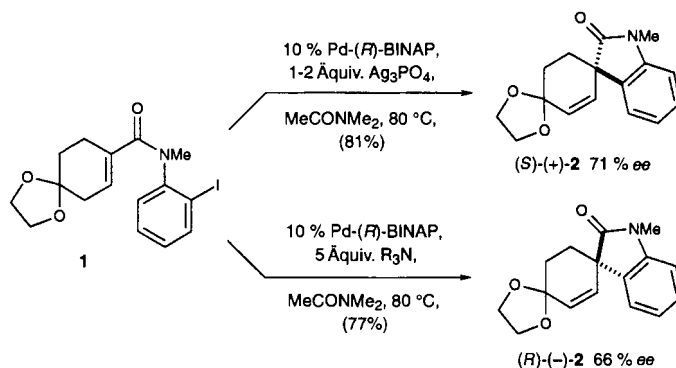


- [1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
 [2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. T. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
 [3] A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 147.
 [4] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, 368, 321.
 [5] K. M. Reddy, I. Moudrakovski, A. Sayari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1059.
 [6] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* **1995**, 378, 159.
 [7] C.-G. Wu, T. Bein, *Science* **1994**, 264, 1757.
 [8] Ö. Dag, A. Kuperman, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 72.
 [9] C.-Y. Chen, H.-Y. Li, S. L. Burkett, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, 2, 27.
 [10] Q. Hou, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176.
 [11] Q. Hou, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317.
 [12] J. S. Beck, J. C. Vartuli, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, 1, 76.
 [13] P. Behrens, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 515.
 [14] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, 368, 321.
 [15] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, 267, 865.
 [16] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1996**, 271, 1267.
 [17] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, 269, 1242.
 [18] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, 378, 366.
 [19] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 426.
 [20] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 874.
 [21] S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1102.
 [22] D. Khushalani, A. Kuperman, G. A. Ozin, K. Tanaka, J. Garces, M. M. Olken, N. Coombs, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 842.
 [23] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1147.
 [24] C. J. Brinker, *J. Non Cryst. Solids* **1988**, 100, 31.
 [25] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, 2. Aufl., Academic Press, London, **1983**.
 [26] G. Horvath, K. J. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, 16, 470.

Gegenwart von Silber- und Thalliumsalzen und enantiomerenreinen, chiralen Bis(phosphan)palladium-Katalysatoren durchgeführt.^[2, 4] Im Gegensatz zum damals vorherrschenden Dogma^[5] entdeckten wir 1992, daß ein Halogenid-Abfangreagens nicht unbedingt nötig ist, um gute Enantioselektionen in Bis-(phosphan)palladium-katalysierten asymmetrischen Heck-Insertionen von Halogenidsubstraten zu erhalten.^[6] Wir konnten zeigen, daß die Enantioselektion bei Heck-Cyclisierungen des Aryliodids **1** zu **2** davon abhängt, ob die Reaktion in Gegenwart oder in Abwesenheit von Silbersalzen durchgeführt wurde^[6] und daß mit einigen Substraten der letztgenannte Prozeß sogar mit höheren Enantioselektivitäten abläuft.^[3b]



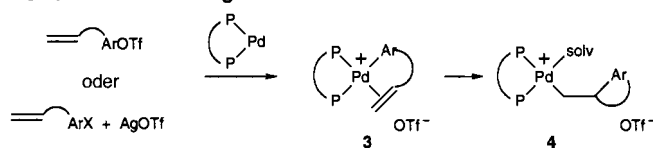
Es ist allgemein anerkannt, daß der Insertionsschritt in Bis-(phosphan)palladium-katalysierten asymmetrischen Heck-Reaktionen von Triflaten und Halogeniden in Gegenwart von Silber- und Thalliumsalzen unter Beteiligung kationischer Pd^{II}-Intermediate abläuft (Schema 1, **3** → **4**).^[7] Der Reaktionsweg ähnlicher Heck-Insertionen von Halogenidsubstraten in Abwesenheit von Halogenid-Abfangreagentien ist weniger klar. In Schema 1 sind drei mögliche Insertionsschritte dieses „neu-

