

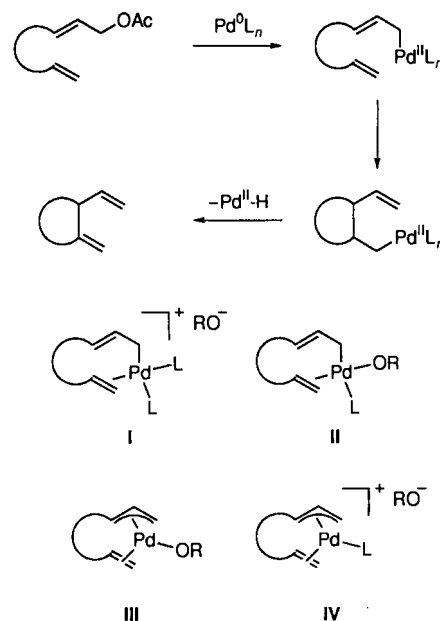
- [4] Übersichtsartikel: a) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524; b) P. Kalck, F. Monteil, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, 34, 219.
- [5] Y. Tokitoh, N. Yoshimura, T. Higashi, K. Hino, M. Murasawa (Kuraray Co.), EP 436 226, **1991** [*Chem. Abstr.* **1991**, 115, 158508z].
- [6] G. Mercier, P. Chabardes, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1509.
- [7] T. Prinz, W. Keim, B. Drieffen-Hölscher, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1708.
- [8] a) F. Monteil, P. Kalck, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 482, 45; b) L. Maat, G. Papadoginakis, R. A. Sheldon, *Chem. Comm.* **1994**, 2659.
- [9] a) H. Ding, B. E. Hanson, J. Bakos, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1645; b) D. J. Darensbourg, N. W. Stafford, F. Joo, J. H. Reibenspies, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 488, 99.
- [10] I. T. Horvath, F. Joo, Vortrag beim NATO Advanced Research Workshop *Aqueous Organometallic Chemistry and Catalysis*, Debrecen, Ungarn, 29. Aug.–1. Sept. **1994**.
- [11] J. Chatt, G. J. Leigh, R. M. Slade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2021.
- [12] a) Y. Amrani, D. Sinou, *J. Mol. Catal.* **1986**, 36, 319; b) Y. Yuan-Yong, Z. Huan-Pei, Y. Bo, J. Zi-Lin, *J. Nat. Gas Chem.* **1994**, 436; c) T. N. Mitchell, K. Heesche-Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 436, 43.
- [13] T. Okano, M. Iwahara, H. Konishi, J. Kiji, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 346, 267.
- [14] O. Neunhoeffer, L. Lamza, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2519.
- [15] a) R. Roy, F. D. Tropper, *Synth. Commun.* **1990**, 20, 2097; b) *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 817.
- [16] D. Dess, H. P. Kleine, D. V. Weinberg, R. J. Kaufmann, R. S. Sidhu, *Synthesis* **1981**, 883.
- [17] a) M. Haga, S. Tejima, *Carbohydr. Res.* **1974**, 34, 214; b) D. Horton, *Methods Carbohydr. Chem.* **1972**, 6, 282.
- [18] A. E. Sennear, W. Valient, J. Wirth, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 2001.
- [19] Die Beladungen in den einzelnen Phasen wurden über Kalibriergeraden UV-spektroskopisch ($\lambda = 259$ nm) ermittelt.

