

Rückstand mit 20 mM HCl (25 mL) auf 100 °C 1 h erhitzt. Die wäßrige Phase wird mit Bio-Gel-P4-Gelfiltrationschromatographie gereinigt und alle Fraktionen, die Oligosaccharide mit einem hydrodynamischen Volumen von fünf Glucoseeinheiten enthalten, werden vereinigt und lyophilisiert. Die Zielverbindung α/β -5 wird als ein Gemisch ($\alpha/\beta = 2/1$) der C-1-Anomere erhalten. Ausbeute: 1.5 mg; 80% bezogen auf 2, 65% bezogen auf GDP-Mannose. Ausgewählte NMR-Daten: $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz; D_2O): $\delta = 2.08, 2.10$ ($2 \times s, 6\text{H}$; $2 \times \text{NHCOCH}_3$), 3.44 (1H, m; H-5''), 4.08 (d, $^3J(\text{H}2'', \text{H}3'') = 3\text{ Hz}$; 1H; H-2''), 4.62 (d, $^3J(\text{H}1', \text{H}2') = 8\text{ Hz}$; H1'), 4.63 (d, $^3J(\text{H}1', \text{H}2') = 8\text{ Hz}$; H1'), 4.72 (d, $^3J(\text{H}1, \text{H}2) = 8\text{ Hz}$; H1), 4.80 (s, 1H; H1''), 5.21 (d, $^3J(\text{H}1, \text{H}2) = 3\text{ Hz}$; H1).

Eingegangen am 14. April 1997 [Z 10349]

Stichwörter: Enzymkatalyse • Glycolipide • Glycosylierungen • Mannosyltransferasen • Oligosaccharide

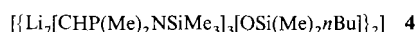
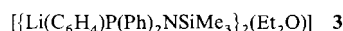
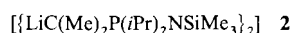
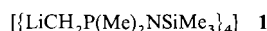
- [1] G. Ekborg, B. Lindberg, J. Lönngren, *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 3282.
- [2] M. A. E. Shaban, R. W. Jeanloz, *Carbohydr. Res.* **1976**, 52, 103.
- [3] H. Paulsen, O. Lockhoff, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3102.
- [4] H. Kunz, W. Günther, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1086.
- [5] S. David, A. Malleron, C. Dini, *Carbohydr. Res.* **1989**, 188, 193.
- [6] G. Stork, G. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1087.
- [7] F. Barresi, O. Hindsgaul, *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 1447.
- [8] Y. Ito, T. Ogawa, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1765.
- [9] F. Lichtenhaler, T. Schneider-Adams, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6728.
- [10] A. Dan, Y. Ito, T. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7487.
- [11] N. Taubken, J. Thiem, *Synthesis* **1992**, 517.
- [12] N. Taubken, B. Sauerbrei, J. Thiem, *J. Carbohydr. Chem.* **1993**, 12, 651.
- [13] S. Singh, M. Scigelova, D. H. G. Crout, *Chem. Commun.* **1996**, 9934.
- [14] J. R. Couto, T. C. Huffaker, P. W. Robbins, *J. Biol. Chem.* **1984**, 259, 378.
- [15] C. F. Albright, P. W. Robbins, *J. Biol. Chem.* **1990**, 265, 7042.
- [16] S. L. Flitsch, J. P. Taylor, N. J. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 380.
- [17] S. L. Flitsch, J. P. Taylor, N. J. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 382.
- [18] S. L. Flitsch, H. L. Pinches, J. P. Taylor, N. J. Turner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 2087.
- [19] S. L. Flitsch, D. Goodridge, B. Guilbert, L. Revers, M. C. Webberley, and I. B. H. Wilson, *Bioorg. Med. Chem.* **1994**, 2, 1243.
- [20] L. Revers, I. B. H. Wilson, M. C. Webberley, S. L. Flitsch, *Biochem. J.* **1994**, 299, 23.
- [21] P. A. Kolodziej, R. A. Young, *Methods Enzymol.* **1991**, 194, 508.
- [22] A. Hoffmann, R. G. Roeder, *Nucleic Acids Res.* **1991**, 19, 6337.
- [23] M. M. Palcic, *Methods Enzymol.* **1994**, 230, 300.
- [24] A. Herscovics, P. Orlean, *FASEB J.* **1993**, 7, 540.
- [25] B. Imperiali, T. L. Henrickson, *Bioorg. Med. Chem.* **1995**, 3, 1565.
- [26] J. Lee, J. K. Coward, *Biochemistry* **1993**, 32, 6794.
- [27] I. B. H. Wilson, M. C. Webberley, L. Revers, S. L. Flitsch, *Biochem. J.* **1995**, 310, 909.