Asymmetrische Heck-Reaktionen über neutrale Intermediate: Verstärkung der Enantioselektion durch Halogenid-Additive und Einblicke in den Mechanismus**

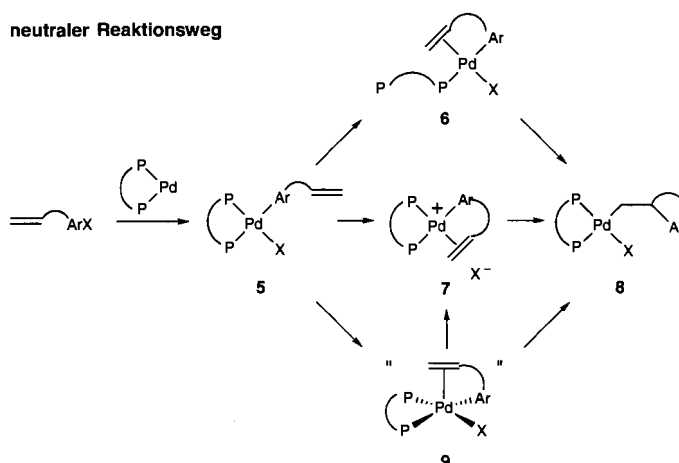
Larry E. Overman* und Daniel J. Poon

Seit erstmals über katalytische asymmetrische Heck-Reaktionen berichtet wurde,^[1] haben sich diese als extrem wirkungsvoll bei der stereochemisch kontrollierten Bildung von C-C-Bindungen erwiesen.^[2] Intramolekulare asymmetrische Heck-Reaktionen haben besondere Aufmerksamkeit erfahren und dienen als Schlüsselreaktionen vieler asymmetrischer Totalsynthesen von Naturstoffen.^[3] Die meisten asymmetrischen Heck-Reaktionen wurden unter Verwendung von Triflaten oder Halogeniden in

kationischer Reaktionsweg



neutraler Reaktionsweg



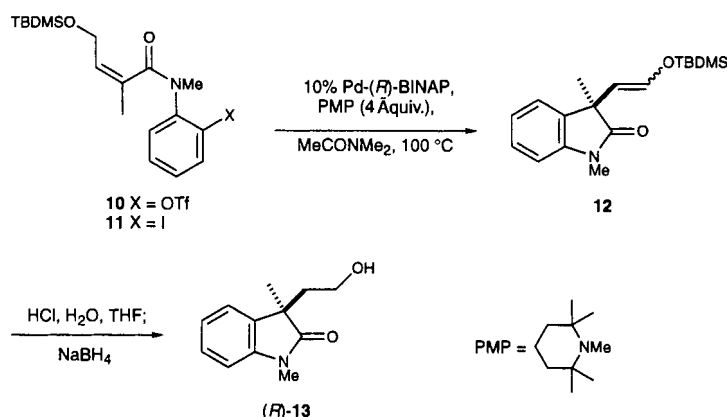
Schema 1. Kationischer und neutraler Reaktionsweg von intramolekularen Heck-Reaktionen.

[*] Prof. L. E. Overman, D. J. Poon
 Department of Chemistry
 University of California, Irvine
 516 Physical Sciences 1, Irvine, CA 92697-2025 (USA)
 Telefax: Int. +714/824-3866

[**] Diese Arbeit wurde durch die National Institutes of Health (NIH, NIGMS-Förderung GM-30859) und die National Science Foundation (NSF, CHE-9412266) unterstützt. NMR- und Massenspektren wurden an Spektrometern aufgenommen, die teilweise durch die NSF und die NIH finanziert werden. Wir danken Prof. M. A. Calter und Dr. T. K. Hollis für hilfreiche Diskussionen und S. Pitram für Unterstützung bei der Herstellung von **16**.