Kationische Zwischenstufen bei der intramolekularen Insertion von Alkenen in (η^3 -Allyl)palladium(II)-Komplexe**

Enrique Gómez-Bengoia, Juan Manuel Cuerva, Antonio M. Echavarren* und Gabriel Martorell

In memoriam Wolfgang Oppolzer

Die Palladium-katalysierte intramolekulare Carbocyclisierung von Allylacetaten mit Alkenen hat sich zu einer effektiven Methode zur Synthese fünf- und sechsgliedriger Ringe entwickelt.^[1, 2] Die meisten dieser Cyclisierungen laufen nur in polaren Lösungsmitteln wie HOAc in Gegenwart eines Palladium(0)-Katalysators mit PPh_3 als Ligand befriedigend ab ($T = 70$ – 100°C).^[1–3] Oppolzer et al. vermuteten, daß die Carbopalladiumierung über eine pericyclische Reaktion eines (η^1 -Allyl)palladium(II)-Komplexes (Palladium-en-Reaktion) ablaufen könnte (Schema 1).^[1, 2] Zwar liegt die Koordination am Metallzentrum bei den meisten Vorschlägen zum Mechanismus nicht fest, doch weist die Schlüsselzwischenstufe bei einem Überschuß an Ligand wahrscheinlich zwei Phosphan-Liganden auf (I); sie befindet sich im Gleichgewicht mit dem neutralen (η^1 -Allyl)palladium(II)-Komplex II ($R = \text{Ac}$). Alternativ könnte die In-



Schema 1. Palladium-en-Reaktion mit möglichen Zwischenstufen.

sertion über die (η^3 -Allyl)palladium(II)-Komplexe III oder IV ablaufen.^[4]

Für Cyclisierungen allylischer Substrate mit empfindlichen Gruppen wären mildere und/oder neutrale Reaktionsbedingungen wünschenswert. Auch bei höher substituierten allylischen Substraten sind die üblichen Reaktionsbedingungen^[5] nicht befriedigend. Daher führten wir die Cyclisierung unter stöchiometrischen Bedingungen durch. Mit geeigneten chiralen ein- oder zweizähligen Liganden sollte zudem eine asymmetrische Variante der Reaktion entwickelt werden können. Wie wir hier berichten, läuft die Reaktion über kationische Komplexe des Typs IV ab, in denen ein Phosphan-Ligand an das Palladiumatom koordiniert ist.

Die (η^3 -Allyl)palladium(II)-Komplexe wurden aus den entsprechenden Allyltrifluoracetaten hergestellt.^[6, 7] So wurde das Trifluoracetat 1 mit $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{dba}$ ($\text{dba} = \text{Dibenzylidenacetone}$)^[8] in THF/MeCN (3/1) bei 25°C zum Komplex 2 umgesetzt (quantitative Ausbeute; Schema 2). Die ^{13}C -NMR-Signale der η^3 -Allyl-Kohlenstoffatome von 2 treten bei $\delta = 93.3$, 80.6 und 75.0 auf, die für das Alken bei $\delta = 115.4$ und 107.2 . Letztere Werte sind in Einklang mit denen für ein η^2 -koordiniertes Olefin (Tabelle 1).^[9–11] Die Umsetzung von 2 mit NaOAc im Überschuß (Aceton, 25°C) führte zum Komplex 3, der beim Versuch der Isolierung unter reduktiver Eliminierung das allylische Acetat 4 ergab.^[7a, 12, 13] Die Trifluoracetato-Komplexe 5 und 6 wurden durch Umsetzung von 2 mit 1 Äquiv. 1,10-Phenanthrolin (phen) (Et_2O , 25°C , 10 min, 95%)^[14] bzw. 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan (dppe) (Et_2O , 25°C , 45 min, 73%) hergestellt. Die Komplexe 7 und 8 wurden durch Reaktion von 2 mit 2 Äquiv. bzw. 1 Äquiv. PPh_3 erhalten (für 7: CDCl_3 , 25°C , nahezu quantitativer Ausbeute). Gemäß NMR-Spektren waren die Alkeneinheiten in den Komplexen 5–8 nicht koordiniert.^[15]