$[\text{CH}(\text{Me})\text{P}(\text{Et})_2\text{NSiMe}_3]^-$ – ein als Brückenligand fungierendes Carbanion**

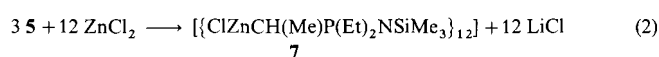
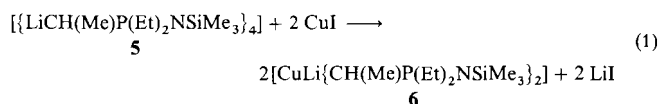
Anita Müller, Bernhard Neumüller und Kurt Dehnicke*

Die Lithiierungsprodukte von *N*-(Trimethylsilyl)phosphazenen, z. B. das tetramere Methylderivat **1**^[1] sowie die dimeren Verbindungen **2**^[1] und **3**^[2] sind im kristallinen Zustand unter innerer Solvation durch die N-Atome zu Oligomeren aggregiert. Ihr präparatives Potential wurde bisher nur wenig genutzt. So reagiert **1** mit Chlortrimethylsilan unter LiCl-Eliminierung zum entsprechenden Silylierungsprodukt,^[3] während Zinkchlorid

vorwiegend katalytisch wirksam ist, wobei der carbadianionische Li_{14} -Cluster **4** gebildet wird.^[4]



Wir erhielten nun mit dem Ethylderivat **5**, dessen Kristallstruktur^[5] der des tetrameren **1** entspricht, ein attraktives Reagens, dessen carbanionisches C-Atom asymmetrisch substituiert ist und das wegen der inneren Solvation der Li-Atome gespannte Li-C-P-N-Vierringe bildet, wodurch es außerordentlich reaktiv ist. **5** läßt sich leicht aus $\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3$ und *n*-Butyllithium in *n*-Hexan als ein viskoses Öl herstellen, das bei -30°C nur sehr langsam kristallisiert. Mit Kupfer(I)-iodid und mit Zinkchlorid reagiert **5** gemäß den Gleichungen (1) bzw. (2) unter Bildung der Metallderivate **6** bzw. **7**, deren Strukturen ungewöhnlich sind.



Nach Zugabe von **5** zu Suspensionen der Metallhalogenide in Diethylether lösen sich diese rasch auf; nach längerer Kristallisationsdauer lassen sich **6** und **7** · 4 Et_2O als farblose Einkristalle erhalten. Bei **6** handelt es sich nach der Kristallstrukturanalyse^[6] um ein Lithiumcuprat, dessen carbanionische Atome C1 und C10 asymmetrisch substituiert sind und in dem sowohl das Cu-Atom als auch das Li-Atom nahezu linear koordiniert sind (Abb. 1). Die Metallatome werden durch die beiden Carbanio-

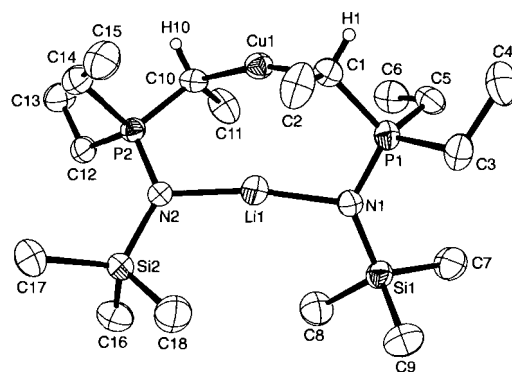


Abb. 1. Molekülstruktur von **6** im Kristall. Ausgewählte, zum Teil gemittelte Bindungslängen (pm) und Winkel [°]: Cu-C 195.4(2), Li-N 194.2(4), P-C 110.176.7(2), P-N 159.6(2), C1-Cu1 167.2(1), N1-Li1-N2 169.9(3), Cu-C-P 108.5(2), Li-N-P 112.3(2), N-P-C 110.112.2(1).

