

der Peripherie vorliegt, gleichermaßen auf. Da alle hier beschriebenen nichtplanaren Porphyrine den gleichen sattelförmigen Verbiegungstyp aufweisen, müssen die beschriebenen Trends ausschließlich auf die Makrocyclenverzerrung und nicht auf einen lokalen Effekt einzelner Substituenten zurückzuführen sein, unabhängig davon, ob es sich dabei um Wasserstoffatome im Zentrum oder sterisch anspruchsvolle Substituenten an der Peripherie handelt.

Die Strukturen der bisher untersuchten dodecasubstituierten Porphyrin-Dikationen sind – anders als bei einigen oep-Derivaten – stärker verbogen als die der entsprechenden freien Basen. Sterisch gespannte Porphyrine, die β -Alkyl- und *meso*-Arylsbstituenten tragen, verhalten sich also bei Protonierung konformativ wie die sterisch ungespannten Tetraphenylporphyrine und nicht wie Octaalkylporphyrine. Eine genaue Bestimmung der Position der NH-Wasserstoffatome und ihres Einflusses auf die Konformation, besonders bei den Octaethylporphyrinen, sollte durch Neutronenbeugungsexperimente möglich sein.

Eingegangen am 16. Juni 1994 [Z 7040]

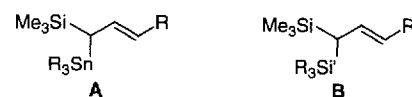
- [1] a) K. M. Barkigia, L. Chantranupong, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7566; b) M. O. Senge, *J. Photochem. Photobiol. B* **1992**, *16*, 3.
- [2] a) K. M. Barkigia, M. D. Berber, J. Fajer, C. J. Medforth, M. W. Renner, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8851; b) C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt, *ibid.* **1992**, *114*, 9859; c) D. Mandon, P. Ochsenbein, J. Fischer, R. Weiss, K. Jayaraj, R. N. Austin, A. Gold, P. S. White, O. Brigaud, P. Battioni, D. Mansuy, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2044; d) M. O. Senge, C. J. Medforth, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt, K. M. Smith, *ibid.* **1993**, *32*, 1716; e) L. D. Sparks, C. J. Medforth, M.-S. Park, J. R. Chamberlain, M. R. Ondrias, M. O. Senge, K. M. Smith, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 581; f) K. M. Barkigia, M. W. Renner, L. R. Furenlid, C. J. Medforth, K. M. Smith, J. Fajer, *ibid.* **1993**, *115*, 3627; g) M. O. Senge, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3539.
- [3] a) A. Stone, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2735; b) E. Cctinkaya, A. W. Johnson, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1236.
- [4] D. K. Lavallec, *The Chemistry and Biochemistry of N-Substituted Porphyrins*, VCH, Weinheim, **1987**.
- [5] Porphyrin-Dikationen können einfach durch Protonierung der entsprechenden freien Porphyrinbasen [2] mit verdünnter Säure in Lösung erhalten werden. Alle Verbindungen gaben zufriedenstellende Elementaranalysen.