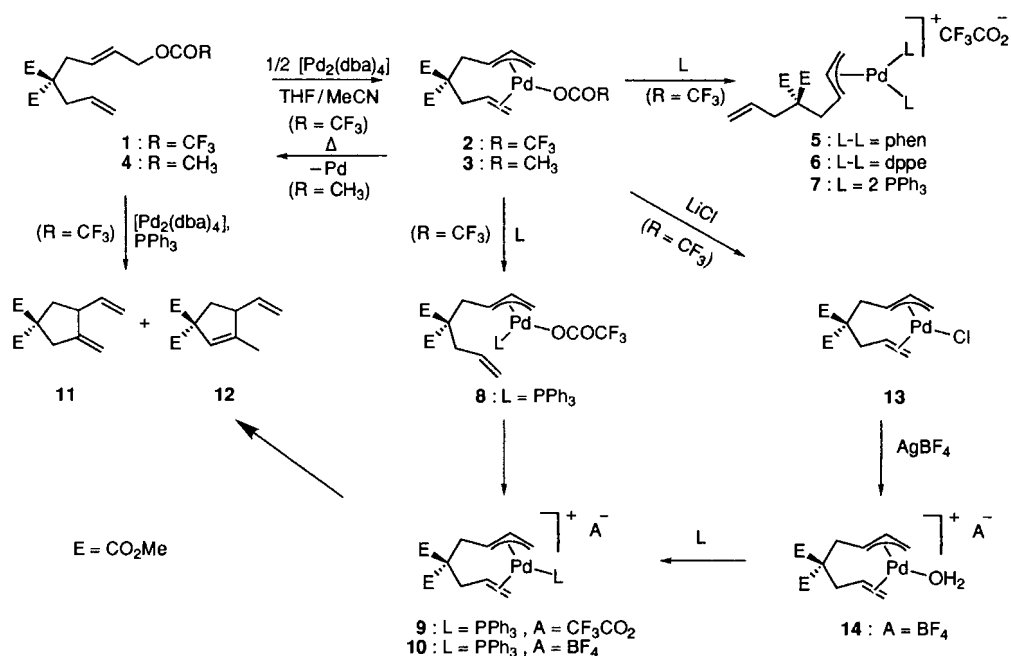
Der Trifluoracetato-Komplex 2 war sehr stabil und cyclisierte nicht beim Erhitzen in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ oder in CDCl_3 unter Rückfluß. Dagegen lieferte 3 beim Erhitzen auf 60 – 70°C in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ oder CDCl_3 4 und metallisches Palladium. Auch die Komplexe 5–7, wahrscheinlich Vorläuferverbindungen von Komplexen des Typs I, cyclisierten nicht unter den üblichen Bedingungen (0.2 – 0.02 M Lösungen).^[16]

Der Komplex 8, der bei 25°C in Lösung mehrere Tage stabil ist, cyclisierte beim Erhitzen unter Rückfluß in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ oder

[*] Prof. Dr. A. M. Echavarren, Dr. E. Gómez-Bengoia, J. M. Cuerva
Departamento de Química Orgánica, Universidad Autónoma de Madrid
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)
Telefax: Int. + 341/3973966
E-mail: anton.echavarren@uam.es

Dr. G. Martorell
Departament de Química, Universitat de les Illes Balears
E-07071 Palma de Mallorca (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde durch die DGICYT (Projekt PB94-0163) gefördert.
E. G. B. und J. M. C. danken Gobierno Vasco und der Comunidad Autónoma de Madrid für Stipendien.



Schema 2.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten der Komplexe 2, 8, 10, 13, und 14 [a].

