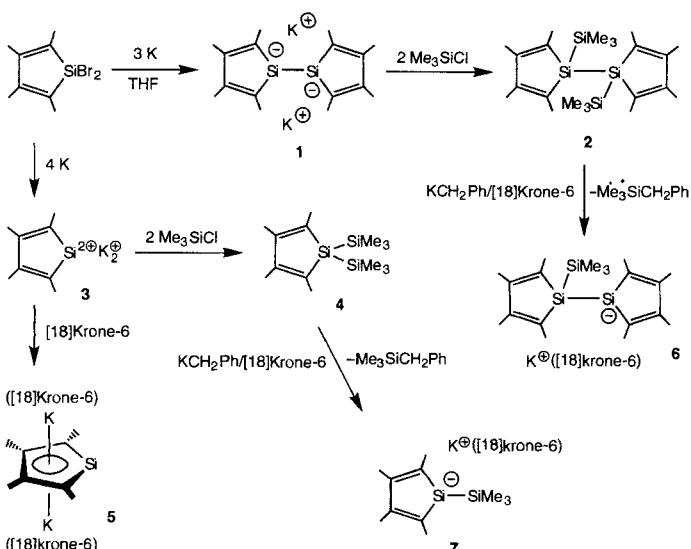


- [2] M. J. Gunter, M. R. Johnston, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 1163 ; M. J. Gunter, D. C. R. Hockless, M. R. Johnston, B. W. Shelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4810.
 - [3] M. Momenteau, F. Le Bras, B. Loock, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3289.
 - [4] J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 340.
 - [5] P. R. Ashton, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, J. W. Wheeler, M. R. Johnston, *J. Chem. Soc. Chem. Commn.* **1992**, 1128; H. W. Gibson, M. K. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, 19, 843.
 - [6] J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1131; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12378.
 - [7] J.-C. Chambron, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6109, 7419.
 - [8] T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3054.
 - [9] M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1569.
 - [10] H. L. Anderson, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 972.
 - [11] J. L. Sessler, V. Capuano, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2287; *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1134.
 - [12] R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9759.
 - [13] J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 801; J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, N. Solladié, A.-M. Albrecht-Garry, M. Meyer, *New. J. Chem.* **1995**, 19, 409.
 - [14] J. A. Marshall, G. A. Flynn, *Synth. Commun.* **1979**, 9, 123.
 - [15] C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 5291; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-P. Kintzinger, P. Maltèse, C. Pascard, J. Guilhem, *New. J. Chem.* **1992**, 16, 931.
 - [16] R. West, E. G. Rochow, *J. Org. Chem.* **1953**, 18, 1739; J. X. McDermott, J. F. White, G. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6529.
 - [17] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5091; *Tetrahedron* **1990**, 46, 503.
 - [18] R. Young, C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 898.
 - [19] M. S. Newman, L. F. Lee, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 4468.
 - [20] J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4969.
 - [21] A. P. Bruins, T. R. Covey, J. D. Henion, *Anal. Chem.* **1987**, 59, 2642.

Silolyl-Anionen und Silol-Dianionen: Struktur von $[K([18]kron-6)]^+$, $[C_4Me_4Si^2^-]^{**}$

William P. Freeman, T. Don Tilley*, Glenn P. A. Yap
und Arnold L. Rheingold*

Silolyl-Anionen $[C_4R_4SiR']^-$ standen unlängst im Mittelpunkt experimenteller^[1, 2] und theoretischer Untersuchungen^[3, 4]. Die Studien befaßten sich mit der Charakterisierung struktureller und chemischer Eigenschaften der neuen π -Elektronensysteme, die zu einem gewissen Grad aromatisch sein könnten. Theoretische Untersuchungen deuten auf eine merkliche Delokalisierung des Elektronensystems im „freien“ Anion $C_4H_4SiH^-$ hin. Die von Hong und Boudjouk erhaltenen NMR-Daten der Li- und Na-Derivate von $[Ph_4C_4Si(tBu)]^-$ in THF deuten auf eine Delokalisierung negativer Ladung im Ring hin^[2]. Wir haben kürzlich über den Metallkomplex $[(\eta^5-C_5Me_5)Ru\{\eta^5-C_4Me_4SiSi(Me_3)_3\}]$ berichtet, der, wie NMR-spektroskopisch gezeigt wurde, eine deutliche Elektro-nendelokalisierung im C_4Si -Ring aufweist^[5].



