

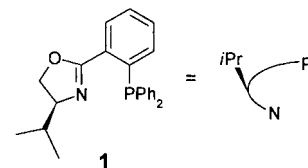
$V = 3008.59(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.128 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.63 \text{ cm}^{-1}$, 8326 unabhängige Reflexe ($T = -90^\circ\text{C}$), von denen 5570 als beobachtet angenommen wurden [$F_o \geq 4\sigma(F)$], $R = 0.058$, $R_w = 0.064$. – **10b**: Kristallgröße $0.20 \times 0.20 \times 0.12 \text{ mm}^3$, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), Scan-Bereich $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$, $a = 20.393(1)$, $b = 27.399(1)$, $c = 10.7872(5) \text{ \AA}$, $\beta = 109.760(1)^\circ$, $V = 5672.38(77) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.196 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.67 \text{ cm}^{-1}$, 4160 unabhängige Reflexe ($T = -151^\circ\text{C}$), von denen 1905 als beobachtet angenommen wurden [$F_o \geq 4\sigma(F)$], $R = 0.080$, $R_w = 0.076$. – **11**: Kristallgröße $0.44 \times 0.18 \times 0.04 \text{ mm}^3$, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), Scan-Bereich $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$, $a = 17.8936(4)$, $b = 5.0829(1)$, $c = 27.4744(8) \text{ \AA}$, $\beta = 104.106(1)^\circ$, $V = 2423.49(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.257 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.71 \text{ cm}^{-1}$, 3889 unabhängige Reflexe ($T = -102^\circ\text{C}$), von denen 1980 als beobachtet angenommen wurden [$F_o \geq 3\sigma(F)$], $R = 0.040$, $R_w = 0.044$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100238“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [14] a) H. A. Staab, F. Graf, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1107; b) H. Irngartinger, L. Leiserowitz, G. M. J. Schmidt, *ibid.* **1970**, *103*, 1119; c) I. D. Campbell, G. Eglinton, W. Henderson, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 87.
- [15] a) Unter Verwendung des Programms MOPAC, Version 6.11; b) die Rechnungen wurden mit Gaussian 94, Revision B.1, durchgeführt: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Peterson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [16] R. Boese, A. J. Matzger, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1478.
- [17] R. H. Schmidt-Radde, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9713. In dieser Veröffentlichung wurden die Zuordnungen für H1 und H4 in Tabelle II versehentlich vertauscht (siehe Lit. [7]).
- [18] Die Topologien aller in unserem Labor synthetisierten Phenylene wurden theoretisch auf dem HF/6-31G*- und dem B3-LYP/6-31G*-Niveau analysiert: A. J. Matzger, K. P. C. Vollhardt vorgetragen auf dem 6th Annual Symposium on Frontiers in Chemistry, Scripps Research Institute, La Jolla, CA, **1995**. Siehe auch: Z. B. Maksić, D. Kovačević, M. Eckert-Maksić, M. Böckmann, M. Klesinger, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6410; Lit. [6a].
- [19] J. W. Barton, R. B. Walker, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1005.
- [20] Siehe z. B.: a) R. Diercks, J. C. Armstrong, R. Boese, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 268; b) C. F. Wilcox, Jr., K. A. Weber, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1088.
- [21] Siehe z. B.: J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 406.
- [22] H. Vogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7464.
- [23] Siehe z. B.: a) A. S. Shetty, J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1019; b) C. Nuckols, T. J. Katz, L. Castellanos, *ibid.* **1996**, *118*, 3767.
- [24] a) F. Vögtle, J. E. Schulz, K. Rissanen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 120; b) K. Saitmacher, J. E. Schulz, M. Nieger, F. Vögtle, *ibid.* **1992**, 175; c) C. F. Wilcox, Jr., K. R. Lassila, G. Van Duyne, H. Lu, J. Clardy, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2190.
- [25] Zum Einfluß konjugierter 1,8-Anellierung auf Biphenylen: a) A. Rajca, A. Safronov, S. Rajca, C. R. Ross II, J. J. Stezowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7272; b) C. F. Wilcox, Jr., K. A. Weber, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1088; c) C. F. Wilcox, Jr., D. A. Blain, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6389; d) C. F. Wilcox, Jr., D. A. Blain, J. Clardy, G. Van Duyne, R. Gleiter, M. Eckert-Maksić, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7693; e) C. F. Wilcox, Jr., E. N. Farley, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 351, zit. Lit.