tralen Reaktionswegs“ illustriert: Insertion in einem vierfach koordinierten Intermediat, das durch Dissoziation des Phosphans erzeugt wurde ($5 \rightarrow 6 \rightarrow 8$),^[5, 6, 8] Insertion in einem vierfach koordinierten Intermediat, das durch Dissoziation des Halogenids erzeugt wurde ($5 \rightarrow 7 \rightarrow 8$),^[9] oder Insertion in einem fünffach koordinierten Intermediat ($5 \rightarrow 9 \rightarrow 8$).^[6, 10–12] Wir berichten hier, daß a) Halogenid-Additive die Enantioselektion in Heck-Cyclisierungen von Triflats durch Umleiten der Insertion zum neutralen Reaktionsweg erhöhen können und b) der neutrale Reaktionsweg nicht über eine Dissoziation des Phosphans verläuft.

Wir untersuchten asymmetrische Heck-Cyclisierungen des (*Z*)-Butenylidtriflats **10** und des Iodids **11** mit Pd-(*R*)-BINAP (in situ aus 5% [Pd₂(dba)₃] · CHCl₃ und 12% (*R*)-BINAP hergestellt) zum (*R*)-Oxindol **12** (Schema 2).^[13] Die Enantiomerenreinheit wurde HPL-chromatographisch nach Umsetzen von **12** zum Oxindolalkohol **13** bestimmt.^[14] Wie wir bereits früher



Schema 2. BINAP = 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl, dba = Dibenzylidenacetone.

berichtet haben,^[13b] ist die Enantioselektion der Cyclisierung des Iodids **11** höher, wenn kein Silbersalz zugegen ist (vgl. Nr. 9, 13 in Tabelle 1). Eine niedrige, aber gleiche Enantioselektivität (43% *ee*) wird bei der Cyclisierung des Triflats **10** und des Iodids **11** in Gegenwart von AgOTf erhalten (Tabelle 1, Nr. 1, 13), was damit in Einklang ist, daß beide Cyclisierungen einen gemein-

samen, konfigurationsbestimmenden Schritt haben. Überraschend war der positive Effekt von Halogeniden auf intramolekulare Heck-Insertionen des Triflats **10**. Cyclisierte man **10** in Gegenwart eines Äquivalents Tetrabutylammoniumiodid, -bromid oder -chlorid, konnte **13** mit Enantiomerenüberschüssen zwischen 90 und 93% erhalten werden – innerhalb des experimentellen Fehlers der gleiche *ee*-Wert wie bei der Cyclisierung des Iodids **11** (Tabelle 1, Nr. 2–4, 9). Fast gleiche Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Cyclisierung von **10** in Gegenwart eines Äquivalents der Hydrohalogenide von 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin (PMP) durchgeführt wurde (Tabelle 1, Nr. 6–8). Die Halogenidionen und nicht ein allgemeiner Salzeffekt verursachen die erhöhten *ee*-Werte, wie der vernachlässigbare Einfluß von Tetrabutylammoniumtriflat deutlich macht (Tabelle 1, Nr. 5). Es überraschte nicht, daß Halogenidsalze wenig Einfluß auf die Cyclisierungen des Iodids **11** hatten (Tabelle 1, Nr. 10–12). Die in Tabelle 1 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen, daß Halogenidionen die Cyclisierung der Triflatsubstrate in Richtung des neutralen Reaktionswegs umlenken können,^[15] was im Fall eines (*Z*)-Butenylids zu einer viel höheren asymmetrischen Induktion führt.