Schema 1. Darstellung der Silolyl-Anionen und des Silol-Dianions.

Dem Bericht über die Erzeugung des Silol-Dianions $C_4Ph_4Si^{2-}$ von Joo und Mitarbeitern folgten mehrere Untersuchungen, die sich mit den Eigenschaften derartiger Verbindungen befassten und mit ihrem Einsatz als Zwischenprodukte bei der Synthese von Silol-Derivaten^[6]. Solche Verbindungen weisen zumindest eine gewisse Delokalisierung der negativen Ladung im Fünfring auf, wie anhand tieffeldverschobener ^{29}Si -NMR-Signale festgestellt wurde^[6b, c]. West et al. beschrieben kürzlich das Dilithiumderivat $[Li(THF)_2][Li(THF)_3]\eta^5,\eta^1-C_4Ph_4Si$, dessen C-C-Abstände in der C_4Si -Einheit gleich sind, was für eine Struktur mit delokalisiertem π -Elektronensystem spricht^[6d]. Rechnungen stützen diese Ansicht^[6d, 7]. Schleyer et al. haben für das „freie“ Silol-Dianion $C_4H_4Si^{2-}$ eine hohe Aromatizität vorausgesagt, und bei den entsprechenden Dilithium-, Dinatrium- und Dikaliumsalzen sollten die Alkalimetallzentren η^5 an beide Seiten des Ringes gebunden sein^[7]. Wir berichten hier über ein Silol-Dianion dieses Typs, welches isoelektronisch zu Tetramethylthiophen ist und einen aromatischen $C_4Me_4Si^{2-}$ -Ring hat.

Die Reduktion von $C_4Me_4SiBr_2$ ^[18] mit drei Äquivalenten Kalium in THF ergibt eine Lösung des Dianions **1** (Schema 1). Dies wurde durch nachträgliches Abspalten in einer Reaktion mit Me_3SiCl zum entsprechenden Tetrasilan **2** nachgewiesen, welches in Form farbloser Kristalle in 60 % Ausbeute isoliert wurde. Eine ähnliche Reaktionsfolge wurde von Hong et al. zur Darstellung von $C_4Ph_4Si(SiMe_3)-Si(SiMe_3)C_4Ph_4$ ^[6b] angewendet. Bei der Reduktion von $C_4Me_4SiBr_2$ mit vier Äquivalenten Kalium in THF entstanden Lösungen des Dianions **3** (Schema 1), welches durch Reaktion mit Me_3SiCl in das bekannte Silol **4**^[6c] überführt wurde. Diese Reduktion ergibt in Gegenwart von [18]Krone-6 den Komplex **5**. Dieser wurde durch langsames Eindiffundieren von Pentan über die Gasphase in eine THF-Lösung von **5** in kristalliner Form erhalten.

Abbildung 1 zeigt die Struktur von **5** im Kristall^[9]. Die nur wenig alternierenden Bindungslängen im C₄Si-Ring (C(25)-C(26) = 1.40(1) Å; C(27)-C(28) = 1.38(1) Å; C(26)-C(27) = 1.44(1) Å) sind in Einklang mit einer beträchtlichen Delokalisierung des π -Elektronensystems. Rechnungen von Schleyer et al. weisen darauf hin, daß in C₄H₄Si²⁻ die C-C-Abstände noch ähnlicher sein sollten^[7]. Im Vergleich dazu sind die Unterschiede der C-C-Bindungslängen in den Silolen C₄Ph₄SiCl₂ (1.35(1) Å; 1.54(1) Å)^[7], C₄Me₄SiCl₂ (1.356(4) Å; 1.515(6) Å)^[6c] und C₄Ph₄SiMe₂ (durchschnittlich 1.36 Å; 1.51 Å)^[10] dagegen