2: 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) [b]: $\delta = 5.43$ (ddd, $J = 13.0, 10.6, 7.7$ Hz, 1H), 5.24 (dtd, $J = 14.5, 10.8, 2.4$ Hz, 1H), 4.97 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 4.82 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 4.46 (br. d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 4.03 (d, $J = 13.3$ Hz, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.78–3.60 (m, 1H), 3.19 (br. d, $J = 14.1$ Hz, 1H) 2.67 (dd, $J = 14.9, 2.9$ Hz, 1H), 1.70–1.40 (m, 1H), 1.43 (dd, $J = 8.8, 2.3$ Hz, 1H); ^{13}C (1H)-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 170.41, 169.64, 162.18$ (q, $^2J(C,F) = 34.4$ Hz), 116.08 (q, $^1J(C,P) = 291.4$ Hz), 115.36, 107.20, 93.34, 80.65, 74.97, 61.64, 53.39, 53.24, 35.30, 33.71; Elementaranalyse ber. für $C_{14}H_{17}F_3O_6Pd$: C 37.81, H 3.85; gef.: C 37.99, H 3.91.

8: 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) [c]: $\delta = 7.50$ –7.30 (m, 15H), 5.70–5.40 (m, 1H), 5.60–5.40 (m, 1H), 5.10–4.95 (m, 2H), 4.75–4.55 (m, 1H), 3.71 (s, 6H), 3.20–3.05 (m, 1H), 2.75–2.40 (m, 5H); ^{13}C (1H)-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 170.70, 133.63$ (d, $^2J(C,P) = 11.7$ Hz), 131.15 (d, $J(C,P) = 41.5$ Hz), 130.72, 128.74 (d, $^3J(C,P) = 10.0$ Hz), 118.23, 96.24 (d, $^2J(C,P) = 25$ Hz), 58.01, 52.51, 51.50, 37.85, 35.47 (für zwei C-Atome traten keine Signale auf).

10 [21]: 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) [d]: $\delta = 7.55$ –7.40 (m, 15H), 5.60–5.40 (m, 1H), 5.10–4.80 (m, 1H), 4.75–4.50 (m, 1H), 4.29 (br. d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 4.13 (br. t, $J = 8.6$ Hz, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.50–3.15 (m, 3H), 2.70–2.40 (m, 1H), 2.00–1.80 (m, 1H), 1.70–1.50 (m, 1H); ^{13}C (1H)-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 170.53, 169.67, 133.52$ (d, $^2J(C,P) = 11.2$ Hz), 131.30 (br. s), 130.36 (d, $^1J(C,P) = 45.0$ Hz), 129.19 (d, $^3J(C,P) = 10.0$ Hz), 117.61 (d, $^2J(C,P) = 4.7$ Hz), 105.65 (br. s), 95.56 (br. s), 82.09, 78.74, 63.94, 53.37, 53.20, 33.22; ^{31}P (1H)-NMR (121 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 22.3$.

13: 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 5.45$ –5.20 (m, 1H), 5.15–4.90 (m, 3H), 4.31 (br. d, $J = 15.5$ Hz, 1H), 3.92 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.80–3.75 (m, 1H), 3.20 (br. d, $J = 16.0$ Hz, 1H), 2.83 (dd, $J = 14.7, 3.0$ Hz, 1H), 1.60–1.35 (m, 2H); ^{13}C (1H)-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 170.05, 169.90, 114.07, 102.21, 92.28, 80.05, 77.18, 62.48, 53.31, 53.16, 34.91, 33.97$; Elementaranalyse ber. für $C_{12}H_{13}ClO_4Pd$: C 39.26, H 4.67; gef.: C 39.64, H 4.62.

14: 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) [e]: $\delta = 5.70$ –5.52 (m, 1H), 5.52–5.33 (m, 1H), 5.18 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 4.83 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H), 4.55 (d, $J = 16.5$ Hz, 1H), 4.51 (br. s, 2H, H_2O), 4.10 (d, $J = 13.3$ Hz, 1H), 3.91 (td, $J = 11.4, 2.5$ Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.09 (br. d, $J = 15.4$ Hz, 1H), 2.51 (dd, $J = 15.2, 2.7$ Hz, 1H), 1.80–1.5 (m, 1H), 1.54 (dd, $J = 14.8, 12.0$ Hz, 1H); ^{13}C (1H)-NMR (50 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 170.53, 169.68, 116.96, 111.69, 94.49, 84.45, 76.81, 60.92, 53.40, 35.27, 33.56$.