Um die mögliche Phosphandissoziation des neutralen Reaktionswegs der Heck-Reaktion zu untersuchen, führten wir die Cyclisierung des Iodids **11** in Gegenwart der Monophosphan-(*R*)-BINAP-Analoga **14**–**16** durch. Die Liganden **14** und **15** wurden nach Hayashi et al. hergestellt,^[16] während das Monophosphan **16**, das ein Modell für monokordinierendes BINAP ist, aus dem (*R*)-Ester **17** synthetisiert wurde.^[17, 18] Cyclisierung-

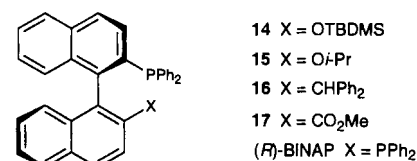


Tabelle 1. Asymmetrische Cyclisierungen von **10** und **11** [a].

Nr.	Verb.	Additiv (Äquiv.)	Oxindole (<i>R</i>)- 13 Ausb. [%] [b]	<i>ee</i> [%] [c]
1	10	–	72 [d]	43(5)
2	10	<i>n</i> Bu ₄ NI(1)	62	90(3)
3	10	<i>n</i> Bu ₄ NBr(1)	59	93(2)
4	10	<i>n</i> Bu ₄ NCl(1)	52	93(2)
5	10	<i>n</i> Bu ₄ NOTf(1)	70 [d]	42(1)
6	10	PMP · HI(1)	40 [e]	91(3)
7	10	PMP · HBr(1)	62	92(1)
8	10	PMP · HCl(1)	60	88(2)
9	11	–	76	91(10)
10	11	PMP · HI(1)	62	91(3)
11	11	PMP · HBr(1)	45	95(1)
12	11	PMP · HCl(1)	75 [d]	94(3)
13	11	AgOTf(6)	– [f]	43(2)

[a] Bedingungen sind in Schema 2 und Lit. [13] angegeben; [Substrat] = 0.10 M. Alle Reaktionen verliefen vollständig, wenn nicht anders vermerkt. [b] Gesamtausbeute über drei Stufen. [c] HPLC-analytisch; die Zahl der Experimente ist in Klammern angegeben; der mittlere *ee*-Wert ist aufgeführt. [d] Gesamtausbeute an Oxindolaldehyd. [e] **10** konnte in 34% Ausbeute zurückgewonnen werden. [f] Nicht bestimmt.

gen von **11** in Gegenwart von 5% [Pd₂(dba)₃] · CHCl₃ und 11% der Monophosphane **14**, **15** oder **16** (4 Äquiv. PMP, 0.1 M in MeCONMe₂, 100 °C) führten zum (*S*)-Oxindolalkohol **13** mit niedrigen *ee*-Werten (**14** 27% *ee*, **15** 23% *ee*, **16** 19% *ee*). Zwei Beobachtungen sprechen dafür, daß unter diesen Bedingungen der aktive Katalysator eine (Phosphan)palladium-Spezies ist: 1) Heck-Cyclisierungen von **11** in Gegenwart der Liganden **14**–**16** laufen bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten ab; in starkem Gegensatz dazu dauern Cyclisierungen von **11** mit [Pd₂(dba)₃] · CHCl₃ unter sonst gleichen Bedingungen bei 55 °C 60 bis 80 min, während Cyclisierungen mit (*R*)-BINAP bei 100 °C 20 bis 60 min bis zum vollständigen Umsatz benötigen. 2) Nahezu gleiche Ergebnisse erhält man, wenn das Verhältnis von Monophosphan **14** zu Palladium auf 1.6:1 (21% *ee*), 2.1:1 (21% *ee*) sowie 2.9:1 (24% *ee*) gesteigert wird. Die Beobachtung, daß die Cyclisierung des Iodids **11** in Gegenwart von Pd-(*R*)-**16** mit niedriger Enantioselektion zum entgegengesetzten Oxindol-Enantiomer verläuft als mit Pd-(*R*)-BINAP, kann als klarer Beweis dafür angesehen werden, daß beide BINAP-Phosphane im enantioselektiven Schritt der Reaktion an das Palladiumzentrum koordiniert sind, so daß die in Schema 1 gezeigte Sequenz $5 \rightarrow 6 \rightarrow 8$ ausgeschlossen werden kann.

