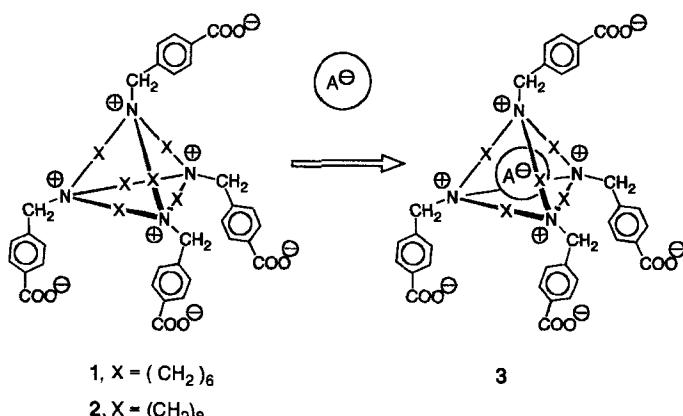


- M. Nambu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9844; d) C. Caron, R. Subramanian, F. D'Souza, J. Kim, W. Kutner, M. T. Jones, K. M. Kadish, *ibid.* **1993**, *115*, 8505; e) P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1992**, *357*, 479.
- [6] Eine elegante (schrittweise) Lösung dieses Problems mittels intramolekular gesteuerter („tether-directed“) Diels-Alder-Reaktion wurde kürzlich beschrieben: L. Isaacs, R. F. Haldimann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2339.
- [7] a) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9408; b) P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 134; c) A. L. Balch, J. W. Lee, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10984; d) A. L. Balch, J. W. Lee, M. M. Olmstead, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1400; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1356; e) M. Rasinkangas, T. T. Pakkanen, T. A. Pakkanen, M. Ahlgren, J. Rouvinen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4901. – f) Anmerkung der Redaktion: Nach Annahme dieses Manuskripts erschien eine Publikation über die *stufenweise* Sechsachaddition des Carbens (EtO_2C)₂C an C_{60} : A. Hirsch, I. Lamparth, T. Grösser, H. R. Karfunkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9385.
- [8] Laut NMR- und FAB-Massenspektren unvollständig getrennter Proben Zwei- bis Fünfachadditionsprodukte von **1** und **2**.
- [9] Dem Nomenklaturvorschlag von Chemical Abstracts für **1** nach (vgl. *Chem. Abstr.* **1993**, *119*, 4461CS und *ibid.* **1992**, *116*, Index Guide, 1551) wäre das Hexaaddukt **3** als 1,9;16;17;30;31;21,40;44,45;52,60-Hexa-(2,3-dimethyl-[2]buteno)-1,9,16,17,30,31,21,40,44,45,52,60-dodecahydro-[5,6]fulleren-C₆₀ zu benennen.
- [10] Die NMR-Spektren von **3** bei Raumtemperatur sind mit einer effektiven T_h -Symmetrie kompatibel.
- [11] A. Bax, M. F. J. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2093; b) vgl. H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 490.
- [12] Die Bildung von **3** verdeutlicht die aus früheren Daten [3e, 4, 6] vorliegende Information, daß [4+2]-Cycloadditionen an **1** eine beträchtliche Selektivität für eine der dreißig 6-6-Bindungen aufweisen. Selbst unter dieser Prämisse setzt die Synthese von **3** aus **1** aber eine hohe effektive Regioselektivität voraus: So führen z.B. von acht möglichen konstitutionsisomeren Bisaddukten nur zwei (die als „antipodal“ und „orthogonal“ bezeichnet werden könnten) über drei von 46 möglichen konstitutionsisomeren Trisaddukten tatsächlich zu **3**. Die Bildung von **3** kann zudem nur auf einem einzigen von 25 formulierbaren Wegen der Sechst-Addition des Dienls **2** an das schon konstitutionell korrekt vorgeformte Pentaaddukt erfolgen.
- [13] a) F. Diederich, *Cyclophanes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991; b) F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie* Teubner, Stuttgart, 1990.
- [14] Eine vergleichbare Gerüststruktur besteht auch im reversibel gebildeten metallorganischen Hexaaddukt von $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ oder $[(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pd}]$ an C_{60} [7a] sowie in dem von Diederich et al. beschriebenen Mehrfachadditionsprodukt von **1** (Lit. [6]). – Siehe auch Lit. [7f].
- [15] Vgl. K. G. Grell in *Protozoologie* (Hrsg.: H.-E. Gruner), Springer, Berlin, 1956, S. 218 ff.
- [16] H.-D. Beckhaus, S. Verevkin, C. Rüchardt, F. Diederich, C. Tilgen, H.-U. ter Meer, H. Mohn, W. Müller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1033; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 996.
- [17] Ohne Hydrochinon war die Ausbeute an **3** deutlich geringer.

