

- [12] M. L. H. Green, L.-L. Wong, A. Seela, *Organometallics* **1992**, *11*, 2660, zit. Lit.
 [13] Übersichtsartikel: R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 89; S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927; J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *ibid.* **1994**, *94*, 373; M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395; M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1.
 [14] J. A. Connor, *Top. Curr. Chem.* **1977**, *71*, 71; J. K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, **1978**, S. 237–245; siehe auch: S. P. Nolan, D. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7844, zit. Lit.

Tabelle 1. Palladiumkatalysierte Cyclisierung von **1a** zu **2a** [Gl. (a)][a].

Nr.	Additiv	T [°C]	Ausb. [%][b]
1	–	70	33
2	PPh_3	RT	35
3	1-Octen	70	64 [c]
4	1-Octen	100	84
5	cod	RT	89
6	cod	RT	85 [d]

[a] **1a** (0.3 mmol) wurde in 3 mL Ethanol in 12–36 h in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.06 mmol, 20 Mol-%) und eines Additivs (PPh_3 0.12 mmol, 1-Octen 0.6 mmol, cod 0.12 mmol) umgesetzt. [b] NMR-spektroskopisch bestimmt mit *p*-Xylol als internem Standard. [c] Signifikante Mengen an **1a** wurden zurückerhalten. [d] Mit 5 Mol-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 20 Mol-% cod.

Alkenpalladiumkomplex-katalysierte intramolekulare Hydrocarbonierung von ε -Alkinmalonsäurenitrilen

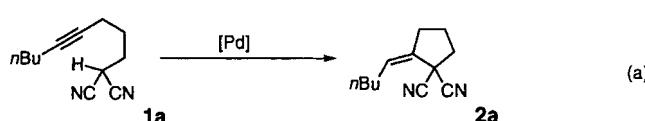
Naofumi Tsukada und Yoshinori Yamamoto*

Die Addition eines Kohlenstoffnucleophils an eine C-C-Mehrachbindungs ist in der organischen Synthese eine der wichtigsten Methoden zur C-C-Verknüpfung. Die Michael-Addition ist eine klassische und standardmäßig zu diesem Zweck angewandte Reaktion, bei der eine anionische Organometallspezies (NuM) an aktivierte Alkene addiert wird, die eine elektronenziehende Gruppe (Michael-Acceptor) tragen.^[1] Die Addition von NuM an nichtaktivierte Alkene^[2a, b] und die Addition von Pro-nucleophilen (NuH) an Michael-Acceptor^[3] finden in Gegenwart bestimmter Übergangsmetallkatalysatoren statt. So wurde festgestellt, daß mit Übergangsmetallkatalysatoren die „Hydrocarbonierung“ nichtaktivierter C-C-Mehrachbindungen über die Aktivierung von C-H-Bindungen reaktiver Methylen und Methine,^[4] terminaler Alkine,^[5] Aldehyde^[6] und aromatischer Ringe^[7] möglich ist. Dagegen sind Hydrocarbonierungen einfacher Alkine mit reaktiven Methylenen und Methinen abgesehen von der Gore-Balme-Carbocyclisierung^[8] unter basischen Bedingungen nach unserem Wissen nicht bekannt. Wir berichten hier über die intramolekulare Hydrocarbonierung von Alkinen mit aktiven Methinen, die unter neutralen und milden Bedingungen in Gegenwart eines 1,5-Cyclooctadien-Pd-Katalysators^[9] sehr gut möglich ist.