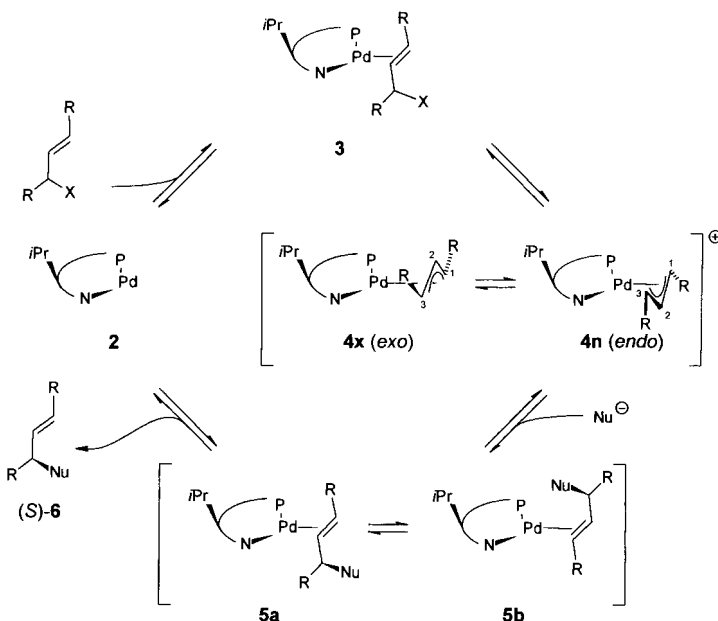
Pd-Komplex-katalysierte allylische Alkylierung mit Phosphanylaryldihydrooxazol-Liganden: erster Nachweis und NMR-spektroskopische Strukturbestimmung eines primären Olefin-Pd⁰-Komplexes**

Henning Steinhagen, Michael Reggelin* und Günter Helmchen*

Die Palladiumkomplex-katalysierte allylische Substitution ist eine etablierte Reaktion in der organischen Synthese.^[1] Wie von uns und anderen gezeigt wurde, kann diese Reaktion durch Liganden mit elektronisch unterschiedlichen Donorzentren^[2] enantioselektiv durchgeführt werden, wobei chirale Phosphanylaryldihydrooxazole (Phosphinooxazoline) sich als besonders geeignet erwiesen.^[3] Mit dem Prototyp **1** dieser Ligandenklasse gelang es, aus acyclischen Substraten Substitutionsprodukte mit Enantioselectivitäten von $\geq 98\%$ zu erhalten.



Der postulierte Katalysezyklus ist in Schema 1 für den hier untersuchten Fall dargestellt. Er enthält als essentielle Intermediate die Verbindungen **2–5**, von denen bisher nur die leicht herstellbaren Allylkomplexe **4** charakterisiert wurden. Bei einem unsymmetrischen Liganden wie **1** existieren prinzipiell ein



Schema 1. Katalysezyklus der Pd-Komplex-katalysierten allylischen Substitution; R = Ph, X = OAc, Nu = CH(COOCH₃)₂.

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Reggelin
Institut für Organische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69/7982-9128
E-mail: re@krypton.org.chemie.uni-frankfurt.de
Prof. Dr. G. Helmchen, Dipl.-Chem. H. Steinhagen
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/54-4205
E-mail: en4@ix.urz.uni-heidelberg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. C. Griessinger danken wir für die großzügige Unterstützung.

exo- (**4x**) und ein *endo*- π -Komplex (**4n**), die über eine π - σ - π -Umlagerung im Gleichgewicht stehen.^[4] Deshalb sind prinzipiell vier Reaktionswege möglich, von denen zwei zum bevorzugten Produkt (*S*)-**6** führen. Das Nucleophil kann dabei an C-3 von **4x** oder an C-1 von **4n** angreifen. Die bisherigen mechanistischen Deutungen kamen trotz konträrer Annahmen (früher^[4, 5b] und später Übergangszustand^[5a]) übereinstimmend zu dem Postulat, daß der erste Weg der raschere sei. Es ist uns nun erstmals gelungen, einen im Katalysezyklus primär gebildeten η^2 -Olefin-Pd⁰-Komplex nachzuweisen und seine Konformation eindeutig aufzuklären. Damit läßt sich nun eine fundierte Aussage zu einem späten Übergangszustand machen.

Zunächst wurde die stöchiometrische Reaktion zwischen den π -Allylkomplexen **4**^[6] (10:1-Gemisch aus **4x** und **4n**) und Natriumdimethylmalonat (NaDM) als Nucleophil untersucht. Hierzu wurden 0.5 mL einer bei Raumtemperatur bereiteten 88 mM Lösung der Komplexe in [D₈]THF auf -78°C gekühlt und eine gekühlte Lösung von 20.3 mg (0.132 mmol) NaDM in 0.5 mL [D₈]THF zugesetzt. Man ließ die Probe im NMR-Meßkopf auf Raumtemperatur aufwärmen und verfolgte den Reaktionsverlauf ³¹P-NMR-spektroskopisch (Abb. 1).