gen^[3, 4] sind bekannt. Leider sind diese Wirt-Gast-Interaktionen nicht stark genug, um der Konkurrenz durch protische Lösungsmittel zu widerstehen.

Natürliche Anionenwirte, z.B. Enzyme, nutzen in diesen Medien die Strategie, den negativ geladenen Gast mit positiven Haftgruppen in Kontakt zu bringen, wobei in räumlich deutlichem Abstand angebrachte, negativ geladene Funktionen dafür sorgen, daß nach außen keine großen Nettoladungen auftreten. Dieser zwitterionische Charakter der biogenen Werte, verbunden mit einem exakt definierten Netzwerk an Wasserstoffbrückenbindungen, garantiert die enthalpisch feste und spezifische Bindung des Gast-Ions^[5, 6].

Zur Nachahmung dieses natürlichen Bindungskonzepts haben wir die künstlichen Werte **1** und **2** konstruiert. Die elektrostatische Abstoßung der innenliegenden kationischen Zentren soll eine zum Anioneneinschluß taugliche molekulare Höhle



aufspannen, während versteifte Substituenten, die am Ende eine negative Ladung tragen, von dieser Kernstruktur nach außen ragen. Der hohe Verknüpfungsgrad des Molekülskeletts soll dabei den internen Kollaps durch Ionenpaarung der geladenen Gruppen verhindern. Einleitende Molecular-Modelling-Studien^[17] zeigten jedoch, daß diese Werte im Vakuum durch Annäherung der Carboxylat-Ionen an die benachbarten quartären Ammoniumzentren beinahe eine kugelige Gestalt annehmen. Die Arene bedecken dann die Tetraederflächen, so daß ein außen plaziertes Bromid-Ion selbst bei hoher kinetischer Energie (1000 K) in Moleküldynamik-Simulationen keinen Weg ins Innere der Molekülhöhle fand. Enthalpisch ist der Einschlußkomplex aber um ca. 23 kcal mol⁻¹ stabiler als die nächstgünstige Wirt-Gast-Struktur mit einem von außen an den Tetraederwirt assoziierten Gast-Ion. Die Ergebnisse der Rechnungen waren ermutigend, da vermutet werden konnte, daß die Solvatation der ionischen Gruppen das gegenseitige Verhaken aufheben und damit die Zugänglichkeit der Molekülhöhle wiederherstellen würde. Ausgehend von den makrotricyclischen tertiären Aminen^[8] konnten die Zielverbindungen **1** und **2** durch Menshutkin-Alkylierung mit α -Bromtolylsäureester, nachfolgende Verseifung und chromatographische Entsalzung an Umkehrphasen in > 85 % Ausbeute dargestellt werden. Die zwitterionischen Betaine sind bei Raumtemperatur nur schlecht in Wasser löslich, lösen sich aber bedeutend leichter bei Salzzusatz. Dabei verschiebt sich die ¹H-Resonanz der endo- und exocyclischen N-CH₂-Gruppen zu tieferem bzw. höherem Feld, wie es bei Werten beobachtet wird, die in einem bezüglich der NMR-Zeitskala schnellen Austauschgleichgewicht stehen. Die bei 54 °C in homogener wässriger Lösung erhaltenen Titrationskurven konnten

Molekulare Erkennung von Anionen durch zwitterionische Werte in Wasser**

Karin Worm und Franz P. Schmidtchen*

Für die molekulare Erkennung von Anionen haben sich kationische künstliche Wirtverbindungen bewährt^[1], die allerdings zwangsläufig durch die Anwesenheit der Gegenionen eine ungünstige Konkurrenzsituation für die Komplexierung des Ziel-Anions schaffen. Nach außen elektroneutrale Werte könnten dies vermeiden, und erfolgreiche Beispiele auf der Basis polytoper Lewis-Säuren^[2] sowie Ion-Dipol-Wechselwirkun-