- [6] Daten der Kristallstrukturen: a) $[H_4tchp][CF_3COO]_2 \cdot 2CF_3COOH \cdot 2H_2O$: $[C_{36}H_{40}N_4][C_2F_3O_2]_2 \cdot 2CF_3COOH \cdot 2H_2O$, rote Plättchen aus $CHCl_3/CH_3OH + 1\%$ Trifluoressigsäure, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.482(2)$, $b = 10.877(2)$, $c = 12.718(2)$ Å, $\alpha = 83.64(2)$, $\beta = 79.61(2)$, $\gamma = 78.43(2)^\circ$, $V = 1127.2(4)$ Å³, $Z = 2$, 2526 beobachtete Reflexe mit $F > 4.0\sigma(F)$, $\mu = 0.783$ mm⁻¹, $R = 0.059$, $R_w = 0.067$. – b) $[H_4tmtp][ClO_4]_2 \cdot CH_3OH$: $[C_{32}H_{44}N_4][ClO_4]_2 \cdot CH_3OH$, rote Plättchen aus $CH_2Cl_2/CH_3OH + 3\%$ $HClO_4$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.377(4)$, $b = 11.538(4)$, $c = 16.406(7)$ Å, $\alpha = 73.96(3)$, $\beta = 87.56(3)$, $\gamma = 80.97(3)^\circ$, $V = 1684.8(12)$ Å³, $Z = 2$, 3149 beobachtete Reflexe mit $F > 3.0\sigma(F)$, $\mu = 2.244$ mm⁻¹, $R = 0.093$, $R_w = 0.103$; Fehlordnung in einem Perchlorat-Ion. – c) $[H_4oep][CF_3COO]_2 \cdot 2CF_3COOH$: $[C_{36}H_{40}N_4][C_2F_3O_2]_2 \cdot 2CF_3COOH$, violette, blockförmige Kristalle aus $CH_2Cl_2/CH_3OH + 1\%$ Trifluoressigsäure, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.647(4)$, $b = 12.167(5)$, $c = 17.954(7)$ Å, $\alpha = 82.39(3)$, $\beta = 72.61(3)$, $\gamma = 89.27(3)^\circ$, $V = 2405.6(16)$ Å³, $Z = 2$, 4700 beobachtete Reflexe mit $F > 4.0\sigma(F)$, $\mu = 1.088$ mm⁻¹, $R = 0.114$, $R_w = 0.122$; alle TFA-Ionen stark fehlgeordnet. – d) $[H_4oetpp][CH_3COO]_2[CF_3COO]_{1/2} \cdot 4CH_3COOH \cdot H_2O$: $[C_{60}H_{54}N_4][C_2H_3O_2]_{3/2}[C_2F_3O_2]_{1/2} \cdot 4CH_3COOH \cdot H_2O$, grüne, blockförmige Kristalle aus $CH_2Cl_2/CH_3OH + 5\%$ Essigsäure, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.219(6)$, $b = 13.667(5)$, $c = 20.144(4)$ Å, $\alpha = 91.29(2)$, $\beta = 98.61(3)$, $\gamma = 108.11(3)^\circ$, $V = 3411(2)$ Å³, $Z = 2$, 6768 beobachtete Reflexe mit $F > 4.0\sigma(F)$, $\mu = 0.699$ mm⁻¹, $R = 0.081$, $R_w = 0.086$; ein Essigsäurerest fehlgeordnet. – e) $[H_4obrtpp][CF_3COO]_2 \cdot 0.5CHCl_3$: $[C_{44}H_{38}Br_8N_4][C_2F_3O_2]_2 \cdot 0.5CHCl_3$, grüne, hexagonförmige Kristalle aus $CHCl_3/CH_3OH + 1\%$ Trifluoressigsäure, orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$, $a = 16.358(2)$, $b = 19.437(3)$, $c = 17.629(3)$ Å, $V = 5604(2)$ Å³, $Z = 4$, 2971 beobachtete Reflexe mit $F > 4.0\sigma(F)$, $\mu = 7.07$ mm⁻¹, $R = 0.063$, $R_w = 0.069$; ein TFA- und das Lösungsmittelmolekül fehlgeordnet. Verwendete Instrumente und Bedingungen: a), b), c) und e): Siemens-P4-Diffraktometer mit Drehanode, 120 K, 2θ -Scans, $2\theta_{max} = 112^\circ$, $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178$ Å); d): Syntex-P21-Diffraktometer, 130 K, 2θ -Scans, $2\theta_{max} = 115^\circ$, $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung. Für verwendete Programme und Verfeinerungsstrategien siehe Lit. [2 g]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58475 angefordert werden.