[*] Prof. Dr. T. D. Tilley, W. P. Freeman
 Department of Chemistry
 University of California, Berkeley
 Berkeley, CA 94720-1460 (USA)
 Telefax: Int. + 510/642-8940

Prof. Dr. A. L. Rheingold, G. P. A. Yap
Department of Chemistry
University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert. Wir danken Greg Mitchell für hilfreiche Diskussionen und Prof. P. von R. Schleyer für einen Vorabdruck des Manuskriptes von Lit. [7].

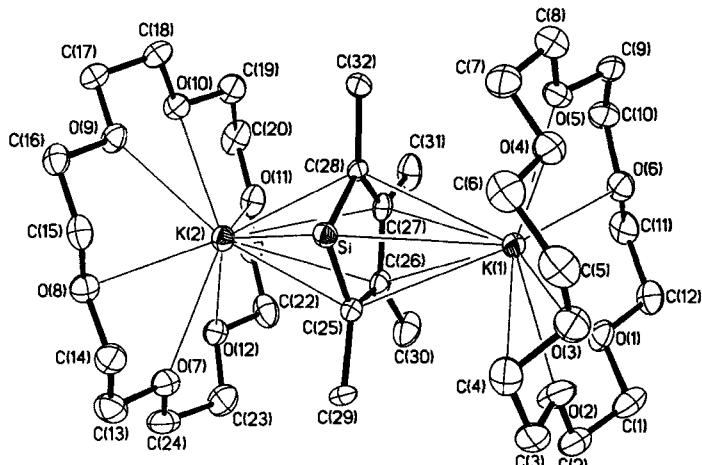


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C(25)-C(26) 1.40(1), C(26)-C(27) 1.44(1), C(27)-C(28) 1.38(1), Si-C(25) 1.830(8), Si-C(28) 1.851(8), K(1)-C(25) 3.139(8), K(1)-C(26) 2.980(8), K(1)-C(27) 2.986(7), K(1)-C(28) 3.138(7), K(1)-Si 3.387(3), K(2)-C(25) 3.161(8), K(2)-C(26) 3.085(8), K(2)-C(27) 3.060(8), K(2)-C(28) 3.149(8), K(2)-Si 3.364(3); C(25)-Si-C(28) 87.2(4), Si-C(25)-C(26) 113.7(6), C(25)-C(26)-C(27) 112.2(7), C(26)-C(27)-C(28) 114.3(7), C(27)-C(28)-Si 112.6(6).

sehr viel größer. Die Si-C-Abstände in **5** (1.85(1) und 1.83(1) Å) sind den entsprechenden Abständen der zuvor genannten Silol-Derivate mit 1.83(1)^[7], 1.834(3)^[6c] und 1.87(1) Å^[10] überraschend ähnlich. Die K-C-Abstände reichen von 2.980(8) bis 3.161(8) Å und entsprechen den herkömmlichen K-C-Bindungslängen in $K[C_5H_4SiMe_3]$ (3.00(2) Å)^[11] und $K[C_5(CH_2Ph)_5]$ (3.04(4) Å)^[12]. Jedes Kaliumatom ist ungefähr um 0.1 Å näher an den benachbarten Kohlenstoffatomen C(26) und C(27) als an C(25) und C(28). Die K-Si-Abstände (3.387(3) und 3.364(3) Å) sind um etwa 0.3 Å länger als durchschnittliche K-C-Bindungslängen. Dieser Unterschied ist etwas größer als die Differenz der Kovalenzradien von Kohlenstoff und Silicium (ca. 0.4 Å)^[13]. Zum Vergleich: Die K-Si-Abstände in β -KSiH₃ reichen von 3.56 bis 3.86 Å^[14].