[*] Prof. Dr. F. P. Schmidtchen, Dr. K. Worm

Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3345

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

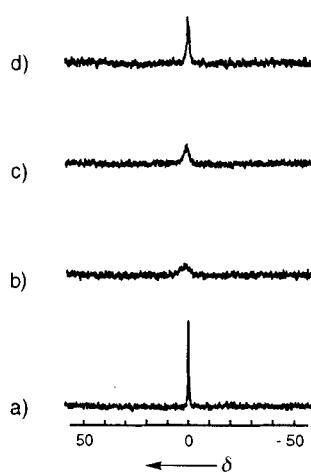
Tabelle 1. Assoziationskonstanten K_{ass} verschiedener Anionen mit Wirt **1** in D_2O bei 327 K.

Anion	Ionenradius [pm] [16]	$\Delta G_{\text{hyd}}^{\circ}$ [kcal mol ⁻¹] [16]	K_{ass} [M^{-1}]	$\Delta\delta_{\text{max}}$ [Hz] [a]
Cl^-	181	-81.2	270	6.3
Br^-	196	-75.2	2150	27.0
I^-	220	-65.7	6480	54.5
I^- [b]	220	-	1650	55.3
CN^-	191	-70.5	950	6.9

[a] 360 MHz ^1H -NMR-Bestimmung. [b] In Gegenwart von 0.2 M NaF.

an ein 1:1-Wirt-Gast-Bindungsmodell angepaßt werden^[9]. Tabelle 1 führt neben der maximalen Signalverschiebung $\Delta\delta_{\text{max}}$ die Assoziationskonstanten K_{ass} auf^[10]. Na_2HPO_4 , Na_2S sowie γ -Aminobuttersäure und Trimethylazoniaacetat (Betain) erzeugten keine Verschiebung der NMR-Signale, so daß eine Wirt-Gast-Einschlußkomplexierung mit diesen Substraten unwahrscheinlich ist. Die Verminderung von K_{ass} bei höherer Ionenstärke (0.2 M NaF) legt die elektrostatische Wechselwirkung von Wirt und Gast als Hauptursache der Komplexbildung nahe. Da der Meßeffekt ($\Delta\delta_{\text{max}}$) mit der Größe des Gast-Ions korreliert und die 1:1-Komplexstöchiometrie auch bei großem Gastüberschuß gewahrt bleibt, muß man annehmen, daß der Gast in die Molekülhöhle des Tetraederwirtes einwandert, und damit eine wohldefinierte Komplexstruktur gebildet wird. Ein weiterer Beleg dafür ergibt sich aus einem Konkurrenzexperiment mit Chlorid als Gast, das ^{35}Cl -NMR-spektroskopisch verfolgt werden konnte (Abb. 1). In Wasser beobachtet man für den Quadrupolkern $^{35}\text{Cl}^-$ ein scharfes Signal, das durch den raschen Austausch der Wassermoleküle und der daraus folgenden im Zeitmittel hohen Symmetrie der Hydratationsphäre des Chlorid-Ions ermöglicht wird. Bei Zusatz von Wirt **1** erhält man einen Komplex mit deutlich niedrigerer Symmetrie, so daß sich wegen der Quadrupolrelaxation die Resonanz schließlich bis zur Unkenntlichkeit verbreitert^[12]. Gibt man zu dieser Mischung portionsweise Iodid zu, das mit **1** einen stabileren Komplex bildet, beobachtet man wieder ein zunehmend schärferes ^{35}Cl -Signal. Offenbar verdrängt Iodid das Chlorid aus seinem Komplex. Berücksichtigt man die Größenverhältnisse von Wirt und Gästen ist der einzige plausible Ort für den beobachteten Verdrängungsprozeß die zentrale Höhle des Wirts.