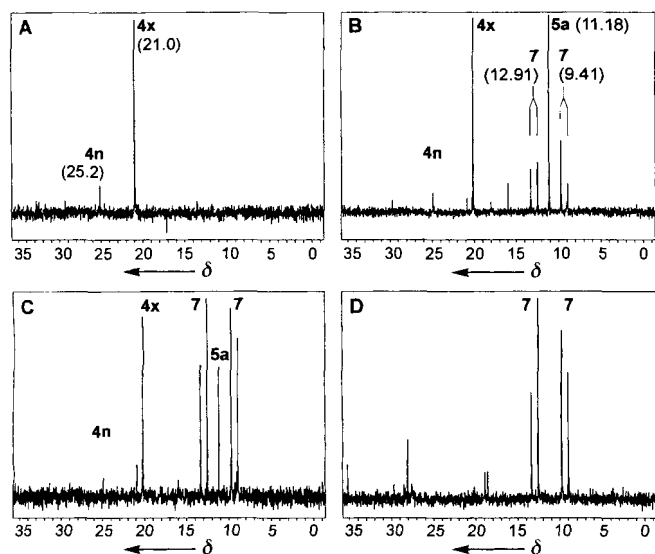
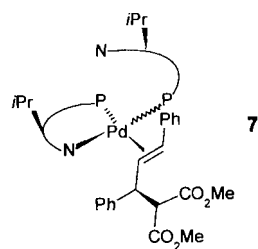


Abb. 1. Zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Reaktion aufgenommene ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (161.98 MHz, -60°C). A) Die im Gleichgewicht stehenden π -Allylkomplexe **4x** und **4n**; B–D) Reaktionsmischungen 370 s, 500 s bzw. 1 h nach Zugabe von NaDM.

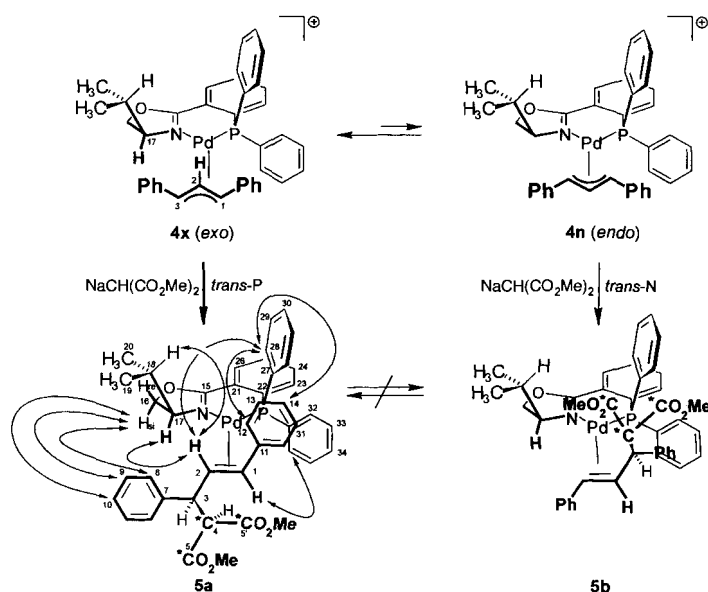
Über den gesamten Verlauf der Substitutionsreaktion stehen **4x** und **4n** im raschen Vorgleichgewicht.^[4] Als erste Produktspezies tritt eine Verbindung mit einem Singulett bei $\delta = 11.18$ auf, deren Konzentration bereits nach ca. 90 s maximal ist und die dann innerhalb weniger Minuten abreagiert. Bei dieser Verbindung handelt es sich um den Olefin-Pd⁰-Komplex **5a**, dessen Strukturauflärung weiter unten beschrieben ist. Mit dem Verschwinden von **5a** ist das Auftreten einer neuen Spezies verbunden, die sich durch ein AB-Spinsystem ($\delta_{\text{A}}^{\text{kor}} = 9.41$, $\delta_{\text{B}}^{\text{kor}} = 12.91$; $^2J_{\text{P,P}} = 128$ Hz) zu erkennen gibt und nach der Reaktion (nach ca. 1 h) die Hauptkomponente ist. Für diese langlebige Zwischenstufe schlagen wir die Struktur **7** vor. Die genaue Komplexgeometrie konnte bislang nicht ermittelt werden.^[7]