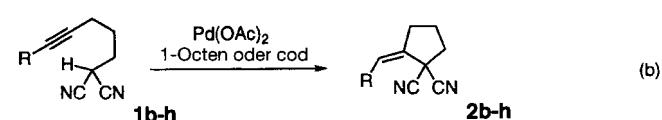
Zunächst untersuchten wir die palladiumkatalysierte Cyclisierung des Alkins **1a**, das eine Malonsäurenitrilgruppe am Ende der Kohlenstoffkette enthält [Gl. (a); Tabelle 1, 3]. Das ε -Al-

Ausbeute war unter diesen Bedingungen aber nicht besser (Nr. 2). Führte man diese Reaktion bei 70 °C durch, so verringerte sich die Ausbeute auf 25%. Bei Verwendung von 1-Octen als Additiv wurde **2a** stereoselektiv in 64% Ausbeute erhalten (Nr. 3); die Reaktion verlief allerdings nicht vollständig, und Palladiumschwarz bildete sich in einem frühen Stadium der Reaktion.^[10] Bei höheren Temperaturen war die Ausbeute an **2a** höher (Nr. 4), wahrscheinlich weil die Reaktion schneller war und abgeschlossen war, bevor sich das „ $\text{Pd}^{0\text{--}}$ -Intermediat zu Palladiumschwarz umsetzte. Die Verwendung von 1,5-Cyclooctadien (cod) als Additiv führte zu den besten Ergebnissen (Nr. 5). Die Reaktion verlief sogar bei Raumtemperatur glatt und lieferte **2a** in 89% Ausbeute, ohne daß sich Palladiumschwarz bildete. Es scheint, daß cod als Chelatligand für Palladium(0)-Zentren fungiert.^[11] Weiterhin konnte bei Verwendung von cod die Katalysatormenge von 20 auf 5 Mol-% verringert werden (Nr. 6). Es entstand ausschließlich das *Z*-Isomer **2a**, und in keinem Fall konnte das *E*-Isomer nachgewiesen werden. Die Alkenstruktur ließ sich durch NOE-NMR-Experimente zweifelsfrei bestimmen. Mit $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ und dppf wurden **2a** in sehr geringer Ausbeute sowie mehrere nicht identifizierte Verbindungen erhalten (dba = Dibenzylidenaceton, dppf = 1,1-Bis(oliphenylphosphanyl)ferrocen). In Gegenwart von $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ lief die Reaktion gar nicht ab. Setzte man **1a** in Toluol/Ethanol (5/1) und in THF/Ethanol (5/1) in Gegenwart einer Mischung aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 Mol-%) sowie cod (20 Mol-%) um, erhielt man **2a** glatt in 88 bzw. 83% Ausbeute.

Die Ergebnisse der Cyclisierungen mit unterschiedlichen ε -Alkinmalonsäurenitrilen **1** sind in Tabelle 2 zusammengefaßt [Gl. (b); Tabelle 3]. Die Reaktion von **1b**, das eine endständige Dreifachbindung enthält, war langsam und lieferte das Methylenyclopantan **2b** in 39% Ausbeute (Nr. 1). Der Grund für die



kinmalonsäurenitril **1a** cyclisierte in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in Ethanol bei 70 °C zum Alkylidencyclopantan **2a** in 33% Ausbeute, wobei auch nichtidentifizierte Produkte entstanden (Nr. 1). Die Verwendung von Ethanol als Solvens war unbedingt erforderlich; in nichtprotischen Lösungsmitteln wie Toluol und THF lief die Reaktion nicht ab. In Gegenwart von PPh_3 cyclisierte **1a** bei Raumtemperatur ebenfalls zu **2a**, die



langsame Reaktion und die niedrige Ausbeute könnte die oxidative Addition einer Pd^0 -Spezies an die C-H-Bindung der terminalen Dreifachbindung sein.^[5] Das Methylacetylderivat **1c** reagierte zu **2c** in guter Ausbeute (Nr. 2). Die Reaktion von **1d**, das eine Hydroxygruppe aufweist, führte zu **2d** in ebenfalls hoher Ausbeute (Nr. 3), ohne daß Furan- und Pyranderivate entstanden, die bei palladiumkatalysierten Cyclisierungen von Hydroxyacetylenen die Hauptprodukte waren.^[12] Interessant ist, daß **1d** und **1e**, die eine freie bzw. eine geschützte Hydroxy-