- [7] Auf der Basis von Strukturdaten von Porphyrin-Monokationen wurde eine partielle sp^2 -Hybridisierung der Pyrrolstickstoffatome als weiterer Mechanismus zur Entspannung im Porphyrinkern vorgeschlagen: N. Hirayama, A. Takenaka, Y. Sasada, E.-I. Watanabe, H. Ogoshi, Z.-I. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 998; C. P. Hsung, M. Tsutsui, D. L. Cullen, E. F. Meyer, Jr., C. N. Morimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6068. Einen Hinweis auf diesen Mechanismus erhielten wir in der Form der Restelektronendichte, die etwa 0.8–1 Å von den Pyrrolstickstoffatomen entfernt und außerhalb der Pyrrolebene liegt. Wegen der limitierten Auflösung bei den NH-Protonen sind jedoch noch keine endgültigen Schlussfolgerungen möglich.
- [8] a) W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *64*, 1; b) J. W. Lauher, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5148; c) S. Silvers, A. Tulinsky, *ibid.* **1964**, *86*, 927; M. J. Harmor, T. A. Harmor, J. L. Hoard, *ibid.* **1964**, *86*, 1938.
- [9] L. T. Nguyen, M. O. Senge, K. M. Smith, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- [10] Wir haben mehrere andere Salze mit den tpp- und oetpp-Dikationen hergestellt, die ähnliche Konformationen aufweisen.
- [11] A. Regev, T. Galili, C. J. Medforth, K. M. Smith, K. M. Barkigia, J. Fajer, H. Levanon, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2520.
- [12] Die verwandte Verbindung $[H_4(oetpp)][CH_3COO]_2$ wurde ebenfalls kristallin erhalten und weist ähnliche Charakteristika auf: K. M. Barkigia, J. Fajer, M. R. Renner, K. M. Smith, M. D. Berber, *Acta Crystallogr. C*, im Druck.
- [13] N. Datta-Gupta, T. J. Bardos, *J. Heterocycl. Chem.* **1966**, *3*, 495; E. B. Fleischer, A. L. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 332.

Regioselektive Palladium-katalysierte Reduktion von 3,3-heterodimetallierten Allylacetaten – Synthese und Reaktivität von dimetallierten Allylverbindungen**

Mark Lautens* und Patrick H. M. Delanghe

Dimetallverbindungen werden in der organischen Synthese häufig als Kupplungsreagentien eingesetzt^[1], insbesondere dann, wenn die unterschiedliche Reaktivität der beiden metallhaltigen Substituenten die selektive Reaktion nur eines der beiden ermöglicht^[2]. Wir beschäftigen uns seit längerem mit der Synthese und Reaktivität von Homo- und Heterodimetall-Zinn- und Siliciumverbindungen^[3,4], da stannylsilylierte und disilylierte Allylreagentien vom Typ A bzw. B nützliche Bausteine in der organischen Synthese sein könnten.



Sowohl Allylsilane^[5] als auch Allylstannane^[6] sind für die regio-, diastereo- und enantioselektive Knüpfung von C-C-Bindungen ausgesprochen nützliche Reagentien. Da Allylstannane reaktiver gegenüber Elektrophilen als Allylsilane sind^[7], sollten in einer Sn-Si-Verbindung selektive Reaktionen an der Allylzinneneinheit möglich sein. Einen allgemeinen Zugang zu diesen einfachen Dimetallverbindungen gibt es bislang jedoch nicht^[2c]. Ein reizvoller und direkter Weg zu A über ein Allyltrimethylsilyl-Anion führt vorwiegend zu einem Regioisomer^[8].

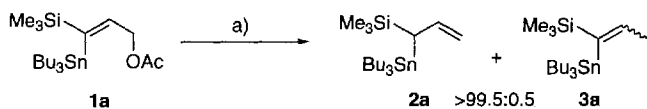
Der Pd-katalysierte nucleophile Austausch des Acetats in Allylacetaten durch ein Hydrid führte nun zum Ziel. Allyl-

[*] Prof. M. Lautens, P. H. M. Delanghe
Department of Chemistry, University of Toronto
Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)
Telefax: Int. + 416/978-6083