Das aus **7** hervorgehende, metallfreie Endprodukt (*S*)-**6** wurde in der Reaktionsmischung bei einem Umsatz an **4** von ca. 50% nur in geringer Menge nachgewiesen. Bei Umsätzen von $> 50\%$ erhöht sich die Konzentration an (*S*)-**6**. Der Komplex **7** ist also ein stabiles Nebenprodukt der stöchiometrischen Reaktion.^[8]

Zur Ermittlung der Konstitution der für den Mechanismus der Substitution aussagestarken transienten Spezies **5a** wurde die Reaktion mit ¹³C₃-markiertem NaDM bei -20 bis -30°C durchgeführt und nach 2 min durch Abkühlen auf -78°C gestoppt. So wurde eine Probe erhalten, die ca. 75% des Phosphors als Olefin-Pd⁰-Komplex **5a** enthielt^[9] und bei -78°C unter Luftausschluß wochenlang haltbar war. Sie enthielt weniger als 1% an Komplex **7**, der sich erst oberhalb von ca. -20°C bildet.

Die Zuordnung der Signale aller NMR-aktiven Kerne erforderte den Einsatz von ¹³C₃-markiertem NaDM und eine Vielzahl an 2D-NMR-Experimenten, von denen hier nur einige beschrieben werden. Ausgangspunkt war ein ³¹P, ¹H-HMBC-Experiment^[10] bei -60°C , welches neben den ³¹P-Korrelationen zu Protonen in aromatischen Ringen (Schema 2) Korrela-



Schema 2. Darstellung der beiden möglichen Reaktionskanäle zum Produkt (*S*)-**6**. Die Doppelpfeile kennzeichnen NOE-Effekte zwischen den jeweiligen Protonen, die zur Bestimmung der Konformation von **5a** herangezogen wurden^[16]; C-4, C-5 und C-5' sind ¹³C-markiert (99.5%).

tionen zu Protonen mit chemischen Verschiebungen im Bereich von $\delta = 3\text{--}4$ aufwies. Im Laufe der weiteren Analyse konnten diese eindeutig dem Allylsystem des Olefin-Pd⁰-Komplexes **5a** (Abb. 2A: $\delta = 4.24$ (1-H), 3.23 (2-H), 3.43 (3-H)) zugeordnet werden.

Im ¹³C, ¹H-HMBC-Spektrum dieser Verbindung (Abb. 2C) beobachtete man die erwarteten ²J_{C,H}- und ³J_{C,H}-Korrelationen zwischen 3-H ($\delta = 3.43$) bzw. 2-H ($\delta = 3.23$) und dem zentralen Kohlenstoffatom C-4 des Malonsäureesterfragments, wobei die Kreuzsignale infolge der durch die ¹³C-Markierung sichtbaren ¹J_{C,C}-Kopplung (57.3 Hz) in der ω_1 -Dimension aufgespalten waren. Von besonderem diagnostischen Wert war die ungewöhnliche Kreuzsignalstruktur an der Position der direkten Korrelation (¹J_{C,H}) zwischen 4-H und C-4. Infolge der Isotopenmarkierung an den in Schema 2 hervorgehobenen C-Atomen C-4, C-5, C-5' traten im ¹³C, ¹H-HMBC-Spektrum unter