Was läßt sich nun über den Mechanismus des neutralen Reaktionswegs sagen? Sicherlich kann die Insertion über ein fünffach koordiniertes Intermediat nicht ausgeschlossen werden. Sowohl die von Thorn und Hoffmann^[12] durchgeführten Berechnungen als auch die Kinetikuntersuchungen von Samsel und Norton^[19] weisen allerdings darauf hin, daß bei Insertionen über

fünffach koordinierte Intermediate viel höhere Energiebarrieren überwunden werden müssen als bei Insertionen über vierfach koordinierte, quadratisch-planare Komplexe. Daher favorisieren wir den Schritt 7 → 8 als Insertionsschritt des neutralen Reaktionswegs. Um mit unseren Beobachtungen aber konsistent sein zu können, muß der Einfluß eines chiralen Bis(phosphan)-Liganden auf die Bildung von 7 oder die Insertion in 7 deutlich verschieden vom Einfluß beim nahezu identischen Intermediat 3 des kationischen Reaktionswegs sein. Da Jutand und Mosleh mit Leitfähigkeitsuntersuchungen zeigen konnten, daß *trans*-[ArPd(PPh₃)₂OTf] in *N,N*-Dimethylformamid vollständig dissoziiert ist,^[15a] reicht die unterschiedliche Natur der Gegenionen in 3 und 7 nicht aus, um die ungleichartige asymmetrische Induktion in kationischen und neutralen asymmetrischen Heck-Reaktionen zu erklären.^[6, 20] Wir schlagen eine alternative Erklärung vor, nach der der enantioselektive Schritt des neutralen Reaktionswegs während der Bildung des kationischen vierfach koordinierten Intermediats 7 durch assoziatives Ersetzen von X (5 → 9 → 7) auftritt.^[21–24] Entscheidend ist, daß dieser Schritt von einem chiralen Bis(phosphan)-Liganden ganz anders beeinflußt wird als ein enantioselektiver Schritt unter Beteiligung einer Koordination des Alkens in der Ebene (z.B. dissoziative Alkenkoordination zur Generierung von 3 aus einer Triflatvorstufe oder der Umwandlung 3 → 4).

Wir konnten zum ersten Mal folgendes zeigen: a) Die Enantioselektion in asymmetrischen Heck-Insertionen von Triflaten kann drastisch durch die Zugabe von Halogenidsalzen gesteigert werden.^[25] b) Sowohl das chirale Bisphosphan als auch das Halogenid können im enantioselektiven Schritt asymmetrischer Heck-Reaktionen, in denen hohe asymmetrische Induktionen erreicht werden, an das Palladiumzentrum koordiniert sein. Um die Anwendungsbreite dieser Beobachtungen auszuloten, werden weitere Untersuchungen nötig sein, besonders im Hinblick auf Variationen von Substrat und Solvens. Die Feststellung, daß unter manchen Reaktionsbedingungen im enantioselektiven Schritt asymmetrischer Heck-Reaktionen ein fünffach koordiniertes Intermediat beteiligt ist, eröffnet neue Perspektiven für das Design asymmetrischer Liganden für diese und ähnliche Reaktionen.

Eingegangen am 29. Oktober 1996 [Z 9700]

Stichworte: Asymmetrische Katalyse · Asymmetrische Synthesen · Heck-Reaktionen · Palladium