[a] Die NMR-Spektren wurden bei 25 °C aufgenommen. [b] Ermittelt über ein COSY($CDCl_3$, 25 °C)-Spektrum. [c] Ermittelt über COSY- und NOESY($CDCl_3$, 25 °C)-Spektrum. [d] Ermittelt über COSY- und HMQC(D_2O Aceton, 0 °C)-Spektrum. [e] Ermittelt über ein NOESY($CDCl_3$, 25 °C)-Spektrum.

$CDCl_3$ zu **11** und **12** (1:1) in nahezu quantitativer Ausbeute. Vermutlich wird die Alken-einheit in **8** durch den Trifluoracetat-Liganden unter Bildung von **9** ersetzt, der unter Insertion und Eliminierung des β -Wasserstoffatoms **11**^[11] und ein Palladiumhydrid liefert. Das stabilere endocyclische Alken **12** entsteht durch Reaktion des Palladiumhydrids mit **11** und anschließende Eliminierung. Erweiterung des Cone-Winkels des Phosphans^[17] hat einen nachteiligen Effekt auf die Cyclisierungsgeschwindigkeit. So führt die Zugabe von 1 Äquiv. eines sperrigen Liganden wie PCy_3 (Cy = Cyclohexyl) oder $P(o-MeC_6H_4)_3$ zu langsameren Cyclisierungen in $CDCl_3$.^[18] Schwächere Donor-Liganden wie $P(OMe)_3$, $P(OPh)_3$ oder $AsPh_3$ bewirken dagegen eine unvollständige

Umsetzung zu **11** und **12**. Die besten Ergebnisse für die Cyclisierung von **8** zu **11** (vermutlich über **10** als Zwischenstufe) wurden bei der Umsetzung (24 h) mit $NaBF_4$ bei 30 °C in CH_2Cl_2 erzielt (62 % Ausbeute; 82 % Umsatz gemäß 1H -NMR-Spektrum).^[19]

Die kationischen Zwischenstufen **9** und **10** konnten nicht (ausgehend von **8**) isoliert werden, weil die Cyclisierung mit einer ähnlichen Geschwindigkeit abläuft wie die Ligandensubstitution. Daher wurde **10** aus **13** (Tabelle 1) hergestellt, das leicht aus **2** mit LiCl in Aceton in quantitativer Ausbeute zugänglich ist (Schema 2). Beim Erhitzen in $CDCl_3$ neigte der Komplex **13**^[20] nicht zur Cyclisierung. Die Umsetzung von **13** mit $AgBF_4$ lieferte den kationischen Komplex **14**, in dem ein Molekül Wasser an das Metall koordiniert ist (Tabelle 1).^[21] Durch Zugabe von 1 Äquiv. PPh_3 zu **14** wurde **10** quantitativ erhalten, dessen Struktur NMR-spektroskopisch aufgeklärt wurde; eine 1H - ^{31}P -HOESY-Korrelation ergab, daß das Palladium η^3 -koordiniert ist (mit PPh_3 , der Alken- und der Allyleinheit als Liganden; Abb. 1).^[22] Im Unterschied zu **14**, das nicht cyclisierte, reagierte **10** (CH_2Cl_2 , 30 °C) glatt zu einem Gemisch aus fünfgliedrigen Carbocyclen.^[23]

Gemäß Schema 2 sollte **1** unter neutralen Bedingungen mit einem Palladium-Katalysator und nur 1 Äquiv. PPh_3 als Ligand cyclisieren. Tatsächlich wurde **1** in Gegenwart von 5 Mol-% $[Pd_2(dba)_3] \cdot dba$, 10 Mol-% PPh_3 oder PCy_3 in Toluol bei 100 °C in 24 h zu **11** umgesetzt (75–79 % Ausbeute, verunreinigt mit ca. 5 % **12**).^[24] Komplexe mit zweizähligen Liganden wie **5** und **6** erwiesen sich auch unter katalytischen Bedingungen als träge bezüglich Insertion.^[25]