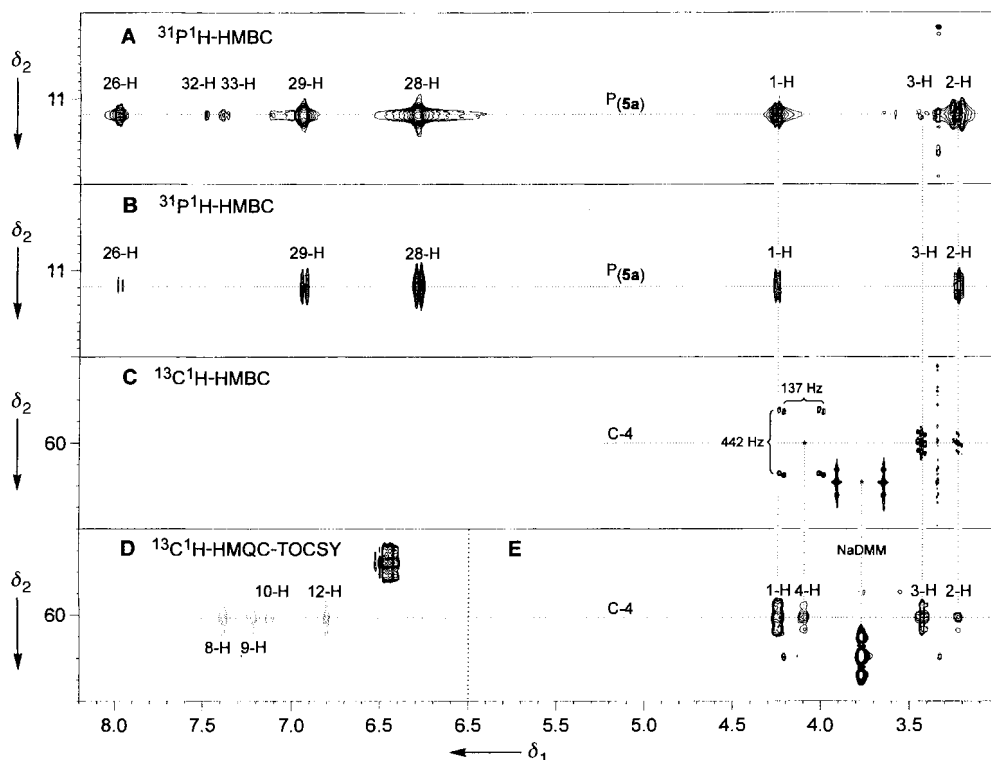


Abb. 2. Ausschnitte aus heteronuclearen NMR-Spektren von **5a** ($[D_8]THF$, $T = -60^\circ C$): A) 400-MHz- ^{31}P , 1H -HMBC, stöchiometrische Reaktion; B) 400-MHz- ^{31}P , 1H -HMBC, Katalyse[19]; C) 600-MHz- ^{13}C , 1H -HMBC, stöchiometrische Reaktion; D) 400-MHz- ^{13}C , 1H -HMQC-TOCSY, stöchiometrische Reaktion; die gepunktet dargestellten Kreuzsignale sind TOCSY-vermittelte ROE-Signale zwischen den Protonen des Allylsystems und den gekennzeichneten aromatischen Protonen; E) der Hochfeldbereich des Spektrums D mit 10fach höherem Konturlevel.

anderem Kohärenzen auf, die an den Positionen $\Omega_{C-4} \pm (\Omega_{C-5} - \Omega_{C-5'})$ ^[11] Signale gaben, wodurch sich die Signalseparation von 442 Hz in der ω_1 -Dimension erklärte (Abb. 2C). Gleichzeitig war dies der eindeutige Beweis für die getroffene Zuordnung, da keine andere Kernkonstellation dieser Art im Molekül auftreten kann. Bildete man nun mit einem HMQC-TOCSY-Experiment^[12] (Abb. 2D und E) das Protonenspin-system auf C-4 ab, fand man in Übereinstimmung mit der Erwartung neben den bereits aus dem ^{13}C , 1H -HMBC-Spektrum bekannten H-Atomen 2-H und 3-H das noch fehlende 1-H-Atom des Allylsystems bei $\delta = 4.24$. Durch diese Analyse^[13] war die Konstitution des η^2 -Olefin-Pd⁰-Komplexes **5a** (Schema 2) eindeutig aufgeklärt.

Der Olefin-Pd⁰-Komplex **5a** konnte nicht nur unter stöchiometrischen Bedingungen, sondern auch bei katalytischer Reaktionsführung nachgewiesen werden. Hierfür wurde eine Katalyse unter Standardbedingungen^[14] mit 10 Mol-% Pd in $[D_8]$ -THF durchgeführt. Nach 3 min bei Raumtemperatur wurde das in Abbildung 2B gezeigte ^{31}P , 1H -HMBC-Spektrum bei $-60^\circ C$ aufgenommen. Beim Vergleich mit Abbildung 2A erkennt man deutlich die Übereinstimmung mit den für **5a** charakteristischen P,H-Korrelationen. Dieser Nachweis des Olefin-Pd⁰-Komplexes **5a** unter katalytischen Bedingungen unterstreicht die Relevanz der Strukturuntersuchungen für die Interpretation des Katalysemechanismus.

Für die Interpretation des Reaktionsverlaufs war es zusätzlich wichtig, die Konformation des Olefinfragments relativ zur N-Pd-P-Koordinationsenebene zu bestimmen. Dieses gelang mit 2D-NOESY- ($\tau_{mix} = 200, 300, 400$ ms) und 2D-JS-ROESY-Experimenten^[15] ($\tau_{mix} = 260$ ms). Durch quantitative Auswertung der NOE- und ROE-Daten wurden Abstandsinformationen erhalten,^[16] die nur mit dem Konformer **5a**, nicht aber mit **5b** im