Die ^1H -NMR-Effekte der Bindung der Anionen Bromid und Iodid durch **1** waren ausreichend groß, um die Assoziationsenthalpie und -entropie aus der Temperaturabhängigkeit von K_{ass} zu ermitteln (Tabelle 2). Für beide Anionen ist die Wirt-Gast-Komplexierung enthalpiegetrieben, doch zeigt Iodid die deutlich größere Bindungsenthalpie. Außerdem findet man negative Assoziationsentropien, die offenbar durch Enthalpie-Entropie-Kompensationseffekte moduliert sind^[13]. Diese Befunde kann

Abb. 1. ^{35}Cl -NMR-Spektren von NaCl in D_2O bei 298 K; a) 2.2×10^{-3} M NaCl; b) Zusatz von 1.8×10^{-3} M Wirt **1**; c) Zusatz von 5×10^{-4} M NaI zu Lösung b); d) Zusatz von 4×10^{-3} M NaI zu Lösung b).Tabelle 2. Thermodynamische Parameter der Wirt-Gast-Bindung von Bromid und Iodid durch **1** in D_2O .

Anion	ΔG° [kcal mol ⁻¹]				ΔH° [kcal mol ⁻¹]	ΔS° [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]
	312 K	327 K	337 K	347 K		
Br^-	-5.08	-4.98	-4.91	-4.84	-7.6	-8.0
I^-	-6.17	-5.70	-5.38	-5.07	-16.7	-33.9

man qualitativ verstehen, wenn die Gast-Ionen ihre Solvathülle im Zuge der Komplexierung abstreifen. Einerseits ist für das Bromid-Ion ein größerer Enthalpieaufwand erforderlich als für das Iodid-Ion und der Enthalpiegewinn durch die Komplexierung dementsprechend geringer. Andererseits führt das Freisetzen von fester gebundenem Solvatwasser zu einem positiveren Entropiebeitrag, der der inhärent negativen Assoziationsentropie entgegenwirkt. Indirekt liefert diese Betrachtung, die zweifellos nur einen Teilaspekt der Gesamtwechselwirkung erfaßt, ein weiteres Argument für die Einschlußkomplexierung, da nur sie den Verlust der Hydrathülle erklären kann. Aus den thermodynamischen Daten läßt sich extrapolierten, daß das Unterscheidungsvermögen von **1** für die schweren Halogenid-Ionen bei 0 °C etwa den Faktor 40 erreicht, bei 85 °C aber keine Selektivität mehr vorhanden ist.

Der größere Tetraederwirt **2** zeigt bei der NMR-Titration selbst mit dem größten Halogenid Iodid nur geringfügige Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale, so daß die Bestimmung der Assoziationskonstanten auf diesem Wege nicht möglich war. Dagegen ließ sich die Wirt-Gast-Komplexierung mit der Fluoreszenzsonde TNS **5** aus der Intensitätserhöhung bei Wirtzugabe fluorometrisch nach Benesi-Hildebrandt ermitteln^[14]. Die Komplexstabilität ($K_{\text{ass}} = 1.46 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$), die wohl im wesentlichen auf hydrophobe Interaktionen zurückzuführen ist, ähnelt der mit β -Cyclodextrin als Wirt ($K_{\text{ass}} = 1.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$)^[15], ist aber wesentlich kleiner als mit manchen synthetischen Cyclophan-Wirten^[14].

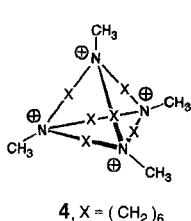
Die Werte **1** und **2** sind Beispiele dafür, daß die Bindung stark solvatisierter Anionen in einem wohl definierten Wirt-Gast-Komplex mit respektabler Affinität auch mit ungeladenen künstlichen Rezeptoren möglich ist. Voraussetzung dafür ist – wie in natürlichen Rezeptoren – die strukturell fixierte räumliche Trennung von positiv und negativ geladenen Substrukturen.