[*] Prof. Dr. Y. Yamamoto, Dr. N. Tsukada

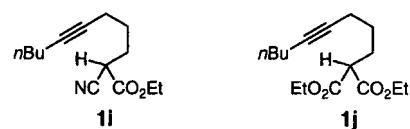
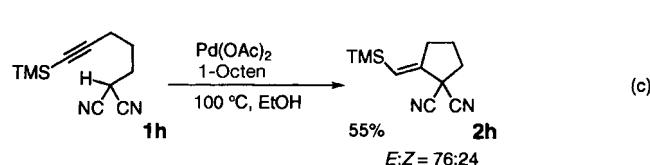
Department of Chemistry, Graduate School of Science
 Tohoku University
 Sendai 980-77 (Japan)
 Telefax: Int. +22/217-6784

Tabelle 2. Cyclisierungen von ε -Alkinmalonsäurenitrilen 1 zu 2 [Gl. (b)][a].

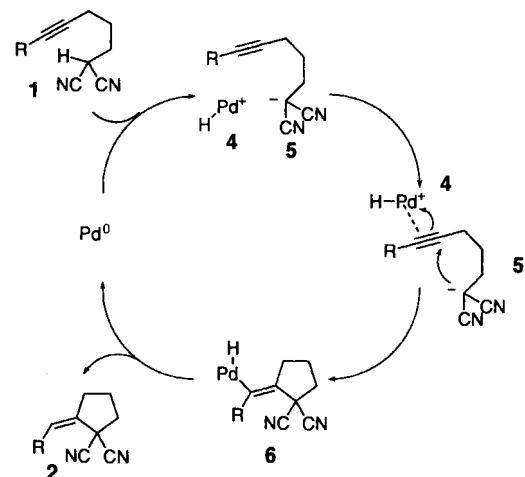
Nr.	1	R	Ausb. [%][b]
1	1b	H	39
2	1c	Me	70
3	1d	HO(CH ₂) ₃	76
4	1e	TBDMS-O(CH ₂) ₃	80
5	1f	TBDMS-OCH ₂	80
6	1g	Ph	73[c]
7	1h	TMS	84[d]

[a] In Toluol/Ethanol (5/1) wurde 1 (0.3 mol) bei Raumtemperatur in 30–96 h in Gegenwart von 5 Mol-% Pd(OAc)₂ und 20 Mol-% cod umgesetzt. TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl, TMS = Trimethylsilyl. [b] Isoliertes Produkt. [c] Mischung aus 2g und 3 (93:7, NMR-spektroskopisch bestimmt). [d] Mischung aus Z- und E-Isomer (91:9, NMR-spektroskopisch bestimmt).

gruppe enthalten, zu den Cyclisierungsprodukten in ähnlich hohen chemischen Ausbeuten reagierten (Nr. 3, 4). Der Propargylether 1f gab 2f in hoher Ausbeute (Nr. 5). Nur 1g ging sowohl *exo*- als auch *endo*-Cyclisierungen ein, wobei eine 93:7-Mischung aus dem Benzylidencyclopentan 2g und dem Phenylcyclohexen 3 entstand (Nr. 6). Bei der Cyclisierung von 1h wurde eine Mischung aus Z- und E-Isomer im Verhältnis 91:9 erhalten (84% Ausbeute). Interessant ist, daß die Cyclisierung von 1h in Gegenwart von 1-Octen statt cod als Additiv überwiegend zum E-Isomer führte^[13] [Gl. (c)], während bei Reaktionen von 1a und 1c–g unter den gleichen Bedingungen keine E-Isomere gebildet wurden (Tabelle 1, Nr. 4). Bei Reaktionen mit anderen Pronucleophilen wie dem Cyanester 1i und dem Diester 1j wurden keine Cyclisierungsprodukte erhalten.