- [1] a) Y. Sato, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4738; b) N. E. Carpenter, D. J. Kucera, L. E. Overman, *ibid.* **1989**, *54*, 5846.
- [2] Eine komplette Literaturübersicht siehe: T. Ohshima, K. Kagechika, M. Adachi, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7108.
- [3] a) K. Kagechika, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4093; b) A. Ashimori, T. Matsuura, L. E. Overman, D. J. Poon, *ibid.* **1993**, *58*, 6949; c) A. Kojima, T. Takemoto, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *ibid.* **1996**, *61*, 4876; d) T. Takemoto, M. Sodeoka, H. Sasai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8477; e) K. Ohrai, K. Kondo, M. Sodeoka, M. Shibasaki, *ibid.* **1994**, *116*, 11737; f) Lit. [2].
- [4] Eine bemerkenswerte Ausnahme siehe: O. Loiseleur, P. Meier, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 200.
- [5] a) F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1417; b) M. Shibasaki, Y. Sato, K. Kagechika, *J. Synth. Org. Chem. Japan* **1992**, *50*, 826.
- [6] A. Ashimori, L. E. Overman, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4571.
- [7] a) Jüngst erschienene Kurzübersicht: T. Jeffery, *Adv. Met.-Org. Chem.* **1996**, *5*, 249–252; b) prägnante Untersuchungen neuerer Zeit: J. M. Brown, J. J. Pérez-Torrente, N. W. Alcock, H. J. Clase, *Organometallics* **1995**, *14*, 207; J. M. Brown, K. K. M. Hii, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 657.
- [8] a) W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2; b) J. S. Brumbaugh, R. R. Whittle, M. Parvez, A. Sen, *Organometallics* **1990**, *9*, 1735.
- [9] a) W. Cabri, I. Candiani, A. Bedeschi, S. Penco, R. Santi, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1481; b) M. Portnoy, Y. Ben-David, I. Rouso, D. Milstein, *Organometallics* **1994**, *13*, 3465.
- [10] a) C. Amatore, A. Jutand, A. Suarez, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9531; b) W. Cabri, I. Candiani, A. Bedeschi, R. Santi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7421.