Wir berichteten kürzlich über die Synthese von Germoly-Anionen durch nucleophile Spaltung der Si-Ge-Bindungen mit Benzylkalium, sowie über die Kristallstrukturanalyse des „freien“ Germoly-Anions $[C_4Me_4GeSi(SiMe_3)]^-$, dessen Germaniumzentrum stark pyramidalisiert ist^[15]. Diese Methode wurde auch zur Darstellung der Silolyl-Anionen **6** und **7** angewendet (Schema 1). Interessanterweise sind die ²⁹Si-NMR-Signale dieser Anionen (**6**: δ = -53.45; **7**: δ = -41.52) hochfeldverschoben, verglichen mit den entsprechenden Resonanzsignalen der Silol-Ausgangsverbindungen **1** bzw. **4** (**1**: δ = -34.71; **4**: δ = -34.26). Dies steht im Gegensatz zu den Befunden von Hong und Boudjouk über die Silolyl-Anionen $M[C_4Ph_4Si(tBu)]$ (M = Li, Na), die aus $C_4Ph_4Si(tBu)$ -Si-(tBu)₄ dargestellt wurden und deren ²⁹Si-NMR-Signale gegenüber denen des Edukts tieffeldverschoben sind ($Δδ$ = 22.5). Diese Verschiebung wurde als Ausdruck des Einflusses delokalisierte negativer Ladung auf die anionischen Silolyl-Einheit interpretiert^[12]. Wie die NMR-Daten zeigen, trifft dies für die Anionen **6** und **7** offensichtlich nicht zu. Der Unterschied zwischen diesen Systemen könnte auf die unterschiedlichen Substituenten am Ring (Phenyl- gegenüber Methyl-) und/oder auf verschiedenen stark ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen Alkalimetall-Ion und Silolyl-Einheit zurückgeführt werden. Goldfuss und von Schleyer wiesen darauf hin, daß ein $η^5$ gebundenes Li⁺-Ion an $C_4H_4SiH^-$ die Elektronendelokalisierung im Ring erhöht^[4b].

Experimentelles

2: Tetrahydrofurran (100 mL) wurde in einen Schlenk-Kolben gegeben, der $C_4Me_4SiBr_2$ (0.62 g, 2.3 mmol) und zerkleinertes Kalium (0.27 g, 6.9 mmol) enthielt. Nach 10 d Rühren der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur (RT) wurde die rote Lösung auf -78 °C abgekühlt, und Me_3SiCl (1.50 mL, 11.8 mmol) hinzugefügt. Die flüchtigen Bestandteile der Lösung wurden bei RT entfernt und das verbleibende farblose Öl mit Pentan extrahiert (3 × 40 mL). Die Pentanextrakte wurden eingeengt und auf -78 °C gekühlt. Die Ausbeute an kristallisiertem Produkt betrug 60%. Elementaranalysen für $C_{22}H_{42}Si_2$: ber. C 63.06, H 10.12; gef. C 62.89, H 10.24. ¹H-NMR (400 MHz, $[D_6]Benzol$): δ = 0.13 (s, 18H, $SiMe_3$), 1.87, 2.12 (s, 12H, CMe). ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, $[D_6]Benzol$): δ = -0.61 ($SiMe_3$), 14.81, 15.74 (CMe), 131.83, 150.11 (CMe). ²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, INEPT, $[D_6]Benzol$): δ = -34.71 (s, C_4Me_4Si), -13.24 (s, $SiMe_3$).

4: Analog zur Darstellung von **2** wurden vier Äquivalente Kalium pro Äquivalent $C_4Me_4SiBr_2$ eingesetzt. Durch Entfernen des Extraktionsmittels (Pentan) wurde das Produkt als farbloses, spektroskopisch reines Öl in 75% Ausbeute isoliert. ¹H-NMR (400 MHz, $[D_6]Benzol$): δ = 0.19 (s, 18H, $SiMe_3$), 1.84, 2.01 (s, 6H, CMe). ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, $[D_6]Benzol$): δ = -0.34 ($SiMe_3$), 14.65, 15.38 (CMe), 130.99, 149.81 (CMe). ²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, INEPT, $[D_6]Benzol$): δ = -34.26 (s, C_4Me_4Si), -14.83 (s, $SiMe_3$).