nen $[\text{CH}(\text{Me})\text{P}(\text{Et})_2\text{NSiMe}_3]^-$ zu einem gewellten, nahezu C_2 -symmetrischen Achtring verknüpft. Gegenüber **5** sind die Li-N-P-Bindungswinkel von 94.6° auf im Mittel 112.3° und die N-P-C-Winkel (des carbanionischen C-Atoms) von 108.8° auf im Mittel 112.2° gedehnt, was einem fast spannungsfreien Achtring entspricht. Eine ähnliche Achtringstruktur wie **6** weist auch der dimere Kupferkomplex $[\{\text{Cu}(\text{CH}_2)_2\text{PMe}_2\}_2] \quad \mathbf{8}$ auf.^[7]

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke, Dr. A. Müller, Priv.-Doz. Dr. B. Neumüller
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/288917

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

Das in Abbildung 1 gezeigte Molekül ist das (*S,S*)-konfigurierte Enantiomer, das entsprechend der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ auch das Vorliegen des (*R,R*)-konfigurierten Enantiomers erfordert. Die Cu-C-Abstände entsprechen mit 195.1 und 195.6 pm den Bindungslängen anderer kupferorganischer Verbindungen mit KZ = 2 am Cu-Atom.^[8] Trotz der kleinen Koordinationszahl am Lithiumatom von **6** gibt es keine Tendenz zur Solvataion durch Diethylether, wie sie kürzlich bei einer Reihe von Lithiumcupraten in THF-Lösungen durch sorgfältige kryoskopische Messungen festgestellt wurde und die zum Abbau höher aggregierter Strukturen führt.^[9] Wir führen dieses Verhalten von **6** auf den abschirmenden Einfluß der Methylgruppen der SiMe₃-Reste zurück. Die beiden Li-N-Bindungen in **6** sind innerhalb der Standardabweichungen gleich lang. Mit einem Mittelwert von 194.2 pm sind sie deutlich kürzer als die in trimeren Lithiumamiden wie $\{LiN(SiMe_3)_2\}_3$ ^[10] und die in dem ebenfalls trimeren *N*-Lithio-*N*-trimethylsilyl-9-amino-9-borabicyclo[3.3.1]nonan^[11] mit KZ = 2 am Li- und KZ = 4 an den N-Atomen und Abständen von 200 bis 197 pm. Die P-C-Bindungen der carbanionischen Atome C1 und C10 sind wie in **5** mit 176.7 pm aufgrund ihres ylidischen Charakters deutlich kürzer als die P-C(Et)-Bindungen mit 182.6 pm.

Auch in der Zinkverbindung **7** ist das Bauprinzip^[12] durch heterocyclische, gewellte Achtringe geprägt, in denen je zwei Zinkatome durch die beiden Carbanionen $[CH(Me)P(Et)_2NSiMe_3]^-$ verknüpft sind (Abb. 2). Im Vergleich zu einfachen

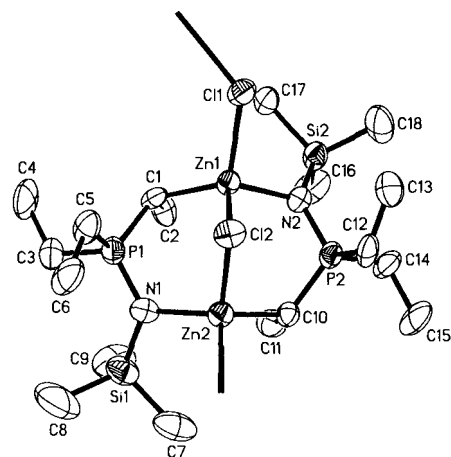


Abb. 2. Ausschnitt aus der dodecameren Struktur von **7**. Die gemittelten Bindungslängen [pm] und Winkel [°] beziehen sich auf alle Atome der asymmetrischen Einheit: Zn-C 204.9(7), Zn-N 203.2(6), Zn-Cl 239.5(2), P-C(Carbanion) 176.7(8), P-N 162.1(6); C-Zn-N 120.4(3), Cl-Zn-Cl 94.7(1), Zn-Cl^a-Zn 82.7(1), Zn-Cl^b-Zn 127.4(1), Zn-C-P 114.6(4), Zn-N-P 115.5(3), N-P-C 112.5(3). Cl^a: innerhalb dimerer Einheiten; Cl^b: zwischen dimeren Einheiten.