Einklang sind (Schema 2). Charakteristisch ist z. B. der NOE-Effekt zwischen 2-H und 17-H, der nicht bei **4x**, wohl aber bei **5a** auftritt. Im Vergleich zum kristallstrukturanalytisch bestimmten Abstand in **4x** entspricht dies einer Verkürzung des Abstandes zwischen 2-H und 17-H um 1.4 Å.^[14, 17]

Aussagen zum Mechanismus der allylischen Substitution erfordern folgende plausible Annahmen: a) Der Angriff des Nucleophils NaDM auf **4x** unter Bildung von **5a** verläuft über einen „Least-motion“-Reaktionsweg, d.h. es findet beim Übergang von **4x** zu **5a** im wesentlichen eine Drehung des Allylfragments um 30° statt. b) Die Rotation des Olefinfragments relativ zur N-Pd-P-Ebene ist im Komplex **5a** unter den Beobachtungsbedingungen so langsam, daß eine Äquibrierung zwischen **5a** und **5b** in der Reaktionszeit unterbleibt.^[18] Annahme b) wird durch Experimente ge-

stützt, bei denen die Reaktion in einem Temperaturgradienten ($-78^\circ C$ bis Raumtemperatur) durchgeführt und 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt wurde.^[19] Hierbei zeigte sich keine Verbreiterung der Linien des Komplexes **5a**, was bei dynamischen Austauschprozessen zu erwarten wäre.

Unter der Annahme b) ist im Olefin-Pd⁰-Komplex **5a** die Konfiguration des reaktiveren Allylkompleses **4x** konserviert. Unter Berücksichtigung der bekannten absoluten Konfiguration des Produktes leitet sich daraus ein Angriff des Nucleophils *trans* zum Phosphorzentrum am *exo*- π -Allylkomples **4x** ab. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit früheren Deutungen,^[4, 5] ruht hier aber auf der Basis eines erstmalig nachgewiesenen und präzise charakterisierten Olefin-Pd⁰-Komplexes in der Pd-Komplex-katalysierten allylischen Substitution.

Eingegangen am 6. Mai 1997 [Z10413]

Stichworte: Allylkomplesse • Asymmetrische Katalyse • NMR-Spektroskopie • Palladium • Reaktionsmechanismen

- [1] a) R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, 1985; Übersichtsartikel: b) C. G. Frost, J. Howarth, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* 1992, 3, 1089–1122; c) T. Hayashi in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, 1993, S. 325–365; d) B. M. Trost, D. L. van Vranken, *Chem. Rev.* 1996, 96, 395–422.
- [2] R. D. Adams, D. F. Chodosh, J. W. Faller, A. M. Rosan, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 2570–2578.
- [3] a) J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 1769–1772; b) P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* 1993, 105, 614–615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 566–567; c) G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 3149–3150.
- [4] a) J. Sprinz, M. Kiefer, G. Helmchen, M. Reggelin, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 1523–1526; b) P. S. Pregosin, R. Salzmann, A. Togni, *Organometallics* 1995, 14, 842–847.