Werden für die Cyclisierung unter katalytischen Bedingungen allylische Acetate als Ausgangsverbindungen eingesetzt, sind die oxidative Addition und die Bildung der kationischen Zwischenstufe **IV** unvorteilhafte Prozesse. Das saure Lösungsmittel fördert wahrscheinlich die Reaktion durch Protonierung des Acetat-Liganden, wobei die Bildung von Zwischenstufen des Typs **IV** begünstigt wird. Zwar schließt diese Studie eine Beteiligung von η^1 -Allylverbindungen als Zwischenstufen im Katalysezyklus nicht aus,^[26, 27] doch sind unsere Ergebnisse in Ein-

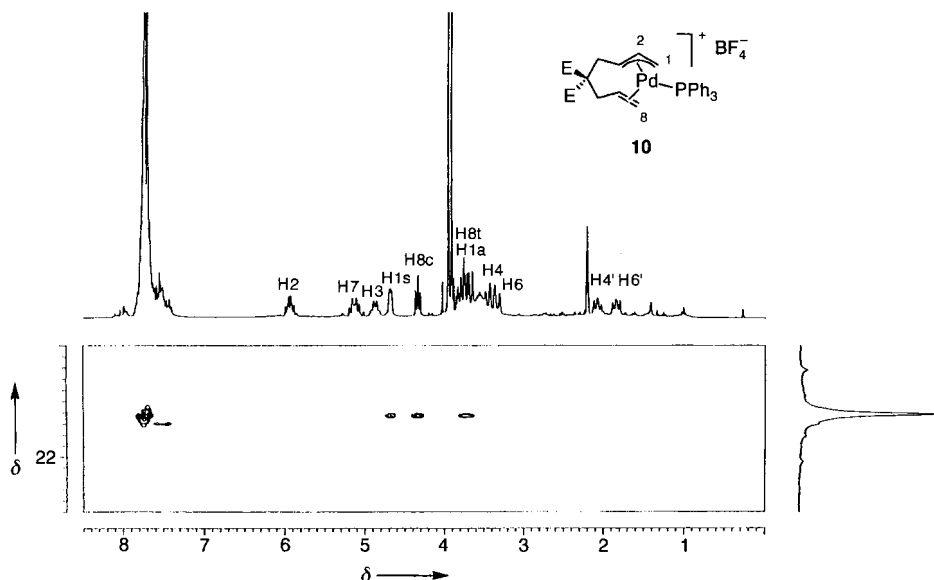


Abb. 1. Gemäß ^1H - ^{31}P -HOESY-Spektrum von **10** ($[\text{D}_6]$ Aceton, 0°C) liegt eine Korrelation zwischen dem Phosphorat und $\text{H}1\text{-syn}$, $\text{H}8\text{-cis}$, $\text{H}8\text{-trans}$ und $\text{H}1\text{-anti}$ vor. Zuordnungen basieren auf einem COSY-Spektrum.

klang mit einer direkten Insertion der η^3 -Allyleinheit in das Alken. Kürzlich durchgeführte Arbeiten von Keim et al. und Brookhart et al. ergaben, daß die Ethylen-Insertion bei kationischen (η^3 -Allyl)palladium-Komplexen reibungslos verläuft.^[28]

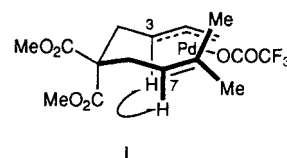
Die Cyclisierung von Substraten wie **1** kann somit unter neutralen Bedingungen stattfinden. Unsere Untersuchungen und die von Keim und Brookhart ergaben, daß kationische Komplexe, die Schlüsselzwischenstufen in Palladium-katalysierten Reaktionen von allylischen Substraten sind,^[29] auch bei der Insertion von Alkenen in (η^3 -Allyl)palladium-Komplexe eine Rolle spielen. Gegenwärtige Arbeiten haben die Entwicklung einer asymmetrischen Palladium-katalysierten Cyclisierung zum Ziel.