[**] Fördermittel: E. W. R. Steacie Fellow, Alfred P. Sloan Foundation Fellow, NSERC (Canada) University Research Fellow, Bio-Mega Young Investigator, Eli Lilly Grant. P. H. M. D. dankt der Provinz Ontario für ein Ontario-Graduate-Scholarship und der Universität Toronto für ein Simcoe Scholarship.

acetate gehen mit einer Reihe von Nucleophilen effiziente Palladium(0)-katalysierte Substitutionsreaktionen ein^[9]. Die Regiochemie des Produkts wird durch den Grad der sterischen Hinderung an den Termini der Allylliganden in den sich intermediär bildenden π -Allylpalladium-Komplexen sowie durch die Art und Größe des angreifenden Nucleophils bestimmt. Bei den Reaktionen von π -Allylpalladium-Komplexen mit einem Hydrid als Nucleophil hängt die beobachtete Regioselektivität in hohem Maße vom Hydrierungsreagens ab: Bei LiAlH_4 ^[10], $\text{Bu}_3\text{SnH}(\text{D})$ ^[11], LiBHET_3 ^[12] und Siliciumhydriden^[13] wird das Hydrid an das weniger substituierte Ende des π -Allylliganden übertragen, während das aus Formiat abgesaltene Hydrid selektiv an der höher substituierten Position angreift^[14].

Setzt man das Allylacetat **1a** unter reduzierenden Bedingungen mit Formiat in Gegenwart von Palladium (1 Mol-%) um, so entsteht als einziges Produkt in hoher Ausbeute **2a** (Schema 1)^[4]. Überraschenderweise zersetzen sich die erhaltenen Silylstannylverbindungen unter den Reaktionsbedingungen nicht, obwohl Allylstannane bei der Pd-katalysierten Allylierung von Allylacetaten als Nucleophile fungieren können^[15]. Zudem wurde das Hydrid hochregioselektiv auf das höher substituierte Kohlenstoffatom des π -Allylliganden übertragen.



Schema 1. a) 1 Mol-% $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, 8 Mol-% PPh_3 , 3 Äquiv. HCO_2H , 3 Äquiv. Et_3N , Dioxan, 3 h unter Rückfluß, 99% Ausbeute.

Eine Vielzahl dimetallierter Allylverbindungen kann fast quantitativ und mit ausgezeichneter Selektivität hergestellt werden (Tabelle 1, Nr. 1–5). Ausgehend von den alkylsubstituierten Allylacetaten **1b–d** erhielt man nahezu ausschließlich (*E*)-Isomere. Die Reaktionen wurden in Dioxan oder THF unter Rückfluß durchgeführt; die Reaktionszeit betrug 3–24 Stunden, wobei das Allylchlorid **4** erwartungsgemäß noch schneller reagierte (Nr. 6). Auch disilylierte Allylverbindungen mit zwei unterschiedlichen Silylsubstituenten können hergestellt werden. Während das disilylierte Allylacetat **5a** fast ausschließlich an der γ -Position reagierte (Nr. 7), lieferte das sterisch stärker gehinderte **5b** eine 2.5:1-Mischung aus **6b** und **7b** (Nr. 8).

Tsuji et al. zeigten als erste, daß die Liganden des Pd-Komplexes einen deutlichen Einfluß auf die Regioselektivität der Hydridübertragung haben^[14c]. Vergleicht man die Häufigkeit des Hydridangriffs an dem höher substituierten Kohlenstoffatom mit der des Angriffs am weniger substituierten, sind für PPh_3 Produktverhältnisse von 95:5, für PBu_3 jedoch von 100:0 typisch. Die Reaktionen der meisten dimetallierten Allylacetate (**1a–d** und **5a**) lieferten Verhältnisse von größer 99:1, auch wenn PPh_3 als Ligand eingesetzt wurde. Wird PBu_3 anstelle von PPh_3 als Ligand eingesetzt (Nr. 9), nimmt die Selektivität der Umsetzung von **5b** nochmals zu. Leider konnte die Distannylverbindung **9**, vermutlich da sie sich schnell zersetzt, nicht synthetisiert werden.