- [5] a) J. M. Brown, D. I. Hulmes, P. J. Guiry, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4493–4506; b) P. B. Mackenzie, J. Whelan, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2046–2054.
- [6] Es wurde das Salz $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{I})\{\eta^3\text{-}(1,3\text{-diphenylallyl})\}]^+[\text{SbF}_6]^-$ eingesetzt [4a].
- [7] Die Bestimmung der Struktur und dynamische Aspekte des für unsere Argumentation nicht relevanten Intermediats 7 werden wir an anderer Stelle beschreiben.
- [8] Der Komplex 7 konnte bei katalytischer Reaktionsführung nicht nachgewiesen werden.
- [9] Ca. 15 % des Phosphors liegen als **4x** und 10 % in Form unbekannter Verbindungen vor, die zwei Signale bei $\delta = 16.01$ und 18.08 gaben.
- [10] HMBC = Heteronuclear Multiple-Bond Correlation: A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2093–2094.
- [11] Mit Ω_c sind hier die chemischen Verschiebungen der jeweiligen Kohlenstoffatome bezeichnet. Als ω_1 -Dimension wird in einem 2D-NMR-Spektrum üblicherweise die indirekt aufgenommene Dimension bezeichnet.
- [12] HMQC-TOCSY = Heteronuclear Multiple Quantum Coherence Total Correlation Spectroscopy: A. M. Gronenborn, A. Bax, P. T. Wingfield, G. M. Clore, *FEBS Lett.* **1988**, *243*, 93.
- [13] Ausgewählte NMR-Daten von **5a**: ^{31}P -NMR (161.98 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 213 K, H_3PO_4): $\delta = 11.18$; ^1H -NMR (400.13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 213 K, TMS): $\delta = -0.11/0.51$ (19-H/20-H), 1.77 (18-H), 1.86 (17-H), 3.20 (CH_3O), 3.23 (2-H), 3.36 (CH_3O), 3.43 (3-H), 3.71 (16- H_{eq}), 3.83 (16- H_{ax}), 4.11 (4-H), 4.25 (1-H), 6.29 (28-H), 6.71 (14-H), 6.79 (12-H), 6.82 (13-H), 6.93 (23-H), 6.96 (29-H), 7.12 (30-H), 7.13 (10-H), 7.23 (9-H), 7.38 (8-H), 7.39 (33-H), 7.44 (24-H), 7.45 (34-H), 7.47 (32-H), 7.50 (25-H), 7.98 (26-H); ^{13}C -NMR (100.61 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 213 K, TMS): $\delta = 14.35/18.60$ (C-19/C-20), 32.40 (C-18), 52.06 (CH_3O), 52.22 (C-3), 52.40 (CH_3O), 58.76 (C-2), 60.0 (C-4), 60.71 (C-1), 67.08 (C-16), 74.43 (C-17), 122.12 (C-14), 124.45 (C-12), 126.45 (C-8), 127.90 (C-31), 128.35 (C-13), 128.85 (C-29), 128.90 (C-9), 129.30 (C-34), 129.58 (C-30), 130.10 (C-10), 130.20 (C-33), 130.28 (C-25), 130.98 (C-21), 132.39 (C-26), 132.43 (C-24), 133.79 (C-28), 135.10 (C-23), 136.0 (C-27), 136.12 (C-22), 137.50 (C-32), 147.50 (C-7), 148.25 (C-11), 162.0 (C-15), 168.6/170.0 (C-5/C-5').
- [14] Zu einer Lösung aus 4.4 μmol $\{[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5]\text{PdCl}\}_2$, 9.7 μmol **1** und 88 μmol 1,3-Diphenylpropenylacetat in 0.5 mL $[\text{D}_8]\text{THF}$ wurden bei Raumtemperatur eine aus 132 μmol Malonsäuredimethylester und 123 mmol NaH bereitete Lösung von NaDMM in 0.5 mL $[\text{D}_8]\text{THF}$ gegeben. Die Reaktion wurde nach unterschiedlichen Zeiten durch Kühlung auf -60°C abgestoppt und die Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch untersucht.
- [15] J. Schleucher, J. Quant, S. Glaser, C. Griesinger, *J. Magn. Reson.* **1995**, *A112*, 144–151.
- [16] Ausgewählte Abstände [Å]: 1-H,32-H 3.84, 2-H,17-H 3.20, 2-H,18-H 3.01, 2-H,28-H 4.09, 8-H,16 $_{\text{eq}}$ -H 4.34, 9-H,16 $_{\text{eq}}$ -H 3.20, 10-H,16 $_{\text{eq}}$ -H 3.24, 12-H,28-H 2.46, 14-H,28-H 3.09. Die Kreuzsignalvolumina wurden nach der ISPA-Methode (ISPA = isolated spin pair approximation: B. A. Borgias, M. Gochin, D. J. Kerwood, T. L. James, *Progr. NMR Spectrosc.* **1990**, *22*, 83–100) in Distanzen umgerechnet, wobei der konformationsunabhängige Abstand zwischen den geminalen Protonen an C-16 ($r = 1.78$ Å) als Eichgröße verwendet wurde. Die hier angegebenen Distanzen sind aufgrund der r^{-6} -Abhängigkeit der Kreuzsignalvolumina nichtlinear gemittelte Meßgrößen.
- [17] Eine trigonal-planare Konformation ist in Übereinstimmung mit den zahlreichen vorliegenden Röntgenstrukturanalysen von Olefin-Pd 0 -Komplexen; siehe hierzu unter anderem: a) R. Goddard, G. Hopp, P. W. Jolly, C. Krüger, R. Mynott, C. Wirtz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 163–170; b) R. van Asselt, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1521–1531; c) M. Hodgson, D. Parker, R. J. Taylor, G. Ferguson, *Organometallics* **1988**, *7*, 1761–1766.
- [18] Rechnungen und experimentelle Bestimmungen der Rotationsbarrieren von Olefin-Pd 0 -Komplexen ergaben Werte zwischen 15 und 25 kcal mol $^{-1}$: a) T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3801–3812; b) J. Krause, W. Bonrath, K. R. Pörschke, *Organometallics* **1992**, *11*, 1158–1167; c) [17b].
- [19] Hierzu wurde eine bei -78°C hergestellte Probe in den auf Raumtemperatur temperierten Meßkopf eines NMR-Spektrometers gebracht. Die nach dem Auftauen einsetzende Reaktion wurde durch Aufnahme von 512 Protonen-FIDs im Abstand von 2.69 s verfolgt. Die Probentemperatur wurde anhand von in einer Innenkapillare befindlichem MeOH bestimmt.

