Verhalten eines Clusters mit einem  $S=3$ -Grundzustand mit einem Landé-Faktor  $g = 2.3$ .

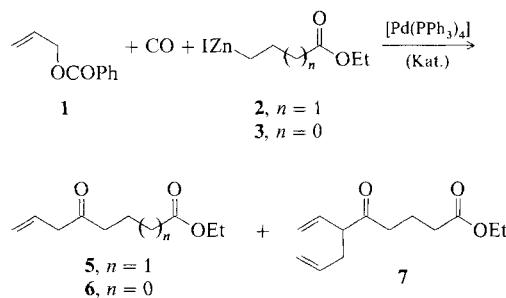
[1] a) V. E. Simmons, *Dissertation*, Boston University, 1963; *Diss. Abstr.* 1963, 24, 1391; b) L. C. W. Baker, V. E. S. Baker, S. H. Wasfi, G. A. Candela, A. H. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 5499; c) *J. Chem. Phys.* 1972, 56, 4917; d) G. F. Kokoszka, F. Padula, A. S. Goldstein, E. L. Venturini, L. Azevedo, A. R. Siedle, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 59.

[2] N. Casañ-Pastor, *Dissertation*, Georgetown University, 1988.

[3] a) H. T. Evans, C. M. Tourné, T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 2699; b) T. J. R. Weakley, H. T. Evans, J. S. Showell, G. F. Tourné, C. M. Tourné, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 139.

- [4] T. J. R. Weakley, R. G. Finke, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1235.  
[5] a) C. J. Gómez-García, N. Casañ-Pastor, E. Coronado, L. C. W. Baker, G. Pourroy, *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 5995; b) N. Casañ-Pastor, J. Bas, E. Coronado, G. Pourroy, L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; c) C. J. Gómez-García, E. Coronado, J. J. Borras-Almenar, *Inorg. Chem.*, im Druck.  
[6] 1: Parallelepiped-förmiger Kristall, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $M_r = 3215.43$ , triklin, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{I}$ ,  $a = 10.896(6)$ ,  $b = 12.869(5)$ ,  $c = 20.373(6)$  Å,  $\alpha = 94.67(6)$ ,  $\beta = 101.12(8)$ ,  $\gamma = 110.72(8)$ °,  $V = 2586.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 4.218$  g cm<sup>-3</sup>, Mo $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 243.36$  cm<sup>-1</sup>), Strukturlösung mit Direkten Methoden und sukzessiver Fourier-Differenz-Synthese, Verfeinerung von 671 Variablen mit anisotropen thermischen Parametern bis  $R(F) = 0.048$  und  $R_w(F) = 0.063$  mit 6030 absorptionskorrigierten Reflexen mit  $|F| \geq 3\sigma(F)$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56123, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.  
[7] W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 132.  
[8] E. Sinn, *Coord. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 313.  
[9] W. L. Gladfelter, M. W. Lynch, W. P. Schaefer, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2390.  
[10] A. P. Ginsberg, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1971**, *5*, 45.  
[11] J. A. Bertrand, A. P. Ginsberg, R. I. Kaplan, C. E. Kirkwood, R. L. Martin, R. C. Sherwood, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 240.  
[12] J. K. McCusker, E. A. Schmitt, D. N. Hendrickson in *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), *NATO ASI Ser., Ser. E* **1991**, *198*, 297.  
[13] a) L. Ouahab, M. Bencharif, D. Grandjean, *C. R. Acad. Sci., Sér. 2* **1988**, *307*, 749; b) A. Mhanni, L. Ouahab, O. Pena, D. Grandjean, C. Garrigou-Lagrange, P. Delhaes, *Synth. Met.* **1991**, *41*–*43*, 1703; c) S. Triki, L. Ouahab, D. Grandjean, J. M. Fabre, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 645; d) S. Triki, L. Ouahab, J. Pandiou, D. Grandjean, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1068.  
[14] C. Bellitto, D. Attanasio, M. Bonamico, V. Fares, P. Imperatori, S. Patrizio, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *173*, 143.  
[15] A. Davidson, K. Boubekeur, A. Pénaud, P. Auban, C. Lenoir, P. Batail, G. Hervé, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1373.  
[16] R. G. Finke, M. W. Dorege, P. J. Domaille, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3886.  
[17] W. H. Knoth, P. J. Domaille, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1577.