- [11] Die anderen fünffach koordinierten Intermediate, die in den Insertionsprozeß eingreifen würden, sind in Schema 1 nicht gezeigt [12].
- [12] D. L. Thorn, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2079.
- [13] Repräsentative Arbeitsvorschriften für die Heck-Cyclisierungen in Tabelle 1: Ein mit Base gewaschener und sorgfältig getrockneter 10 mL-Schlenk-Kolben wurde mit [Pd₂(dba)₃] · CHCl₃ (8.1 mg, 0.008 mmol) und (*R*)-BINAP (11.2 mg, 0.018 mmol) gefüllt und mit Argon gespült. Trockenes *N,N*-Dimethylacetamid (DMAC, 0.8 mL) wurde zugegeben, und die resultierende violett-braune Lösung wurde 2 h gerührt, wobei eine leuchtend orange Lösung entstand. Eine Lösung des Triflats **10** (75 mg, 0.16 mmol), PMP (120 µL, 0.66 mmol), *n*Bu₄NCl · H₂O (53 mg, 0.18 mmol) und trockenes DMAC (0.8 mL) wurden zugegeben; die Suspension wurde gerührt, bis sie homogen war (ca. 15 min). Die resultierende rot-orange Lösung wurde entgast (drei Cycles, bei denen die Lösung hintereinander eingefroren, der Kolben evakuiert und die Lösung dann aufgetaut wurde) und dann 23 h auf 100 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wurde die Reaktionslösung mit gesättigter wäßriger NaHCO₃-Lösung und EtOAc ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und konzentriert. Der resultierende dunkelbraune Rückstand wurde teilweise durch Chromatographie an Silicagel gereinigt (4:1 Hexan-Isomere:EtOAc), wobei eine 20:1-Mischung der (*E*)- und (*Z*)-Enoxysilane **12** (mit etwas dba verunreinigt) als gelbes Öl erhalten wurde. Die Mischung wurde bei 23 °C mit einer 1:1-Lösung aus THF und 3 N HCl hydrolysiert und das erhaltene Rohprodukt an Silicagel gereinigt (4:1 → 2:1 Hexan-Isomere:EtOAc), so daß 21 mg (65%) des entsprechenden Aldehyds erhalten wurden. Dieses Intermediat wurde mit NaBH₄ und EtOH bei 23 °C reduziert, wobei 17 mg (52% Gesamtausbeute über drei Stufen) (*R*)-**13** [**3b**] als farbloses Öl erhalten wurden; 93% ee, Chiralcel-AS-Säule, 9:1 Hexan:2-Propanol, 1.0 mL min⁻¹.
- [14] Es wurde eine Diacel-Chiralpak-AS- oder -OB-H-Säule verwendet; die Fehlerbreite der bestimmten ee-Werte beträgt ± 2%.
- [15] Die Bildung von *trans*-[ArPdX(PPh₃)₂] durch Reaktion der Aryltriflate mit Palladiumkatalysatoren in Gegenwart zugesetzten Chlorids ist bekannt; es wurde auch gezeigt, daß sie ohne Bildung eines kationischen Triflat-Intermediats über eine oxidative Addition von ArOTf an [PdCl(PPh₃)₂]⁺ verläuft: a) A. Jutand, A. Mosleh, *Organometallics* **1995**, *14*, 1810; b) Lit. [10a].
- [16] Y. Uozumi, A. Tanahashi, S. Y. Lee, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1945.
- [17] Y. Uozumi, N. Suzuki, A. Ogiwara, T. Hayashi, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4293.
- [18] Durch sukzessives Umsetzen von **17** mit PhLi im Überschuß, BH₃ (zum Schutz der PPh₂-Gruppe), CF₃CO₂H und NaBH₄.
- [19] E. G. Samsel, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5505.
- [20] *N,N*-Dimethylacetamid und *N,N*-Dimethylformamid weisen nahezu gleiche Lösungsmiteileigenschaften auf: R. Carlson, T. Lundstedt, C. Albano, *Acta Chem. Scand.* **1985**, *39*, 79.
- [21] Eine Ligandensubstitution würde eine mehrstufige Umlagerung des zunächst gebildeten quadratisch-pyramidalen Komplexes **9** zu einem quadratisch-pyramidalen Isomer involvieren, in dem sich der Ligand X in apicaler Position befindet; dieses Isomer wäre die direkte Vorstufe zu **7** [22]. Der Übersichtlichkeit halber sind diese Intermediate in Schema 1 nicht gezeigt.
- [22] Substitutionsreaktionen an quadratisch-planaren 16e-Komplexen verlaufen typischerweise assoziativ: R. J. Cross, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *34*, 219.
- [23] Palladium(II)-Halogenidkomplexe der allgemeinen Form [RPdCl(N-N')(η²-Alken)] sind gut bekannt und kristallographisch charakterisiert worden: V. G. Albano, C. Castellari, M. E. Cucciolito, A. Panuzi, A. Vitalgiano, *Organometallics* **1990**, *9*, 1269.
- [24] Bei diesem Schritt könnte es sich entweder um die Bildung des fünffach koordinierten Intermediats aus **5** oder um die Entwicklung einer fünffach koordinierten Vorstufe von **7** handeln. Der erste irreversible seitendifferenzierende Schritt würde die asymmetrische Induktion definieren, siehe: C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 425.
- [25] Es gibt vereinzelte Berichte über Einflüsse von Halogenid-Additiven bei Heck-Reaktionen von Triflaten: a) modifizierte Regioselektion: C. M. Andersson, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2112; b) modifizierte Ausbeute: W. Cabri, I. Candiani, S. DeBernardinis, F. Francalanci, S. Penco, R. Santi, *ibid.* **1991**, *56*, 5796; c) verringerte Enantioselektion: C. Sonesson, M. Larhed, C. Nyqvist, A. Hallberg, *ibid.* **1996**, *61*, 4756 und Lit. [4]; d) Shibasaki et al. [2] berichteten, daß die Zugabe von Natriumhalogeniden zu einer asymmetrischen Heck-Cyclisierung/η³-Allylpalladium-Carbanionen-Abfangreaktion zu einem moderaten Anstieg der Enantioselektivität führte, was man einer Komplexbildung durch das Natriumenolat zuschrieb.