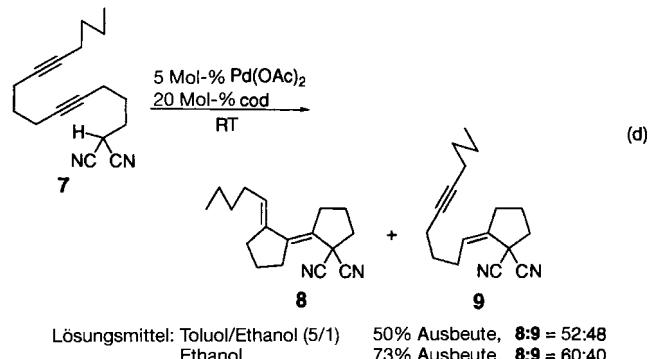
Wahrscheinlich verläuft die Addition reaktiver Methine und Methylene an 1,3-Diene und Allene über π -Allylpalladiumintermediate, die durch Insertion einer Doppelbindung in eine Pd-H-Bindung gebildet werden und an die sich die Pronucleophile anschließend addieren.^[14] Die Bildung von 2 aus 1 lässt sich aber mit einer Hydridaddition an die ungesättigte C-C-Bindung nicht erklären. In Schema 1 ist ein plausibler Mechanismus gezeigt: Der kationische Hydridopalladiumkomplex 4 und das Carbanion 5 entstehen durch die Übertragung eines Protons von $\text{HC}(\text{CN})_2\text{R}$ auf die Palladium(0)-Spezies. Zwar ist die Rolle von Ethanol noch nicht eindeutig geklärt, doch vermutlich fördert es die Bildung von 4.^[14] Nach der Koordination von 4 an die Dreifachbindung von 5 schließt sich die schnelle intramolekulare Cyclisierung von 5 auf der der Palladiumspezies gegenüberliegenden Seite an. Diese Addition ist schneller als eine Insertion des Alkins in die Pd-H-Bindung (Hydropalladiierung) und liefert die Vinylpalladiumverbindung 6.^[15] Die reduktive Eliminierung einer Palladium(0)-Spezies aus 6 liefert das Cyclisierungs-



Schema 1. Möglicher Mechanismus der Cyclisierung von 1.

produkt 2. Die Z-Geometrie von 2 ist mit diesem Mechanismus in Einklang.

Die Cyclisierung des Diinylmalonsäurenitrils 7 lieferte das Tandemcyclisierungsprodukt 8 und das Monocyclisierungsprodukt 9 [Gl. (d); Tabelle 3]. Beim der Umsetzung von 9 unter den



Reaktionsbedingungen wurde 8 nicht erhalten.^[14] Dieses Ergebnis stützt die Vermutung, daß 6 am Katalysezyklus beteiligt ist. Die Ethanolmenge hatte keinen signifikanten Einfluß auf das Verhältnis von 8 zu 9.

Während [(cod)₂Ni] als Katalysator und Reagens in der organischen Synthese häufig genutzt wird, ist die Verwendung eines [(cod)Pd⁰]-Komplexes als Katalysator unseres Wissens beispiellos.

Experimentelles

Repräsentative Arbeitsvorschrift zur Synthese von 2e aus 1e: Zu einer Lösung von 3.4 mg (0.015 mmol) Pd(OAc)₂ in 1.0 mL Toluol wurden unter Argon 0.5 mL Ethanol und 7.4 mL (0.06 mmol) 1,5-Cyclooctadien gegeben. Die Mischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann gab man eine Lösung von 91 mg (0.3 mmol) 1e in 1.5 mL Toluol zu und rührte die Reaktionslösung bei Raumtemperatur, wobei der Reaktionsverlauf dünnenschichtchromatographisch verfolgt wurde. Nach 84 h war 1e vollständig verbraucht. Die Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat als Eluens durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Nach dem Einengen und säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat) wurde 2e in 80% Ausbeute (73 mg) erhalten.

Eingegangen am 20. Mai 1997 [Z10453]

Stichwörter: Alkenkomplexe · Alkine · C-H-Aktivierung · Cyclisierungen · Palladium

Tabelle 3. Spektroskopische Daten der Alkylidencyclopentane **2**, **8** und **9**.