Eingegangen am 1. Oktober 1996 [Z9604]

Stichworte: Allylkomplexe · Cyclisierungen · Palladium

- [1] Übersichtsartikel: a) W. Oppolzer in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, Kap. 8.3; b) W. Oppolzer in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, Kap. 1.2.
- [2] Neuere Übersichtsartikel siehe: a) W. Oppolzer, J. Ruiz-Montes, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1266; b) N. C. Ihle, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 560; c) K. Hiroi, K. Hirasawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1994**, *42*, 786; d) T. Doi, A. Yanagisawa, S. Nakanishi, K. Yamamoto, T. Takahashi, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2602.
- [3] Die Cyclisierung findet nur in gewöhnlichen Lösungsmitteln und bei Substraten mit einer 4-Hydroxygruppe statt, die offensichtlich zum Metall koordiniert: E. Negishi, S. Iyer, C. J. Roussel, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 291.
- [4] Insertion von Alkenen in (η^3 -Allyl)palladium(II)-Komplexe: S. A. Godleski in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 601–602, 625.
- [5] Für ein Beispiel einer Cyclisierung eines Allylalkohols zu einem sechsgliedrigen Ring: E. Gómez-Bengoa, P. Noheda, A. M. Echavarren, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7097.
- [6] A. Vitagliano, B. Åkermark, S. Hansson, *Organometallics* **1991**, *10*, 2592.
- [7] Synthese von kationischen (η^3 -Allyl)palladium(II)-Komplexen aus Palladium-(o)-phosphan-Komplexen: T. Yamamoto, O. Saito, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5600.
- [8] T. Ukai, H. Kawazura, Y. Ishii, J. J. Bonnett, J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 253.
- [9] a) B. Åkermark, A. Vitagliano, *Organometallics* **1985**, *4*, 1275; b) R. Ciajolo, M. A. Jama, A. Tuzi, A. Vitagliano, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 233.
- [10] R. P. Hughes, T. Jack, J. Powell, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *63*, 451.

[11] Das Prenylderivat von **1** ergab den Komplex **i**, dessen ^{13}C -NMR-Spektrum Signale bei $\delta = 125.7$ und 115.7 für die Alken-Kohlenstoffatome und breite Signale bei $\delta = 92.4$, 78.2 und 73.5 für die der η^3 -Allylgruppe aufweist. Eine NOE-Korrelation (NOESY, 300 MHz, CDCl_3) trat zwischen H-3 (η^3 -Allyl) und H-7 (Alkenyl) auf.