Eingegangen am 6. August 1994 [Z 7214]

Stichworte: Anionenkomplexierung · Molekulare Erkennung · Wirt-Gast-Chemie

- [1] a) F. P. Schmidtchen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1988**, *36*, 8–17; b) B. Dietrich, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1457–1464.
- [2] a) H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2179–2183; b) M. T. Reetz, B. M. Johnson, K. Harms, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2525–2528; c) M. F. Hawthorne, X. Yang, Z. Zeng, *Pure Appl. Chem.*, **1994**, *66*, 245–254; d) S. Aoyagi, K. Tanaka, Y. Takeuchi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1994**, 1549–1553; e) S. Jacobson, R. Pizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11216–11221.
- [3] K. Worm, F. P. Schmidtchen, A. Schier, A. Schäfer, M. Hesse, *Angew. Chem. 1994*, *106*, 360–362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 327–329.
- [4] P. B. Savage, S. K. Holmgren, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4069–4070.
- [5] S. Mangani, M. Ferraroni, P. Orioli, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3421–3423.
- [6] Eines der seltenen Beispiele, daß Proteine Anionen auch ohne Assistenz durch kationische Funktionen binden können, ist das Sulfat-Bindungsprotein: F. A. Quirocho, H. Luecke, J. Åqvist, A. Warshel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, *88*, 2026–2030.

- [7] Molecular-Modelling-Software Insight II/Discover 2.7 (Biosym), CVFF-Kraftfeld.
 [8] F. P. Schmidtchen, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 864–874.
 [9] Regressionssoftware Enzfitter (Biosoft, Cambridge, England).



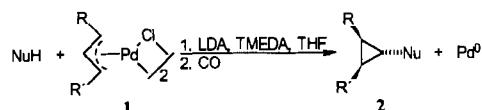
- [10] Die hier mitgeteilten K_{as} -Werte sind nominell größer als bei dem tetrakationischen Wirt **4** [11], der allerdings in Gegenwart von 0.1 M eines Fremdelektrolyten bei 25 °C vermessen wurde.
 [11] F. P. Schmidtchen, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 597–607.
 [12] Die Komplexierung von Chlorid-Ionen durch Wirt **4** wurde ^{35}Cl -NMR-spektroskopisch aus der Signalverbreiterung bestimmt: K. Ichikawa, A. Yamamoto, M. A. Hossain, *Chem. Lett.* **1993**, 2175–2178; vgl. M. W. Hosseini, J. P. Kintzinger, J.-M. Lehn, A. Zahidi, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 1078–1083.
 [13] Eine eingehende Diskussion dieser Effekte findet man in jüngeren Publikationen: a) D. H. Williams, M. S. Searle, J. P. Mackay, U. Gerhard, R. A. Mapstone, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 1172–1178; b) Y. Inoue, T. Hakuishi, Y. Lui, L.-H. Tong, B.-J. Shen, D.-S. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 475–481.
 [14] F. Diederich, K. Dick, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8024–8036.
 [15] G. Catena, F. V. Bright, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 905–909.
 [16] Y. Markus, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 2995–2999.

Isolierung und Kristallstrukturanalyse eines Palladacyclobutans: Einblick in den Mechanismus der Cyclopropanierung**

H. M. R. Hoffmann*, Andreas R. Otte, Andreas Wilde, Stephan Menzer und David J. Williams

Die Reaktion von (η^3 -Allyl)palladium-Komplexen mit Nucleophilen ist präparativ von allgemeinem und mechanistisch von fundamentalem Interesse^[1]. Wir berichten hier über Darstellung, Isolierung und Charakterisierung eines Palladacyclobutans, dessen Struktur Einblick in den Mechanismus der Cyclopropanbildung liefert.

Wir haben kürzlich gezeigt, daß sich (η^3 -Allyl)palladium-Komplexe nucleophil cyclopropanieren lassen^[2–4] (Schema 1), vorausgesetzt, folgende Richtlinien werden beachtet: 1) Sterisch



Schema 1. R = H, Aryl, Alkyl, R' = H, Aryl, nicht Alkyl. LDA = Lithiumdiisopropylamid, TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin.

gehinderte, weniger stabilisierte Nucleophile ($\text{p}K_{\text{a}}$ -Bereich von 20–30 der protonierten Carbanionen) geben die höchsten Ausbeuten. 2) TMEDA als Ligand und zugleich Cosolvens ergibt die höchsten Ausbeuten; mit anderen zweizähnigen N,N-Donoren wie Spartein sind die Ausbeuten geringer; 3) Zusatz von Kohlenmonoxid beschleunigt und erleichtert die Cyclopropan-