- 2a:** IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2959, 2934, 2874, 2245, 1452, 1381, 1192, 665 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.94 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.34–1.54 (m, 4H), 1.93 (m, 2H), 2.37 (m, 2H), 2.48–2.60 (m, 4H), 5.78 (tt, J = 2.0, 7.5 Hz, 1H); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (188.27): C 76.55, H 8.57, N 14.88; gef.: C 76.800, H 8.677, N 14.764
- 2b:** IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3000–2800, 2247, 1661, 1452, 1435, 1194, 918 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.05 (m, 2H), 2.48 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 2.62 (tq, J = 2.4, 7.5 Hz, 2H), 5.46 (m, 1H), 5.69 (m, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 23.61, 30.24, 38.48, 39.75, 115.24, 144.94
- 2c:** IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3036, 3000–2800, 2247, 1450, 1382, 1194 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.93 (m, 2H), 1.98 (dt, J = 2.2, 7.2 Hz, 3H), 2.52 (m, 2H), 2.57 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 5.90 (tq, J = 2.0, 7.2 Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.79, 24.64, 32.98, 33.50, 41.23, 115.00, 126.79, 135.38; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2$ (146.19): C 73.94, H 6.90, N 19.17; gef.: C 74.146, H 7.175, N 18.827
- 2d:** IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3393, 3000–2800, 2245, 1724, 1450, 1192, 1057 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.79 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 2.42–2.60 (m, 6H), 3.72 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 5.81 (tt, J = 2.0, 7.7 Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 24.70, 26.20, 31.37, 33.12, 33.65, 41.29, 62.00, 115.45, 131.99, 135.05; HR-MS: m/z ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$: 190.1107, gef.: 190.1111
- 2e:** IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3000–2800, 2245, 1472, 1256, 1107, 837, 777 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.06 (s, 6H), 0.90 (s, 9H), 1.73 (m, 2H), 1.93 (m, 2H), 2.43 (m, 2H), 2.50–2.60 (m, 4H), 3.69 (t, J = 6.4 Hz, 2H), 5.83 (tt, J = 2.0, 7.5 Hz, 1H); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OSi}$ (304.50): C 67.05, H 9.27, N 9.20; gef.: C 67.304, H 9.294, N 9.221
- 2f:** IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3028, 3000–2800, 2247, 1472, 1464, 1256, 1107, 839, 779 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.14 (s, 6H), 0.93 (s, 9H), 1.94 (m, 2H), 2.56 (m, 4H), 4.52 (dt, J = 2.0, 5.5 Hz, 2H), 5.91 (tt, J = 2.0, 5.5 Hz, 1H); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OSi}$ (276.45): C 65.17, H 8.75, N 10.14; gef.: C 65.435, H 8.720, N 10.003
- 2g:** IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3100–2800, 2243, 1495, 1437, 1192, 752, 700 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.06 (m, 2H), 2.61 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 2.78 (dt, J = 2.0, 7.2 Hz, 2H), 6.90 (s, 1H), 7.34–7.50 (m, 5H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 23.59, 33.39, 35.17, 42.55, 114.84, 128.57, 128.64, 128.78, 131.47, 134.34, 135.13
- 3:** $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.03 (m, 2H), 2.39 (q, J = 5.5 Hz, 2H), 2.53 (m, 2H), 6.28 (t, J = 3.4 Hz, 1H), 7.36–7.54 (m, 5H)
- (E)-2h:** IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3000–2800, 2247, 1626, 1250, 941, 843 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.17 (s, 9H), 2.07 (m, 2H), 2.43 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 2.57 (dt, J = 2.6, 7.5 Hz, 2H), 6.24 (t, J = 2.6 Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz): δ = -1.09, 24.11, 30.00, 38.78, 41.39, 115.64, 130.70, 150.57; HR-MS: m/z ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Si}$: 204.1083, gef.: 204.1071
- (Z)-2h:** IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3000–2800, 2247, 1730, 1630, 1252, 862, 843 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.29 (s, 9H), 1.93 (m, 2H), 2.52–2.66 (m, 4H), 5.94 (s, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = -0.28, 23.84, 36.28, 36.58, 42.42, 116.10, 132.43, 150.43; HR-MS: m/z ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Si}$: 204.1083, gef.: 204.1083
- 8:** IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3044, 3000–2800, 2247, 1450 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.92 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 1.28–1.48 (m, 4H), 1.83 (m, 2H), 2.02 (m, 2H), 2.14 (q, J = 6.8 Hz, 2H), 2.43 (m, 2H), 2.55 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.64 (m, 2H), 2.74 (m, 2H), 5.64 (t, J = 7.2 Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.95, 22.43, 23.67, 25.46, 30.11, 30.49, 31.56, 32.87, 33.16, 37.83, 40.90, 115.23, 125.23, 129.99, 141.25, 143.20; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (254.38): C 80.27, H 8.72, N 11.02; gef.: C 80.217, H 8.724, N 10.950
- 9:** IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3000–2800, 2245, 1452, 1437, 1192 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.91 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.34–1.54 (m, 4H), 1.70 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 2.16 (m, 2H), 2.25 (m, 2H), 2.42–2.60 (m, 6H), 5.80 (t, J = 7.5 Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.60, 18.40, 18.51, 21.93, 24.68, 27.94, 28.87, 31.13, 33.15, 33.66, 41.44, 78.96, 81.17, 115.34, 131.88, 134.89; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (254.38): C 80.27, H 8.72, N 11.02; gef.: C 80.434, H 8.918, N 10.928