Ein weiches Kohlenstoffnucleophil wie das Natriumsalz des Malonsäurediethylesters reagiert in 95% Ausbeute an der weniger gehinderten α -Position unter Bildung von **10** (Nr. 10), das härtere Phenylzinkchlorid liefert keines der gewünschten Produkte.

Auch die Auswirkung des Austauschs des Silicium- durch einen Kohlenstoffsubstituenten auf die Regioselektivität der Hydridübertragung wurde untersucht. Wird das alkylstannyl-

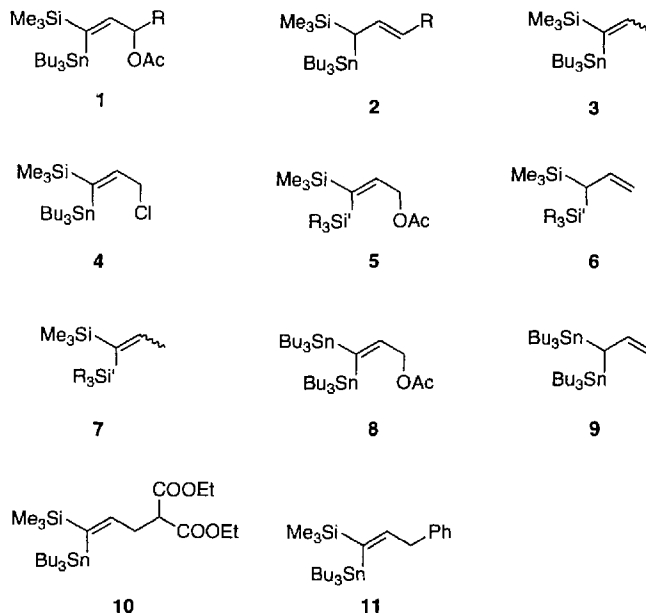
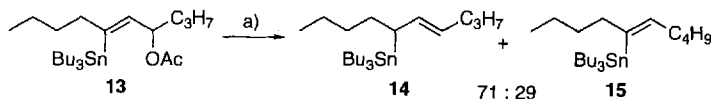


Tabelle 1. Pd-katalysierte nucleophile Addition an 3,3-dimetallierte Allylacetate und -chloride.

Nr.	Edukt	Methode [a]	t [h]	Produkt(e)	γ : α -Substitution	Ausb. [%]
1	1a (R = H)	A	3	2a , 3a	99.6:0.4	99
2	1a (R = H)	B	6	2a , 3a	99.6:0.4	99
3	1b (R = C_2H_5)	A	12	2b , 3b	99.6:0.4	99
4	1c (R = C_3H_7)	A	12	2c , 3c	99.4:0.6	98
5	1d (R = $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$)	A	17	2d , 3d	99.4:0.6	98
6	4	A	1	2a , 3a	99.6:0.4	92
7	5a ($\text{Si}' = \text{tBuMe}_2\text{Si}$)	A	3	6a , 7a	98.9:1.1	85
8	5b ($\text{Si}' = \text{iPr}_3\text{Si}$)	A	17	6b , 7b	71:29	49
9	5b ($\text{Si}' = \text{iPr}_3\text{Si}$)	C	24	6b , 7b	88:12	74
10	8	B	0.5	9	–	–
11	1a	D	4	10	<1:99	95
12	1a	E	4	11	–	–

[a] Methode A: 3 Äquiv. $\text{HCO}_2\text{H}/\text{Et}_3\text{N}$, 2 Mol-% $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, 16 Mol-% PPh_3 , Dioxan, 100 °C; Methode B: 3 Äquiv. $\text{HCO}_2\text{H}/\text{Et}_3\text{N}$, 2 Mol-% $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, 16 Mol-% PPh_3 , THF, 65 °C; Methode C: analog Methode A, anstelle von PPh_3 wurde PBu_3 eingesetzt; Methode D: analog Methode A, anstelle von $\text{HCO}_2\text{H}/\text{Et}_3\text{N}$ wurde $\text{NaCH}(\text{COOEt})_2$ als Nucleophil eingesetzt; Methode E: analog Methode A, anstelle von $\text{HCO}_2\text{H}/\text{Et}_3\text{N}$ wurde PhZnCl als Nucleophil eingesetzt.

lierte Allylacetat **13** (die Me_3Si -Gruppe in **1c** ist durch eine *n*Bu-Gruppe ersetzt) unter den gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt, nimmt die Selektivität beträchtlich ab, und man erhält ein Gemisch aus 71% **14** und 29% **15** (Schema 2). Um diese Ergebnisse zu verstehen, müssen wir den Mechanismus der Hydridübertragung betrachten.