5: Tetrahydrofuran (50 mL) wurde in einen Kolben mit $Me_4C_4SiBr_2$ (0.50 g, 1.9 mmol), [18]Krone-6 (4.9 g, 1.9 mmol) und zerkleinertem Kalium (0.22 g, 5.65 mmol) gegeben und die Lösung anschließend 3 d gerührt. Das Produkt kristallisierte durch Eindiffundieren von Pentan über die Gasphase in die rote Lösung des Dianions. Nach 4 d bildeten sich rote Kristalle von **5**. Die Ausbeute an isoliertem Material betrug 5% (nicht optimiert). Elementaranalyse von $C_{32}H_{60}K_2SiO_{12}$: ber. C 51.71; H 8.15; gef. C 49.12; H 7.74. ¹H-NMR (400 MHz, $[D_6]Benzol$): δ = 2.81, 3.27 (s, 6H, CMe), 3.47 (br s, 24H, [18]Krone-6).

6: In ein NMR-Röhrchen wurden **2** (0.020 g, 0.048 mmol), [18]Krone-6 (0.013 g, 0.048 mmol), 0.3 mL $[D_6]Benzol$ und KCH_2Ph (0.006 g, 0.05 mmol) gegeben und 20 min geschüttelt. In dieser Zeit reagiert das ungelöste Kalium, und es bildet sich eine orangefarbene Lösung des Silol-Anions. ¹H-NMR (400 MHz, $[D_6]Benzol$): δ = 0.44 (s, 9H, $SiMe_3$), 2.08, 2.39 (s, 6H, $C_4Me_4Si-SiMe_3$), 2.33, 2.65 (s, 6H, $C_4Me_4Si^-K^+$), 3.24 (s, 24H, [18]Krone-6). ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, $[D_6]Benzol$): δ = 0.60 (s, $SiMe_3$), 14.60, 16.45 (s, $C_4Me_4Si-SiMe_3$), 15.71, 18.43 (s, $C_4Me_4Si^-K^+$), 69.95 (s, [18]Krone-6), 137.23, 143.80 (s, $C_4Me_4Si-SiMe_3$), 138.49, 149.08 (s, $C_4Me_4Si^-K^+$). ²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, INEPT, $[D_6]Benzol$): δ = -53.43 (s, $C_4Me_4Si^-K^+$), -25.47 (s, $C_4Me_4Si-SiMe_3$), -13.49 (s, $C_4Me_4Si-SiMe_3$).

7: In ein NMR-Röhrchen wurden **4** (0.010 g, 0.034 mmol), [18]Krone-6 (0.009 g, 0.034 mmol), KCH_2Ph (0.005 g, 0.034 mmol) und 0.3 mL $[D_6]Benzol$ gegeben und 20 min geschüttelt. Die entstandene orangefarbene Lösung wurde NMR-spektroskopisch identifiziert. ¹H-NMR (400 MHz, $[D_6]Benzol$): δ = 0.57 (s, 9H, $SiMe_3$), 2.34, 2.67 (s, 6H, C_4Me_4Si), 3.20 (s, 24H, [18]Krone-6). ¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, $[D_6]Benzol$): δ = 2.50 (s, $SiMe_3$), 15.55, 18.34 (s, C_4Me_4Si), 70.05 (s, [18]Krone-6), 135.76, 149.60 (s, C_4Me_4Si). ²⁹Si{¹H}-NMR (59.6 MHz, INEPT, $[D_6]Benzol$): δ = -41.52 (s, C_4Me_4Si), -11.00 (s, $SiMe_3$).