Dialkylzinkkomplexen mit N-Donormolekülen, in denen die Zn-C-Abstände 197.5–200.0 pm und die Zn-N-Abstände 227–241 pm betragen,^[13] sind die gemittelten Bindungslängen Zn-C in **7** mit 204.9 etwas länger, die Zn-N-Abstände hingegen mit 203.2 pm deutlich kürzer. Dies spricht zusammen mit den relativ kurzen Abständen P-C und P-N des carbanionischen Brückenliganden für eine Elektronendelokalisation des CPN-Fragments. Die Achtringe in **7** sind durch ein die beiden Zinkatome verbrückendes Chloratom mit spitzen Zn-Cl-Zn-Bindungswinkeln von 82.7° überdacht und über μ_2 -Chlorobrücken mit stumpfen Zn-Cl-Zn-Bindungswinkeln von 127.4° zu einem cyclischen Dodecamer organisiert (Abb. 3). Trotz der unterschiedlich großen Bindungswinkel an den Chloratomen sind alle Zn-Cl-Abstände innerhalb der Standardabweichungen gleich

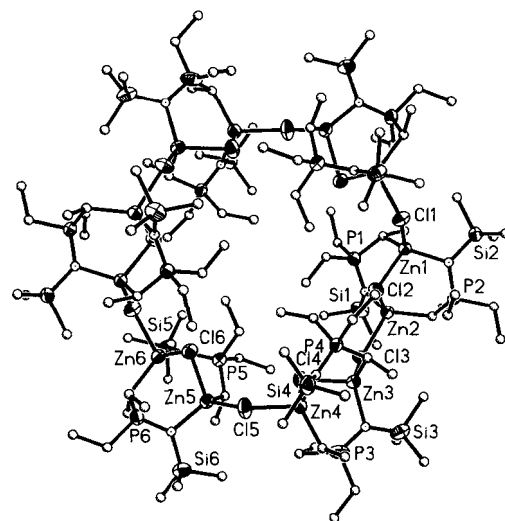


Abb. 3. Die dodecamere Ringstruktur von **7** im Kristall mit der Atomnummerierung der asymmetrischen Einheit.

lang. Es entsteht so eine 24gliedrige Ringstruktur aus zwölf Zn- und zwölf Cl-Atomen mit einem Außendurchmesser von 2.5 nm. Die asymmetrische Einheit enthält insgesamt sechs Chiralitätszentren an den Zinkatomen und sechs an den carbanionischen C-Atomen. Wegen seiner Zentrosymmetrie ist das Dodecamer racemisch. Der Hohlraum im Zentrum des Ringes hat unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien elliptische Durchmesser von 140 und 430 pm und ist damit selbst für ein H₂-Molekül zu schmal. Ein Templateffekt für die Synthese von **7**, wie er bei der Bildung mancher abiotischer Makrocyclen eine Rolle spielt,^[14] ist daher auszuschließen.

Eingegangen am 30. April 1997 [Z 10399]

Stichwörter: Carbanionen · Kupfer · Phosphazene · Zink

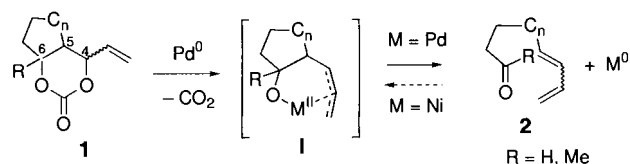
- [1] A. Müller, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 253.
- [2] A. Steiner, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1752.
- [3] H. Schmidbaur, G. Jonas, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1120.
- [4] A. Müller, B. Neumüller, K. Dehnicke, J. Magull, D. Fenske, *Z. Anorg. Chem.* **1997**, *623*, 1306.
- [5] Kristallstrukturanalyse von **5**: Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scans, Direkte Methoden, Verfeinerung gegen F^2 , empirische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.6 \text{ cm}^{-1}$, H-Atomlagen frei verfeinert, Rechenprogramme SHELXTL, PLATON-94, ORTEP. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406925 angefordert werden. Raumgruppe $I4_1/acd$, $a = b = 1505.2(1)$, $c = 4747.4(6)$ pm, $V = 10756(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.044 \text{ g cm}^{-3}$, 193 K, 5173 gemessene Reflexe, 2363 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.026$), 1855 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 210 Parameter, $R_1 = 0.028$, wR_2 (alle Daten) = 0.0813. Ausgewählte, zum Teil gemittelte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Li-C 233.8(3), Li1a-N1 200.3(3), Li \cdots Li 265.0(5), P1-C1 176.5(1), P1-N1 158.8(1); C-Li-C 106.9(1), Li-C-Li 69.07(9), Li-N-P 94.55(9), C1-P1-N1 108.77(6).
- [6] Kristallstrukturanalyse von **6**: Flächendetektor IPDS Stoe, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, Patterson-Methode, Verfeinerung gegen F^2 , numerische Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 10.1 \text{ cm}^{-1}$, H-Atomlagen frei verfeinert, Rechenprogramme SHELXTL-Plus, SHELXTL, PLATON-94. CSD-Nr. 406923. Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1015.5(1)$, $b = 1166.6(1)$, $c = 1271.5(1)$ pm, $\alpha = 72.79(1)$, $\beta = 78.79(1)$, $\gamma = 73.98(1)^\circ$, $V = 1372.5(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.159 \text{ g cm}^{-3}$, 193 K, 10812 gemessene Reflexe, 4956 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.031$), 3283 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 419 Parameter, $R_1 = 0.027$, wR_2 (alle Daten) = 0.0557.
- [7] G. Nardin, L. Randaccio, E. Zangrando, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *74*, C23.
- [8] Übersichten: a) G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 283; b) P. P. Power, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 75; c) G. van Koten, S. L. James, J. T. B. H. Jastrzebski in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 3