Wir berichten hier über ein neues Eintopfverfahren zur Herstellung unsymmetrisch substituierter Ketone des Typs **5/6** via eine Dreikomponenten-Kupplungsreaktion mit Kohlenmonoxid, Benzoesäureallylester und zinkorganischen Verbindungen, wie in Schema 2 skizziert. Dabei entsprechen



Schema 2. Die Allylreste in **1**, **5**, **6** und **7** stehen stellvertretend für eine Reihe von Derivaten, siehe Tabellen 1 und 2.

die beiden letztgenannten Komponenten den Reagenzien  $R'^+$  und  $R^-$  des Weges A in Schema 1. Die Durchführung dieser Reaktion ist denkbar einfach: Ein Benzoesäureallylester **1** wird mit einer zinkorganischen Verbindung ( $\gamma$ -(Iodzinkio)buttersäureethylester **2**,  $\beta$ -(Iodzinkio)propionsäureethylester **3** oder Diethylzink **4**) und einer katalytischen Menge  $[Pd(PPh_3)_4]$  versetzt und das Gemisch unter 1 atm Kohlenmonoxid (Gasballon) bei der erforderlichen Temperatur geführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.  $Pd^0$ -katalysierte Dreikomponenten-Kupplungsreaktion von Benzoesäureallylestern **1** mit Kohlenmonoxid und den zinkorganischen Verbindungen **2** und **4** [a].

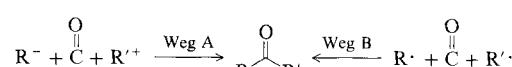
Nr.	<b>1</b> (X = OCOPh)	Zn-Verb. [b] (1.5 Äquiv.)	Reaktionsbed. [c]	Produkt (% Ausb.) [% Umsatz] [d]
1		<b>2</b>	Tol./HMPA, RT, 17 h	 <b>5 a</b> (64) [80]
2		<b>2</b>	THF/HMPA, 40°C, 30 h	 <b>5 a</b> (58) [87]
3		<b>2</b>	Tol./HMPA, RT, 24 h	 <b>5 a</b> (37) [85]
4		<b>2</b>	Tol./HMPA, RT, 24 h	 <b>5 b</b> (60) [85]
5		<b>2</b>	THF/DMA, 40°C, 24 h	 <b>5 c</b> (60) [100]
6		<b>2</b>	Tol./HMPA, RT, 24 h	 <b>5 c</b> (85) [100]
7		<b>3</b>	THF/HMPA, RT, 60 h	 <b>6 a</b> (24) [35]
8		<b>3</b>	THF/HMPA, RT, 90 h	 <b>6 c</b> (24) [44]
9		<b>4</b>	Tol., 0°C, 24 h	 <b>7</b> (70) [95]

[a] Alle Reaktionen wurden in Gegenwart von 0.05 Äquivalenten  $[Pd(PPh_3)_4]$  unter 1 atm CO durchgeführt. [b] Siehe Arbeitsvorschrift. [c] Tol. = Toluol, RT = Raumtemperatur. [d] Die Ausbeuten entsprechen isoliertem einheitlichem Produkt bezogen auf das jeweilige Allylbenzoat **1**.

## Palladium(0)-katalysierte Dreikomponenten-Kupplungsreaktion mit Benzoesäureallylestern, Kohlenmonoxid und Zinkiocarbonsäureestern\*\*

Von Yoshinao Tamura\*, Kengo Yasui, Hidenobu Takanabe, Shuji Tanaka und Keigo Fugami

„Maskierte“ Acylanion-Äquivalente<sup>[1]</sup> sind in den vergangenen Jahrzehnten umfassend untersucht worden, was zu zahlreichen nützlichen Methoden für die Herstellung von Ketonen führte. Die naheliegendste und einfachste Strategie für eine Ketonsynthese ist jedoch, das Kohlenstoffatom in Kohlenmonoxid mit zwei Substituenten zu versehen, d.h. Kohlenmonoxid direkt in eine Carbonylgruppe zu verwandeln, wobei prinzipiell zwei Reaktionswege denkbar sind (Schema 1): Sowohl der ionische Weg A<sup>[2]</sup> als auch die radikalische Variante B<sup>[3]</sup> sind kürzlich verwirklicht worden.



Schema 1.

[\*] Prof. Dr. Y. Tamura, K. Yasui, H. Takanabe, Dr. S. Tanaka, Dr. K. Fugami

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering Nagasaki University  
Bunkyo, Nagasaki 852 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministry of Education, Science and Culture (Japan) und von der Yamada Science Foundation gefördert.