Eingegangen am 23. November 1995 [Z 8586]

Stichworte: Aromatizität · Cyclopentadienide · Heterocyclen · Siliciumverbindungen · Silolderivate

- [1] J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 215; E. Colomer, R. J. P. Corriu, M. Lheureux, *ibid.* **1990**, *90*, 265; H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 295.
- [2] J.-H. Hong, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5883.
- [3] M. S. Gordon, P. Boudjouk, F. Anwari, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4972; J. R. Danewood, Jr., *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5028.
- [4] a) P. von R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 337; b) B. Goldfuss, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 1553.
- [5] W. P. Freeman, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8428.
- [6] a) W.-C. Joo, J.-H. Hong, S.-B. Choi, H.-E. Son, C. H. Kim, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, 27; b) J.-H. Hong, P. Boudjouk, S. Castellino, *Organometallics* **1994**, *13*, 3387; c) U. Bankwitz, H. Sohn, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, C7; d) R. West, H. Sohn, U. Bankwitz, J. Calabrese, Y. Apeloig, T. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11608.
- [7] B. Goldfuss, P. von R. Schleyer, F. Hempel, *Organometallics*, eingereicht.
- [8] P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2310.
- [9] Kristallstrukturdaten für **5**: $C_{32}H_{60}K_2SiO_{12}$, monoklin, $P2_{1/n}$, $a = 10.599(2)$, $b = 22.534(4)$, $c = 16.897(3)$ Å, $β = 92.26(2)^\circ$, $V = 4032(1)$ Å³, $Z = 4$; $μ(Mo_K) = 3.18$ cm⁻¹, $T = 243$ K. Von 5196 Reflexen (max. $θ = 42^\circ$), waren 4325 unabhängig und wurden mit 424 Variablen gegen R^2 verfeinert. $R(F) = 0.0764$ [$I > 2σ(I)$], $R(wR2) = 0.2741$ (für alle Werte). SHEXLXTL (Version 5.2) wurde für die Berechnungen eingesetzt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallography

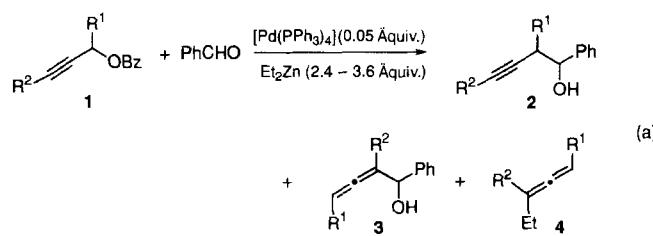
phic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (UK), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [10] L. Pákányi, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 9.
- [11] P. Jutzi, W. Leffers, B. Hampel, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 583.
- [12] J. Lorberth, S.-H. Shin, S. Wocadio, W. Massa, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 735.
- [13] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd. Ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**, S. 224.
- [14] G. Becker, H.-M. Hartmann, O. Mundt, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *572*, 75.
- [15] W. P. Freeman, T. D. Tilley, F. P. Arnold, A. L. Rheingold, P. K. Gantzel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1887.

Propargylierung von Carbonylverbindungen durch Umpolung von Propargylpalladiumkomplexen mit Diethylzink

Yoshinao Tamaru*, Sachio Goto, Akihiro Tanaka, Masamichi Shimizu und Masanari Kimura

π -Allylpalladiumkomplexe sind eine vielseitige Synthesezwischenstufe, die nicht nur als allylisches Elektrophil gegenüber harten und weichen Kohlenstoff-Nucleophilen^[1], sondern auch als allylisches Nucleophil gegenüber Carbonylverbindungen fungieren können^[2]. Dagegen ist die Verwendung von Propargylpalladiumkomplexen ziemlich begrenzt: Ihre Umsetzung mit harten Kohlenstoff-Nucleophilen (z.B. Alkyl-, Aryl-, Ethinylmagnesium- und -zinkverbindungen) ergibt im allgemeinen Allene^[3]. Hingegen wurde die Reaktion mit weichen Kohlenstoff-Nucleophilen bis jetzt nicht vollständig aufgeklärt^[4]. Ferner sind unseres Wissens keine Veröffentlichungen erschienen, die beschreiben, daß sich Propargylpalladiumkomplexe als Nucleophile gegenüber Carbonylverbindungen verhalten. Wir berichten nun über die ersten Belege dafür, daß Propargylpalladiumkomplexe eine nucleophile Addition an Carbonylverbindungen eingehen; dabei entstehen selektiv die Homopropargylalkohole **2** [Gl. (a)].