*L*ettern **Lett.** **1992**, **33**, 1831; 1,3-Enine: f) M. M. Salter, V. Gevorgen, S. Saito, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, **17**; Allen: g) Y. Yamamoto, M. Al-Masum, N. Asao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, **116**, 6019; h) B. M. Trost, V. J. Gerus, *ibid.* **1995**, **117**, 5156; i) L. Besson, J. Goré, B. Cazes, *Tetrahedron Lett.* **1995**, **36**, 3853; j) Y. Yamamoto, M. Al-Masum, N. Fujiwara, N. Asao, *ibid.* **1995**, **36**, 2811; k) Y. Yamamoto, M. Al-Masum, *Synlett* **1995**, 969; l) Y. Yamamoto, M. Al-Masum, N. Fujiwara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, **381**; m) Y. Yamamoto, M. Al-Masum, A. Takeda, *ibid.* **1996**, **831**.

- [5] a) B. M. Trost, C. Chan, C. Rühter, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, **109**, 3486; b) B. M. Trost, S. Matsubara, J. J. Caringi, *ibid.* **1989**, **111**, 8745; c) B. M. Trost, G. Kottirsch, *ibid.* **1990**, **112**, 2816; d) M. Yamaguchi, K. Omata, M. Hirama, *Tetrahedron Lett.* **1994**, **35**, 5689; e) M. Yamaguchi, Y. Kido, K. Omata, M. Hirama, *Synlett* **1995**, 1181.
- [6] Intramolekulare Reaktionen: a) R. C. Larock, K. Oertle, G. F. Potter, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, **102**, 190; b) R. E. Campbell, C. F. Lochow, K. P. Vora, R. G. Miller, *ibid.* **1980**, **102**, 5824; c) K. P. Gable, G. A. Benz, *Tetrahedron Lett.* **1991**, **32**, 3473; intermolekulare Reaktionen: d) T. Kondo, M. Akazome, Y. Tsuji, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.* **1990**, **55**, 1286; e) T. Tsuda, T. Kujor, T. Saegusa, *ibid.* **1990**, **55**, 2554; asymmetrische Additionen: f) X. M. Wu, K. Funakoshi, K. Sakai, *Tetrahedron Lett.* **1993**, **34**, 5927; g) R. W. Banhart, X. Wang, P. Noheda, S. H. Bergens, J. Whelan, B. Bosnich, *Tetrahedron* **1994**, **50**, 4335.
- [7] S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature (London)* **1993**, **336**, 529.
- [8] a) N. Monteiro, G. Balme, J. Gore, *Tetrahedron Lett.* **1991**, **32**, 1645; b) N. Monteiro, J. Gore, G. Balme, *Tetrahedron* **1992**, **48**, 10103.
- [9] Es ist bekannt, daß Cyclisierungen von Acetylenecarbonylverbindungen bei hohen Temperaturen und in Gegenwart von Lewis-Säuren oder Cobaltkatalysatoren über eine En-Reaktion verlaufen. Thermische Cyclisierungen: a) J. M. Conia, P. Le Perche, *Synthesis* **1975**, 1; Lewis-Säure-katalysierte Cyclisierungen: b) M. A. Boaventura, J. Drouin, J. M. Conia, *ibid.* **1983**, 801; c) W. P. Jackson, S. V. Ley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1* **1981**, 1516; cobaltkatalysierte Cyclisierungen: d) R. Stamm, M. Malacria, *Synlett* **1994**, 92; e) P. Cruciani, C. Aubert, M. Malacria, *Tetrahedron Lett.* **1994**, **35**, 6677; f) R. Stamm, C. Aubert, M. Malacria, *J. Org. Chem.* **1996**, **61**, 2699.
- [10] Möglicherweise wird $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in situ von 1-Octen zu einer sehr reaktiven Pd^0 -Spezies reduziert, die die Hydrocarbonierung effizient katalysiert.
- [11] M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton* **1977**, 271.
- [12] K. Utimoto, *Pure Appl. Chem.* **1983**, **55**, 1845; M. Suzuki, A. Yanagisawa, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, **110**, 4718.
- [13] Da das Z-Isomer von **2h** unter diesen drastischen Bedingungen (100°C) nicht isomerisierte und die Reaktion bei Raumtemperatur ebenfalls hauptsächlich das E-Isomer lieferte, hing die E/Z-Selektivität vom Additiv (cod oder 1-Octen) ab.
- [14] Beim Versuch, die Pd-H -Spezies in Toluol/Essigsäure (10/1) oder THF/Essigsäure (10/1) herzustellen, entsteht nicht **2**, sondern man erhält die Ausgangsverbindung zurück. B. M. Trost, D. L. Romero, F. Riss, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, **116**, 4268; siehe auch: B. M. Trost, F. D. Toste, *ibid.* **1996**, **118**, 6305.
- [15] G. Fournet, G. Balme, J. Gore, *Tetrahedron* **1991**, **47**, 6293; D. Bouyssi, G. Balme, J. Gore, *Tetrahedron Lett.* **1991**, **32**, 6541.

Ligandeneffekte bei der diastereoselektiven Addition von Organocerverbindungen an Carbonylverbindungen**

Carmen Alcaraz und Ulrich Groth*

Eine der wichtigsten Anwendungen der Lanthanoide in der präparativen Organischen Chemie ist die Addition von Organocerverbindungen an Carbonylverbindungen.^[1] Aufgrund ihrer geringen Basizität und hohen Nucleophilie führen sie bei der Reaktion mit leicht enolisierbaren Substraten zu höheren Ausbeuten als die entsprechenden Organolithium- oder Organo-

[*] Prof. Dr. U. Groth, Dr. C. Alcaraz
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 10, D-78457 Konstanz
Telefax: Int. +7531/884155
E-mail: Ulrich.Groth@uni-konstanz.de

[**] Lanthanoide in der Organischen Synthese, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der EU-Kommission, Directorate General XII, und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. C. A. dankt der EU-Kommission für ein Individualstipendium (Nr. ERBCHBI-CT94-1465). – 1. Mitteilung: Lit. [4b].