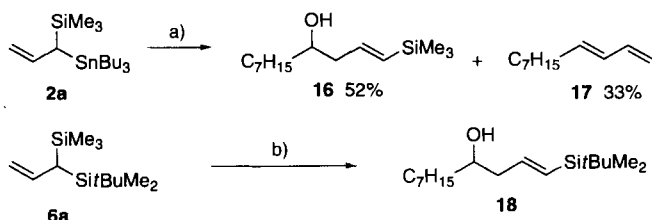


Schema 2. a) 10 Mol-% $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, 80 Mol-% PPh_3 , 3 Äquiv. HCO_2H , 3 Äquiv. Et_3N , Dioxan, 17 h bei 100 °C, 48% Ausbeute.

Tsuji et al. zeigten, daß das aus Formiat übertragene Hydrid selektiv an das stärker substituierte Ende des π -Allylliganden im Pd-Komplex gebunden wird^[14]. Sie postulierten zur Erklärung der beobachteten Selektivität einen Mechanismus, an dem ein η^1 -Pd-Komplex beteiligt ist, in dem das Palladiumatom an den am wenigsten gehinderten Allylterminus koordiniert ist^[14d].

Das Hydrid sollte intramolekular an das stärker abgeschirmte Ende des π -Allylliganden übertragen werden. Da eine Butylgruppe (A -Wert = 1.9)^[16] beträchtlich kleiner als eine Me_3Si -Gruppe (A -Wert = 2.5) ist^[17], wird für Verbindung **1c** ein höherer Anteil an dem η^1 -Alkylpalladium-Komplex erwartet. Diese ausschließlich auf sterischen Gründen beruhende Argumentation kann jedoch keinesfalls die Ergebnisse im Falle des ausgesprochen sterisch anspruchsvollen Substrats **5b** umfassend erklären.

Daher haben wir Reaktionen mit Aldehyden als Elektrophil untersucht. Setzt man die Dimetallverbindung **2a** mit Octanal in Gegenwart von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ um, so entsteht in 52% Ausbeute der silylierte Homoallylalkohol **16**, in 33% Ausbeute das Dien **17**, jedoch kein stannylierter Homoallylalkohol (Schema 3).



Schema 3. a) 1 Äquiv. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COH}$, 1 Äquiv. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 , 10 min bei -78°C . b) 1 Äquiv. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COH}$, 1 Äquiv. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 , 2 h bei -40°C , 73% Ausbeute.

Das Dien **17** wird vermutlich in einer Konkurrenzreaktion gebildet: In einer durch Lewis-Säuren vermittelten 1,3-Wanderung des SnBu_3 -Substituenten in **2a** entsteht die isomere Dimetallverbindung^[2d], die nach der Reaktion mit dem Aldehyd, gefolgt von Peterson-Eliminierung des 1,2-Silylalkohols das Dien **17** liefert.

Die Umsetzung der Disilylallylverbindung **6a** mit Octanal verläuft ebenfalls hochselektiv (Schema 3). In Gegenwart von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ reagiert nur die Me_3Si -Gruppe, so daß in 73% Ausbeute als einziges Produkt der Homoallylalkohol **18** entsteht.

Empfindliche dimetallierte Allylacetate können somit meist mit hoher Chemoselektivität und Regioselektivität reduziert werden. Die Umsetzungen dieser Dimetallverbindungen mit Elektrophilen zeigen, daß selektiv einer der beiden metallhaltigen Substituenten reagieren kann.