Die Propargylierung von Carbonylverbindungen verlief glatt bei Raumtemperatur, wenn man eine Lösung aus einem Propargylbenzoat **1** (1.2 mmol), einer Carbonylkomponente (1.0 mmol), Diethylzink (2.4–3.6 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium (0.05 mmol) in THF unter Stickstoff rührte. Die Ergebnisse der Reaktionen mit Benzaldehyd sind in Tabelle 1 zusammengefaßt^[5, 6].

Die Stammverbindung **1a** (Eintrag 1), die in Position 1 substituierten Verbindungen **1b–d** (Einträge 2–7) und das 1,3-disubstituierte Propargylbenzoat **1h** (Eintrag 11) reagierten mit

[*] Prof. Dr. Y. Tamaru, S. Goto, A. Tanaka, M. Shimizu, Dr. M. Kimura

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

Nagasaki University, 1-14 Bunkyo, Nagasaki 852 (Japan)

Telefax: Int. + 958/47-9008

E-mail: + tamaru@net.nagasaki-u.ac.jp

Tabelle 1. Palladium-katalysierte Propargylierungen von Benzaldehyd gemäß Gleichung (a).

Eintrag	1	mmol Et ₂ Zn	t [h] [a]	Produkte (Ausbeute [%]) [b]
1		3.6	7	 2a (57) 4c (20)
2 [d]		3.6, [3.6]	3, [1]	 2b (70) [c], [90] 4c (20)
3		3.6	1.5	 2b (55) [c]
4		3.6	7	 2b (72) [c]
5		3.6	0.2	 2b (88) [c]
6		3.6	1	 2c (79) [c] 4c (20)
7		3.6	2.5	 2d (71)
8		2.4	24	 2e (22) 3e (56)
9		2.4	75	 2f (57) 3f (12)
10		2.4	96	 2g (80)
11		2.4	30	 2h (60) [c]

[a] Sonstige Reaktionsbedingungen: **1** (1.2 mmol), Benzaldehyd (1.0 mmol) und [Pd(PPh₃)₄] (0.05 mmol) in THF (5 mL) bei Raumtemperatur unter N₂. [b] Ausbeuten an spektroskopisch einheitlichen Produkten bezogen auf den eingesetzten Benzaldehyd. [c] Gemisch der *syn*- und *anti*-Isomere im Verhältnis ca. 1:1. [d] In eckigen Klammern stehen die Bedingungen und Ausbeuten für eine in Benzol/THF (5 mL + 1.6 mL) durchgeführte Umsetzung.

Benzaldehyd selektiv zu den Homopropargylalkoholen **2**, während die 3-substituierten Propargylbenzoate **1e–g** (Einträge 8–10) die Allenylalkohole **3** und die Homopropargylalkohole **2** lieferten. Das **3/2**-Verhältnis hängt deutlich von der Natur des Substituenten R² ab und liegt zwischen 72/28 für **3e/2e** (R² = Me, Eintrag 8) und 0/100 für **3g/2g** (R² = SiMe₃, Eintrag 10).

Überraschenderweise wurden die Kreuzkupplungsprodukte, die Ethylallene **4**, überhaupt nicht oder nur als Nebenprodukt (Eintrag 6) erhalten. Die hier vorgestellte Propargylierung zeigt nur eine geringe Stereoselektivität: **2b**, **2c** und **2h** entstanden als Gemische der *syn*- und *anti*-Isomere im Verhältnis ca. 1:1.

Alle Reaktionen wurden unter den in Fußnote [a] von Tabelle 1 angegebenen und noch nicht optimierten Bedingungen durchgeführt. Die Ausbeuten können vielleicht durch Modifizierung der Reaktionsbedingungen noch gesteigert werden (70% in reinem THF gegenüber 90% in einem Lösungsmittel-