[*] Prof. H. M. R. Hoffmann, Dr. A. R. Otte, Dr. A. Wilde

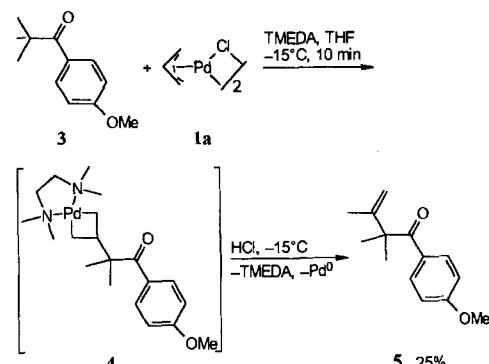
Institut für Organische Chemie der Universität
 Schneiderberg 1B, D-30167 Hannover
 Telefax: Int. + 511/762-3011

Dr. S. Menzer, Dr. D. J. Williams
 Chemical Crystallography Laboratory, Imperial College of Science
 Technology and Medicine, South Kensington, London

[**] Wir danken Prof. H. Duddeck für seine Hilfe bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendium A. Wilde) gefördert. Der Degussa AG danken wir für Palladiumsalze.

bildung; 4) die Reaktionstemperatur muß optimiert werden und hängt vom $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert und der Reaktivität des angreifenden Nucleophils ab (z.B. deprotonierte Ester, Amide, Sulfone, Fluoren, Nitrile und deprotonierte Ketone). Die Elektrophilie des (η^3 -Allyl)palladium-Komplexes ändert sich ebenfalls, abhängig von der Struktur des Allylganden. Die optimale Temperatur liegt zwischen –60 und –15 °C.

Die reduktive Eliminierung von Cyclopropanen gilt als ein schneller Vorgang, da dabei noch kein Palladacyclobutan isoliert werden konnte^[5]. In der Tat waren Versuche zur Isolierung von Palladacyclobutanen aus der Reaktion des η^3 -Allyl-Komplexes **1a** mit dem phenylogen Esterenolat **3** bei –15 °C (Schema 2) erfolglos. Wir nahmen an, daß das Metallacyclobutan **4**

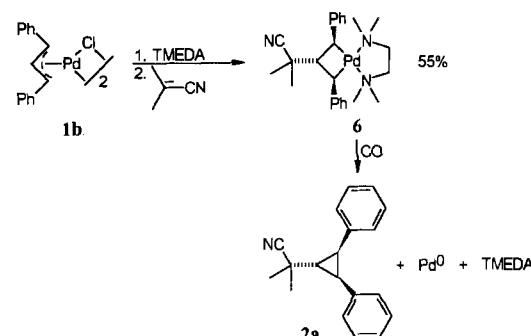


Schema 2.

die reaktive Zwischenstufe ist, da die Zugabe von konzentrierter wässriger HCl bei –15 °C spontan zur Ausfällung von Palladiumschwarz führte. Bei der Aufarbeitung wurde das Olefin **5** isoliert, welches aus der Monoprotonierung der Kohlenstoff-Palladium- σ -Bindung in **4** und β -Hydrid-Eliminierung hervorgehen scheint. Wir versuchten daraufhin, Palladacyclobutane mit zwei sekundären anstelle von zwei primären (vgl. **4**) Alkyl-Palladium-Bindungen unter Ausnutzung des „Aryleffektes“^[4] herzustellen.

Die Reaktion von (η^3 -1,3-Diphenylallyl)palladium mit deprotoniertem Isobutyronitril in THF/TMEDA (Schema 3)^[6] bei –15 °C ergab eine gelbe Lösung, aus der beim Erwärmen auf Raumtemperatur ein gelbes Pulver ausfiel, das isoliert, gereinigt und chemisch sowie spektroskopisch identifiziert wurde. Ein Cyclopropanierungsprodukt wurde in diesem Fall nicht beobachtet.

Die Verbindung ist kinetisch inert bei Raumtemperatur und außerdem stabil gegenüber Luft und Wasser. Leitet man Kohlenmonoxid über eine Dichlormethanlösung dieser Kristalle, fällt Palladium unter Bildung des substituierten Cyclopropan **6** aus (reduktive Eliminierung). ^1H -und ^{13}C -NMR-Daten legten nahe, daß das Palladacyclobutan **6** eine isolierbare Zwischenstufe ist (Tabelle 1).



Schema 3.