Experimentelles

2a: Zu einer Lösung aus 2.0 g (4.3 mmol) **1a** und 0.09 g (0.34 mmol) PPh_3 in 15 mL Dioxan werden unter Stickstoff 1.8 mL (13.0 mmol) Et_3N , 0.49 mL (13.0 mmol) HCO_2H und anschließend schnell 0.039 g (0.043 mmol) $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ gegeben. Die Mischung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die schwarze Lösung wird mit Hexan verdünnt, mit wäßriger Lösung von NaHCO_3 und NaCl gewaschen, über wasserfreiem MgSO_4 getrocknet und im Vakuum konzentriert. Das entstandene Öl wurde über eine schmale Silicagelschicht filtriert und mit Hexan eluiert. Man erhält 1.73 g (99%) **2a** (farbloses Öl). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.79 (ddd, $J(\text{H,H})$ = 16.5, 12.1, 9.8 Hz, 1H), 4.66 (dd, $J(\text{H,H})$ = 16.5, 2.2 Hz, 1H), 4.62 (dd, $J(\text{H,H})$ = 9.8, 2.2 Hz, 1H), 1.46 (m, 7H), 1.29 (sext, $J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 6H), 0.88 (t, $J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 9H), 0.86 (m, 6H), 0.00 (s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 139.02 ($J(\text{Sn,C})$ = 42.5 Hz), 109.19 ($J(\text{Sn,C})$ = 46.1 Hz), 29.20 ($J(\text{Sn,C})$ = 19.0 Hz), 27.51 ($J(\text{Sn,C})$ = 59.3 Hz), 22.60 ($J(\text{Sn,C})$ = 183.1, 174.3 Hz), 13.71, 9.99 ($J(\text{Sn,C})$ = 314.2, 301.0 Hz), -0.45 ($J(\text{Sn,C})$ = 10.3 Hz); $^{119}\text{Sn-NMR}$ (112 MHz, CDCl_3): δ = -16.83; $^{29}\text{Si-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 1.18.

18: 0.068 mL (0.44 mmol) Octanal wurde in 0.5 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 gelöst und auf -40°C gekühlt. 0.88 mL (0.44 mmol, 0.5 M Lösung in CH_2Cl_2) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und **6a** werden zugegeben, die Lösung 2 h bei -40°C gerührt und anschließend mit Wasser versetzt. Nach wäßriger Aufarbeitung wird das farblose Öl durch Flash-chromatographie gereinigt, wobei mit Pentan/Diethylether-Mischungen (bis 10:1) eluiert wird. Man erhält 0.091 g (73%) **18**. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.02 (ddd, $J(\text{H,H})$ = 18.6, 7.3, 5.9 Hz, 1H), 5.73 (ddd, $J(\text{H,H})$ = 18.6, 1.5, 1.1 Hz, 1H), 3.64 (m, 1H), 2.37 (dddd, $J(\text{H,H})$ = 13.6, 5.9, 4.4, 1.4 Hz, 1H), 2.19 (dddd, $J(\text{H,H})$ = 13.6, 8.7, 7.3, 1.1 Hz, 1H), 1.54 (d, $J(\text{H,H})$ = 3.7 Hz, 1H),

1.43 (m, 4H), 1.26 (m, 8H), 0.86 (t, $J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 3H), 0.84 (s, 9H), 0.00 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 144.09, 131.59, 70.56, 45.20, 36.81, 31.83, 29.64, 29.29, 26.44, 25.65, 22.69, 16.45, 14.13, -6.05, -6.06.