- (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon/Elsevier, Oxford, **1995**, S. 57–133; d) H. Lang, K. Köhler, S. Blau, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 113.
- [9] A. Gerold, J. T. B. H. Jastrzebski, C. M. P. Kronenburg, N. Krause, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 755.
- [10] R. D. Rogers, J. L. Atwood, R. Grüning, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 229; D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 285.
- [11] B. Wrackmeyer, B. Schwarze, J. Weidinger, W. Milius, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 431.
- [12] Kristallstrukturanalyse von $7 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$: Flächendetektor IPDS Stoe, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Direkte Methoden, Verfeinerung gegen F^2 , keine Absorptionskorrektur, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 17.0 \text{ cm}^{-1}$, H-Atomlagen in berechneten Positionen, Rechenprogramme SHELXTL-Plus, SHELXTL, ORTEP, PLATON-94, CSD-Nr. 406924, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1623.9(1)$, $b = 3386.1(2)$, $c = 1911.8(1) \text{ pm}$, $\beta = 91.69(1)^\circ$, $V = 10\,508(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.251 \text{ g cm}^{-3}$, 190 K, 82457 gemessene Reflexe, 19919 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.1761$), 5994 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 818 Parameter, $R_1 = 0.055$, wR_2 (alle Reflexe) = 0.0955.
- [13] Übersicht: P. O'Brien in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 3 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon/Elsevier, Oxford, **1995**, S. 175–206.
- [14] H. Plenio, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 348.

Synthese von doppelt ungesättigten Aldehyden und Ketonen über eine neuartige β -Decarbopalladierung**

Hiroto Harayama, Toshitsugu Kuroki, Masanari Kimura, Shuji Tanaka und Yoshinao Tamaru*

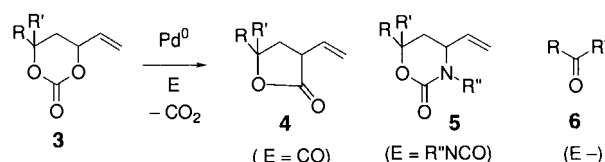
Wegen ihrer Bedeutung für die Synthesechemie und der interessanten mechanistischen Aspekte wurden übergangsmetallkatalysierte oder -geförderte Cyclisierungsreaktionen von $1,\omega$ -Enalen,^[1] -Encarbonsäureestern,^[2] -Dienalen,^[3] -Dienen^[4] und -Eninen^[5] innerhalb kurzer Zeit stark weiterentwickelt. Produkte dieser intensiv untersuchten Reaktionen sind vicinal difunktionalisierte Cycloalkane und Heterocyclen. Den umgekehrten Prozessen, den Ringöffnungen, dagegen wurde weniger Aufmerksamkeit zuteil. Wir berichten hier über die Palladium(0)-katalysierte Ringöffnung cyclischer 4-vinylsubstituierter Carbonate **1**, mit der eine Vielzahl von Dienalen und Dienonen **2** in hervorragender Ausbeute erhalten werden kann. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über die β -Decarbopalladierung des π -Allylpalladium-Intermediats **I** ($M = \text{Pd}$), formal eine Umkehrung der Nickel(0)-katalysierten Cyclisierung von **2** zu **I** ($M = \text{Ni}$), über die Mori et al. berichteten.^[3]