- [12] W. Oppolzer, J.-M. Gaudin, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1477.
- [13] J.-E. Bäckvall, R. E. Nordberg, D. Wilhelm, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6892, zit. Lit.
- [14] M. P. T. Sjögren, S. Hansson, B. Åkermark, A. Vitagliano, *Organometallics* **1994**, *13*, 1963, zit. Lit.
- [15] Die Konfiguration von **8** konnte nicht ermittelt werden, da wegen schneller Ligand-Austauschprozesse breite Signale für den η^3 -Allyl-Liganden auftraten. Für neuere Veröffentlichungen hierzu siehe: a) A. Gogoll, J. Örnebro, H. Grennberg, J.-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3631; b) C. Breutel, P. S. Pregosin, R. Salzmänn, A. Togni, *ibid.* **1994**, *116*, 4067.
- [16] Allerdings wurde durch Erwärmen des Komplexes **7** bei stärkerer Verdünnung (2×10^{-3} M in Toluol, 90°C , 16 h) ein Gemisch aus **11** und **12** in mäßigen Ausbeuten erhalten.
- [17] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [18] In CDCl_3 trat nach 8 h bei 60°C eine Cyclisierung (vermutlich über die analog zu **10** gebauten kationischen Komplexe) zu **11** und **12** ein ($\text{L} = \text{PCy}_3$, $\text{P}(o\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$). Mit einem aus $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (5 Mol-%) und PCy_3 (10 Mol-%) hergestellten Katalysator wurde **11** in 79% Ausbeute aus dem Trifluoroacetat **1** gebildet (Toluol, 100°C). Unter ähnlichen Bedingungen, aber mit $\text{P}(o\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3$ als Ligand, wurde **11** in 52% Ausbeute erhalten (DME unter Rückfluß).
- [19] Umsetzung von **2** mit 1 Äquiv. PCy_3 und NaBF_4 (CH_2Cl_2 , 40°C) lieferte **11** in ähnlicher Ausbeute.
- [20] Die NMR-spektroskopischen Daten von **13** sind in Einklang mit der in Schema 2 dargestellten cyclischen Struktur (Tabelle 1). Ein kleinere, homologe Verbindung von **13** hat dagegen eine offene, halogenüberbrückte dimere Struktur: R. P. Hughes, T. Jack, J. Powell, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *63*, 451.
- [21] Die hohe Affinität von Wasser für Palladium in kationischen Komplexen wurde kürzlich nachgewiesen: a) J. M. Brown, K. K. Hii, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 657; b) P. J. Stang, D. H. Cao, G. T. Poulter, A. M. Arif, *Organometallics* **1995**, *14*, 1110; c) siehe Lit. [28 b].
- [22] a) Das ^1H - ^{31}P -HOESY-NMR-Spektrum [22 b] von **10** wurde im phasensensitiven Modus (States-TPPI-Methode) aufgenommen. Die Messung wurde bei 0°C mit einem Bruker-AMX-300-Spektrometer durchgeführt (Mischungszeit = 600 ms, Spektrale Weite = 12 für F_1 und 18 für F_2); b) W. Bauer, P. v. R. Schleyer, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 827; c) im ^{31}P -NMR-Spektrum trat für **10** zwischen 0 und -80°C keine Veränderung auf.
- [23] Abgesehen von **11** und **12** wurden drei weitere isomere Olefine erhalten (Gesamtausbeute 65%).
- [24] Durch Zugabe von PPh_3 im Überschuß wurde die Ausbeute nicht verbessert. Das beste Ergebnis wurde in 1,2-Dimethoxyethan unter Rückfluß erhalten (81%, **11/12** 9/1).
- [25] Wurde **4** in HOAc mit Katalysatoren aus $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{dba}$ und 1,4-Bis(diphenylphosphan)butan oder 1,1'-Bis(diphenylphosphan)ferrocen erhitzt, trat keine Cyclisierung ein, während mit 1,1-Bis(diphenylphosphano)methan, das möglicherweise als einzähniger Ligand agiert, ein Gemisch aus **11** und **12** erhalten wurde (1.2:1, 44% Ausbeute).
- [26] Für gut charakterisierte (η^3 -Allyl)palladium(II)-Komplexe wurde nachgewiesen, daß diese mit Alkenen [3+2]-Cycloaddukte statt Insertionsprodukte ergeben: H. Kurosawa, A. Urabe, K. Miki, N. Kasai, *Organometallics* **1986**, *5*, 2002, zit. Lit.
- [27] Die Insertion von Alkenen in (η^3 -Allyl)palladiumhexafluoroacetylacetonat läuft vermutlich über (η^3 -Allyl)palladium-Zwischenstufen ab: a) R. P. Hughes, J. Powell, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *60*, 387; b) *ibid.* **1973**, *60*, 409.
- [28] a) S. Mecking, W. Keim, *Organometallics* **1996**, *15*, 2650; b) G. M. DiRenzo, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6225.
- [29] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley, Chichester, **1995**.