Eingegangen am 6. Juni 1994 [Z 7005]

- a) Y. Yamamoto, H. Yatagai, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3229; b) S. E. Denmark, K. L. Habermas, G. A. Hite, T. K. Jones, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2821; c) O. Desponds, M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 93; d) K.-T. Kang, J. C. Lee, J. C. U. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4953; e) Y.-F. Lu, C. W. Harwig, A. G. Fallis, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4202.
- a) S. Chandrasekhar, S. Latour, J. D. Wuest, B. Zacharie, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3810; b) W. S. Johnson, R. Elliott, J. D. Elliott, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2904; c) H. J. Reich, I. L. Reich, K. E. Yelm, J. E. Holladay, D. Gschneidner, *ibid.* **1993**, *115*, 6625; d) G. E. Keck, A. Palani, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3223.
- a) M. Lautens, A. H. Huboux, B. Chin, J. Downer, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5829; b) M. Lautens, P. H. M. Delanghe, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 798.
- a) Alle trimethylsilyltributylstannylierten Allylalkohole wurden in guten Gesamtausbeuten erhalten: M. Lautens, A. H. Huboux, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3105; b) disilylierte Allylalkohole wurden über eine 1,4-Silyl-Wanderung hergestellt: M. Lautens, P. H. M. Delanghe, J. B. Goh, C. H. Zhang, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3270; c) unter Acetylierungsbedingungen (Ac_2O , Pyridin) entstehen Allylacetate.
- I. Fleming in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 563.
- M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworth, London, **1987**.
- a) G. D. Hartman, T. G. Traylor, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 939; b) A. Hosomi, T. Imai, M. Endo, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 95; c) M. Patz, H. Mayr, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3393, zit. Lit.
- Wird Allyltrimethylsilan mit sBuLi in THF/TMEDA deprotoniert und anschließend Tributylzinnchlorid zugegeben, erfolgt die Stannylierung an der γ -Position: a) Y. Yamamoto, Y. Saito, K. Maruyama, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *292*, 311; b) G. Fraenkel, A. Chow, W. R. Winchester, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2582; c) G. E. Keck, D. R. Romer, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6083.
- Neuere Übersichten: a) S. A. Godleski in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 585; b) C. G. Frost, J. Howarth, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 1089.
- D. N. Jones, S. D. Knox, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 165.
- N. Greenspoon, E. Keinan, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3723.
- R. O. Hutchins, K. Learn, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4380.
- E. Keinan, N. Greenspoon, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3545.
- a) J. Tsuji, T. Yamakawa, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 631; b) J. Tsuji, I. Shimizu, I. Minami, *Chem. Lett.* **1984**, 1017; c) J. Tsuji, I. Minami, I. Shimizu, *Synthesis* **1986**, 623; d) T. Mandai, S. Suzuki, T. Murakami, M. Fujita, M. Kawada, J. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2987; e) T. Mandai, T. Matsumoto, J. Tsuji, *Synlett* **1993**, 113.
- a) B. M. Trost, E. Keinan, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2595; b) J. P. Godschalk, J. K. Stille, *ibid.* **1980**, *21*, 2599; c) B. M. Trost, K. M. Pietrusiewicz, *ibid.* **1985**, *26*, 4039; d) A. Gollaszewski, J. Schwartz, *Organometallics* **1985**, *4*, 417.
- J. A. Hirsch, *Top. Stereochem.* **1967**, 199.
- W. Kitching, H. A. Olszowy, G. M. Drew, W. Adcock, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5153.

Palladacyclen als Intermediate der selektiven Dialkylierung von Arenen mit anschließender Fragmentierung**

Marta Catellani* und Maria Chiara Fagnola

Die Chemie von Palladacyclen mit dem Metallatom in den Oxidationsstufen II und IV hat in den letzten Jahren großes Interesse erregt^[1]. Wir konnten Metallacyclen isolieren, die Liganden mit Akyl- und Areneinheiten enthalten^[2] und recht komplexe Reaktionen eingehen^[3]. Wir stellen hier eine neue Reaktions-

[*] Prof. M. Catellani, Dr. M. C. Fagnola
Dipartimento di Chimica Organica e Industriale dell'Università
Viale delle Scienze, I-43100 Parma (Italien)
Telefax: Int. +521/905-472

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST, Rom) und dem Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR, Rom) gefördert. Die Massen- und NMR-Spektrometer wurden vom Centro Interfacoltà dell'Università di Parma zur Verfügung gestellt.