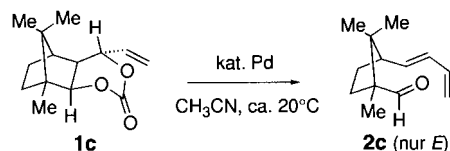
[*] Prof. Dr. Y. Tamaru, Dr. H. Harayama, T. Kuroki, Dr. M. Kimura, Dr. S. Tanaka
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Nagasaki University
Bunkyo-Machi 1-14, Nagasaki 852 (Japan)
Telefax: Int. + 958/47-9008
E-mail: tamaru@net.nagasaki-u.ac.jp

[**] Wir danken Herrn Y. Ohhama, NMR-Abteilung, für seinen technischen Beistand und dem japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur für die finanzielle Unterstützung.

Wir untersuchten an monocyclischen Carbonaten **3** die decarboxylierende Carbonylierung zu **4**, $E = \text{CO}$,^[6] und die Carbonat-Carbamat-Umwandlung unter Bildung von **5**, $E = \text{TsNCO}$, ArNCO .^[7] Dabei stellten wir fest, daß bei Abwesenheit des elektrophilen Agens E mit 0.05 Moläquivalenten $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ ($\text{dba} = \text{Dibenzylidenacetone}$) in wasserfreiem Acetonitril bei Raumtemperatur Aldehyde (z. B. Benzaldehyd in 88 % Ausbeute) und Ketone **6** (z. B. Dibenzylketon in 80 % Ausbeute) gebildet werden.



Um die Anwendungsbreite dieser Fragmentierung zu testen, setzten wir anschließend das tricyclische Carbonat **1c** unter mehreren Bedingungen um (Schema 1) und fanden, daß typi-



- | | |
|---|---|
| 1 | $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ / 72 h / 70% |
| 2 | $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3 + \text{P}(\text{OME})_3$ (0.4 Äquiv.) / 7 h / 82% |
| 3 | $[\text{Pd}(\text{PPh})_4]$ / 72 h / 75% |
| 4 | $[\text{PdCl}_2(\text{P}(\text{o-Tol})_3)_2]$ / 72 h / 0% |
| 5 | $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ / 120 h / 0% |

Schema 1. Ausbeute an **2c** in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. Für jeden Ansatz sind der Palladiumkatalysator (0.1 Äquiv.), die Reaktionszeit und die Ausbeute an **2c** angegeben. Beim vierten Ansatz trat keine, beim fünften fast keine Reaktion ein.

sche Palladium(0)-Komplexe unabhängig davon, ob sie Phosphan- oder Phosphitliganden enthalten, eine saubere Ringöffnung fördern (Ansätze 1–3). Alle Reaktionen gingen bei Raumtemperatur vonstatten und lieferten in guten Ausbeuten den stereochemisch einheitlichen *cis*-1,2,2-Trimethyl-3-(1,3-butadienyl)cyclopentancarbaldehyd (*E*)-**2c**. Das *E*-Isomer wurde anhand der Kopplungskonstanten der Olefinprotonen identifiziert ($J(\text{H}1, \text{H}2) = 15.4 \text{ Hz}$, 400-MHz- ^1H -NMR). Palladium(II)-Komplexe erwiesen sich dagegen als völlig unwirksam (Ansätze 4 und 5).

Die Resultate, die mit einer Reihe bi- und tricyclischer Carbonate **1** erhalten wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Es ist offensichtlich, daß die Reaktion eine große Bandbreite an Strukturvariationen toleriert und ihr Verlauf unabhängig von der Länge der Kohlenstoffkette zwischen den C-Atomen 5 und 6 ($n = 0, 1, 2, 4, 8$) sowie dem Substitutionsmuster im Olefinteil ist. Ferner konnten nicht nur Dienale, sondern auch Dienone in guten Ausbeuten erhalten werden (Nr. 5 und 9).

Die Stereochemie bei der Bildung der α,β -Dieneinheit von **2** kann anhand von Schema 2 verstanden werden. Wir postulieren, daß das *cis*-4,5-disubstituierte 2-Oxa-1-palladacyclopentan **II** durch oxidative Addition von Pd^0 an die O3-C4-Bindung von **1** unter Inversion der Konfiguration gebildet wird und über **IV** zur entsprechenden *trans*-Verbindung **III** isomerisiert (eine