Phasenumwandlung und Phasenstabilität in epitaktisch gewachsenen β -GaN-Filmen**

Achim Trampert,* Oliver Brandt und Klaus H. Ploog

Professor Hans Georg von Schnering gewidmet

Innere Grenzflächen und Phasengrenzen bestimmen die physikalischen und chemischen Eigenschaften von niedrigdimensionalen Heterostrukturen und nanostrukturierten Komposit-Werkstoffen. Die Natur dieser Grenzflächen, d. h. ihre atomare Konfiguration, ist für das Verständnis der verschiedenen Materialeigenschaften von grundlegender Bedeutung. Im Falle von GaN und seinen verwandten Verbindungen, die aufgrund ihres breiten Anwendungspotentials im Bereich optoelektronischer Bauelemente von großer Bedeutung sind, treten häufig innere Grenzflächen auf, z. B. die Domängengrenzen, von denen angenommen wird, daß sie die Eignung des Materials für die erwähnten Anwendungen verschlechtern. Aus diesem Grunde ist die atomare Struktur dieser Grenzflächen von großem aktuellem Interesse.^[1]

Im allgemeinen kristallisieren die Nitride von Elementen der dritten Hauptgruppe in der thermodynamisch stabilen hexagonalen Wurtzit-Struktur (α) sowie in der metastabilen kubischen Zinkblende-Struktur (β). Aus ab-initio-Rechnungen geht hervor, daß die Energiedifferenz zwischen diesen Strukturmodifikationen für GaN am geringsten ist.^[2] Tatsächlich kommt während des epitaktischen Wachstums von GaN häufig das Phänomen der Phasenvermischung vor, dessen Auftreten nur durch die Auswahl geeigneter Wachstumsbedingungen oder passender Substratmaterialien unterdrückt werden kann. Trotzdem enthält hexagonales ebenso wie kubisches GaN, das nach den neuesten Verfahren hergestellt wurde, immer noch Anteile des entsprechenden polytypen Partners.

Unter der Annahme, daß das Verhältnis der Gitterparameter im hexagonalen Gitter ideal ist ($c/a \approx 1.633$), unterscheiden sich die Wurtzit- und die Zinkblende-Struktur nur in der Reihenfolge ihrer dichtest gepackten Atomebenen: ... $\gamma\alpha\beta\beta\gamma\alpha\beta\beta\gamma\alpha$... für die {111}-Ebenen im Zinkblende-Kristall und ... $\alpha\beta\beta\alpha\beta\beta\alpha\beta\alpha$... für die {00.2}-Basalebenen im Wurtzit-Kristall. Folglich kann man sich vorstellen, daß eine strukturelle Phasenumwandlung, die durch einen einfachen Stapelfehler verursacht wird, entlang der dichtest gepackten Ebenen verläuft,^[3] wobei gleichzeitig eine kohärente Phasengrenze geringer Energie erzeugt wird.^[4,5] Tatsächlich ist diese Orientierungsbeziehung auch experimentell gefunden worden, zum einen in GaN-Schichten, die auf (111)A- und (111)B-orientierten GaAs-Substraten gewachsen wurden,^[6] zum anderen in überwiegend hexagonalen GaN-Schichten auf Al_2O_3 ,^[7] oder in überwiegend kubischen GaN-Epischichten auf Ga-As(001).^[8] Jedoch erscheint dieser Typ von Phasengrenze für den letztgenannten Fall eher unwahrscheinlich, da ein Fehler in der Stapelfolge nicht in Wachstumsrichtung existiert, falls man voraussetzt, daß die Wachstumsfront nicht facettiert ist. Wir untersuchten die vorherrschende Orientierungsbeziehung zwischen der kubischen und der hexagonalen Phase in epitaktisch gewachsenem β -GaN mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und zeigen hier die Wichtigkeit

[*] Dr. A. Trampert, Dr. O. Brandt, Prof. Dr. K. H. Ploog
Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik
Hausvogteiplatz 5–7, D-10117 Berlin
Telefax: Int. + 030/20377-425
E-mail: trampert@pdi.wias-berlin.de

[**] Wir danken dem Institut für Mikrostrukturforschung am Forschungszentrum in Jülich für die Benutzung seiner TEM-Einrichtungen. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert.