

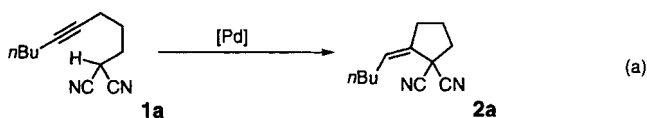
- [12] M. L. H. Green, L.-L. Wong, A. Seela, *Organometallics* **1992**, *11*, 2660, zit. Lit.  
 [13] Übersichtsartikel: R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 89; S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927; J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *ibid.* **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.

## Alkenpalladiumkomplex-katalysierte intramolekulare Hydrocarbonierung von $\varepsilon$ -Alkinmalonsäurenitrilen

Naofumi Tsukada und Yoshinori Yamamoto\*

Die Addition eines Kohlenstoffnucleophils an eine C-C-Mehrfachbindung ist in der organischen Synthese eine der wichtigsten Methoden zur C-C-Verknüpfung. Die Michael-Addition ist eine klassische und standardmäßig zu diesem Zweck angewendete Reaktion, bei der eine anionische Organometallspezies (NuM) an aktivierte Alkene addiert wird, die eine elektronenziehende Gruppe (Michael-Acceptor) tragen.<sup>[1]</sup> Die Addition von NuM an nichtaktivierte Alkene<sup>[2a, b]</sup> und die Addition von Pro-nucleophilen (NuH) an Michael-Acceptoren<sup>[3]</sup> finden in Gegenwart bestimmter Übergangsmetallkatalysatoren statt. So wurde festgestellt, daß mit Übergangsmetallkatalysatoren die „Hydrocarbonierung“ nichtaktivierter C-C-Mehrfachbindungen über die Aktivierung von C-H-Bindungen reaktiver Methylene und Methine,<sup>[4]</sup> terminaler Alkine,<sup>[5]</sup> Aldehyde<sup>[6]</sup> und aromatischer Ringe<sup>[7]</sup> möglich ist. Dagegen sind Hydrocarbonierungen einfacher Alkine mit reaktiven Methylenen und Methinen abgesehen von der Gore-Balme-Carbocyclisierung<sup>[8]</sup> 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<sup>[9]</sup> 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  $\varepsilon$ -Al-



kinmalonsäurenitril **1a** cyclisierte in Gegenwart von Pd(OAc)<sub>2</sub> in Ethanol bei 70 °C zum Alkyldencyclopentan **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<sub>3</sub> cyclisierte **1a** bei Raumtemperatur ebenfalls zu **2a**, die

\* 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

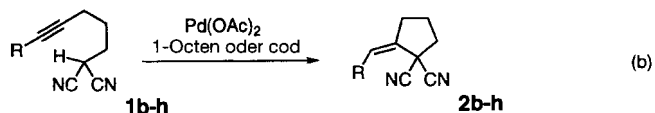
Tabelle 1. Palladiumkatalysierte Cyclisierung von **1a** zu **2a** [Gl. (a)] [a].

Nr.	Additiv	T [°C]	Ausb. [%] [b]
1	–	70	33
2	PPh <sub>3</sub>	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 Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.06 mmol, 20 Mol-%) und eines Additivs (PPh<sub>3</sub> 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-% Pd(OAc)<sub>2</sub> und 20 Mol-% cod.

Ausbeute war unter diesen Bedingungen aber nicht besser (Nr. 2). Führt 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.<sup>[10]</sup> Bei höheren Temperaturen war die Ausbeute an **2a** höher (Nr. 4), wahrscheinlich weil die Reaktion schneller war und abgeschlossen war, bevor sich das „Pd<sup>0</sup>“-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.<sup>[11]</sup> 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 [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>]·CHCl<sub>3</sub> und dppf wurden **2a** in sehr geringer Ausbeute sowie mehrere nicht identifizierte Verbindungen erhalten (dba = Dibenzylidenacetone, dppf = 1,1-Bis(oliphenylphosphanyl)ferrocen). In Gegenwart von [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>]·CHCl<sub>3</sub> und [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] 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 Pd(OAc)<sub>2</sub> (5 Mol-%) sowie cod (20 Mol-%) um, erhielt man **2a** glatt in 88 bzw. 83 % Ausbeute.

Die Ergebnisse der Cyclisierungen mit unterschiedlichen  $\varepsilon$ -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 Methylencyclopentan **2b** in 39 % Ausbeute (Nr. 1). Der Grund für die



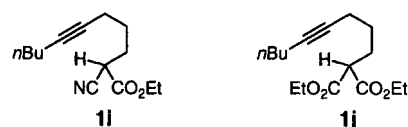
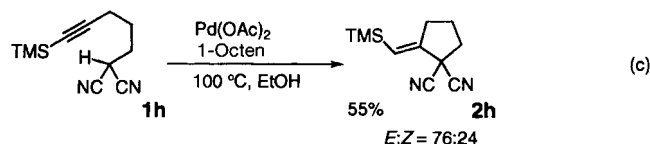
langsame Reaktion und die niedrige Ausbeute könnte die oxidative Addition einer Pd<sup>0</sup>-Spezies an die C-H-Bindung der terminalen Dreifachbindung sein.<sup>[15]</sup> Das Methylacetylderivat **1c** reagierte zu **2c** in guter Ausbeute (Nr. 2). Die Reaktion von **1d**, das eine Hydroxygruppe aufweist, führte zu **2d** in ebenfalls hoher Ausbeute (Nr. 3), ohne daß Furan- und Pyraninderivate entstanden, die bei palladiumkatalysierten Cyclisierungen von Hydroxyacetylenen die Hauptprodukte waren.<sup>[12]</sup> Interessant ist, daß **1d** und **1e**, die eine freie bzw. eine geschützte Hydroxy-

Tabelle 2. Cyclisierungen von  $\varepsilon$ -Alkinmalonsäurenitrilen **1** zu **2** [Gl. (b)] [a].

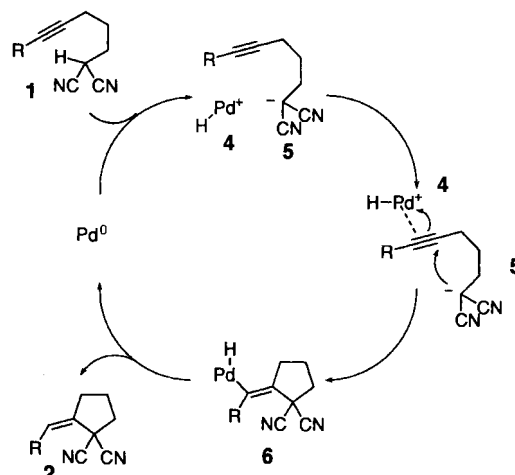
Nr.	<b>1</b>	R	Ausb. [%] [b]
1	<b>1b</b>	H	39
2	<b>1c</b>	Me	70
3	<b>1d</b>	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	76
4	<b>1e</b>	TBDMS-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	80
5	<b>1f</b>	TBDMS-OCH <sub>2</sub>	80
6	<b>1g</b>	Ph	73 [c]
7	<b>1h</b>	TMS	84 [d]

[a] In Toluol/Ethanol (5/1) wurde **1** (0.3 mol) bei Raumtemperatur in 30–96 h in Gegenwart von 5 Mol-% Pd(OAc)<sub>2</sub> 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<sup>[13]</sup> [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.

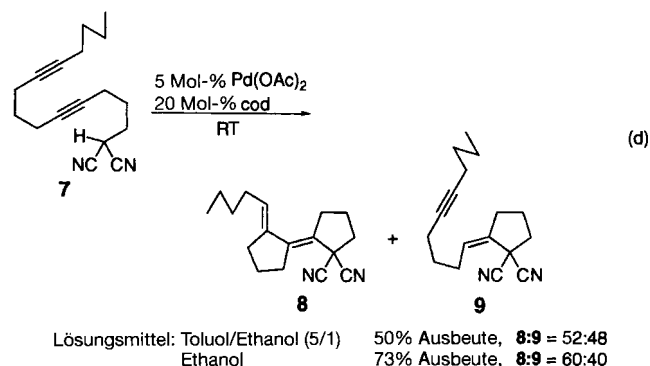


Wahrscheinlich verläuft die Addition reaktiver Methine und Methylene an 1,3-Diene und Allene über  $\pi$ -Allylpalladiumintermediate, die durch Insertion einer Doppelbindung in eine Pd-H-Bindung gebildet werden und an die sich die Pronucleophile anschließend addieren.<sup>[4]</sup> Die Bildung von **2** 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 HC(CN)<sub>2</sub>R auf die Palladium(0)-Spezies. Zwar ist die Rolle von Ethanol noch nicht eindeutig geklärt, doch vermutlich fördert es die Bildung von **4**.<sup>[14]</sup> 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 (Hydropalladierung) und liefert die Vinylpalladiumverbindung **6**.<sup>[15]</sup> 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.<sup>[14]</sup> 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)<sub>2</sub>Ni] als Katalysator und Reagens in der organischen Synthese häufig genutzt wird, ist die Verwendung eines [(cod)Pd<sup>0</sup>]-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)<sub>2</sub> 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 dünnschichtchromatographisch 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 Alkyldicyclopentane **2**, **8** und **9**.

<b>2a</b> : IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2959, 2934, 2874, 2245, 1452, 1381, 1192, 665 $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 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
<b>2b</b> : IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3000–2800, 2247, 1661, 1452, 1435, 1194, 918 $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 2.05 (m, 2H), 2.48 (t, $J$ = 6.9 Hz, 2H), 2.62 (tt, $J$ = 2.4, 7.5 Hz, 2H), 5.46 (m, 1H), 5.69 (m, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 23.61, 30.24, 38.48, 39.75, 115.24, 144.94
<b>2c</b> : IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3036, 3000–2800, 2247, 1450, 1382, 1194 $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 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 (tt, $J$ = 2.0, 7.2 Hz, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 14.79, 24.64, 32.98, 33.50, 41.23, 115.00, 126.79, 135.38; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$ (146.19): C 73.94, H 6.90, N 19.17; gef.: C 74.146, H 7.175, N, 18.827
<b>2d</b> : IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3393, 3000–2800, 2245, 1724, 1450, 1192, 1057 $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 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, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 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
<b>2e</b> : IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3000–2800, 2245, 1472, 1256, 1107, 837, 777 $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 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 $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{OSi}$ (304.50): C 67.05, H 9.27, N 9.20; gef.: C 67.304, H 9.294, N 9.221
<b>2f</b> : IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3028, 3000–2800, 2247, 1472, 1464, 1256, 1107, 839, 779 $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 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
<b>2g</b> : IR (KBr): $\nu$ = 3100–2800, 2243, 1495, 1437, 1192, 752, 700 $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 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, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 23.59, 33.39, 35.17, 42.55, 114.84, 128.57, 128.64, 128.78, 131.47, 134.34, 135.13
<b>3</b> : $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 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)
( <b>E</b> )- <b>2h</b> : IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3000–2800, 2247, 1626, 1250, 941, 843 $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 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): $\delta$ = –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
( <b>Z</b> )- <b>2h</b> : IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3000–2800, 2247, 1730, 1630, 1252, 862, 843 $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 0.29 (s, 9H), 1.93 (m, 2H), 2.52–2.66 (m, 4H), 5.94 (s, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = –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
<b>8</b> : IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3044, 3000–2800, 2247, 1450 $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 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, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 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 $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (254.38): C 80.27, H 8.72, N 11.02; gef.: C 80.217, H 8.724, N 10.950
<b>9</b> : IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3000–2800, 2245, 1452, 1437, 1192 $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 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, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 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 $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (254.38): C 80.27, H 8.72, N 11.02; gef.: C 80.434, H 8.918, N 10.928

- [1] P. Perlmutter, *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, **1992**; M. E. Jung in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**, Kap. 1.1, S. 1–67.
- [2] a) L. S. Hegedus in Lit. [2c], S. 571; b) zur Carbometallierung siehe: P. Knochel in Lit. [2c], S. 865; c) *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1990**.
- [3] a) S.-I. Murahashi, T. Naota, H. Taki, M. Mizuno, H. Takaya, S. Komiya, Y. Mizuho, N. Oyasato, M. Hiraoka, M. Hirano, A. Fukuoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12436, zit. Lit.; b) E. Gómez-Bengoa, J. M. Cuerva, C. Mateo, A. M. Echavarren, *ibid.* **1996**, *118*, 8553.
- [4] 1,3-Diene: a) K. Takahashi, A. Miyake, G. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 1183; b) O. S. Andell, J.-E. Bäckvall, C. Moberg, *Acta. Chem. Scand. Ser. B* **1986**, *40*, 184; c) R. Baker, R. J. Popplestone, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3575; d) P. W. Jolly, N. Kokel, *Synthesis* **1990**, 771; e) B. M. Trost, L. Zhi, *Tetra-*

- dron Lett.* **1992**, *33*, 1831; 1,3-Enine: f) M. M. Salter, V. Gevorgian, S. Saito, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 17; Allene: g) Y. Yamamoto, M. Al-Masum, N. Asao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6019; h) B. M. Trost, V. J. Gerusz, *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. Rühler, *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 Acetylen-carbonylverbindungen 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. Stammer, M. Malacria, *Synlett* **1994**, 92; e) P. Cruciani, C. Aubert, M. Malacria, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6677; f) R. Stammer, 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  $\text{Pd}^0$ -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. Rise, *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 Organocerverbindung an Carbonylverbindungen\*\*

Carmen Alcaraz und Ulrich Groth\*

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

[\*] 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].