

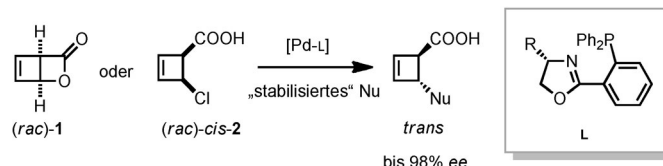
# Palladium-katalysierte allylische Substitution an viergliedrigen Ringen: Bildung von $\eta^1$ -Allylkomplexen und elektrocyclische Ringöffnung\*\*

Daide Audisio, Gopinadhanpillai Gopakumar, Lan-Gui Xie, Luís G. Alves, Cornelia Wirtz, Ana M. Martins, Walter Thiel, Christophe Farès und Nuno Maulide\*

Allylpalladiumkomplexe wurden wegen ihrer Relevanz in der homogenen Katalyse in den vergangenen Dekaden intensiv studiert. Sie sind Schlüsselintermediate katalytischer allylischer Substitutionsreaktionen (oder Tsuji-Trost-Reaktionen), und ein hoher Aufwand wurde betrieben, um ihre Strukturen in Lösung und ihr mechanistisches Verhalten im Detail aufzuklären.<sup>[1]</sup> 1,3-Diphenylpropenylacetate und -carbonate sind die linearen Standardsysteme für Studien von Allylpalladium-Intermediaten.<sup>[2]</sup> Beim Einsatz von cyclischen Substraten, den Cycloalk-2-enylestern, werden oft die unerwünschten  $\beta$ -Hydrideliminierungen beobachtet, welche die Stabilität der resultierenden Metallkomplexe beeinträchtigen, da sie zu den entsprechenden Cycloalkyldien-Nebenprodukten führen.<sup>[3,4]</sup> Allylpalladiumkomplexe von vier- und fünfgliedrigen Ringsystemen sind bisher nahezu unerforscht.<sup>[4]</sup>

Wir haben unlängst eine diastereodivergente Synthese von 3,4-disubstituierten Cyclobuten-derivaten durch eine Palladium-katalysierte deracemisierende asymmetrische allylische Alkylierung beschrieben.<sup>[5]</sup> Während dieser Studien bemerkten wir ein ungewöhnliches Verhalten der Allylelektrophile (*rac*)-**1** und (*rac*)-*cis*-**2** in Gegenwart von Phosphanyl-Oxazolin-Liganden **L** (Schema 1): Wir konnten zeigen, dass der nukleophile Angriff von stabilisierten Carbanionen (d.h. Malonaten, Azlactonen,  $\beta$ -Ketoestern) am vermeintlichen  $\eta^3$ -Allylintermediat die *trans*-Cyclobutenprodukte mit ausgezeichneten Diastereo- und Enantioselektivitäten liefert.

Dieses ungewöhnliche Verhalten von viergliedrigen cyclischen Systemen in Gegenwart des Liganden **L** sowie die



**Schema 1.** Stereoselektive Synthese von *trans*-disubstituierten Cyclobutenen aus (*rac*)-**1** und (*rac*)-*cis*-**2** mit globaler Konfigurationsumkehr. Nu = Nukleophil.

Tatsache, dass bisher keine entsprechenden Literaturbeispiele bekannt waren, gaben Anlass zu weiteren Untersuchungen dieses Phänomens. Hier präsentieren wir unsere ersten Befunde bezüglich der einmaligen Struktur und Reaktivität von Cyclobuten-3-ylpalladiumkomplexen sowie zuvor unbekannte elektrocyclische Ringöffnungen von Organopalladiumderivaten.

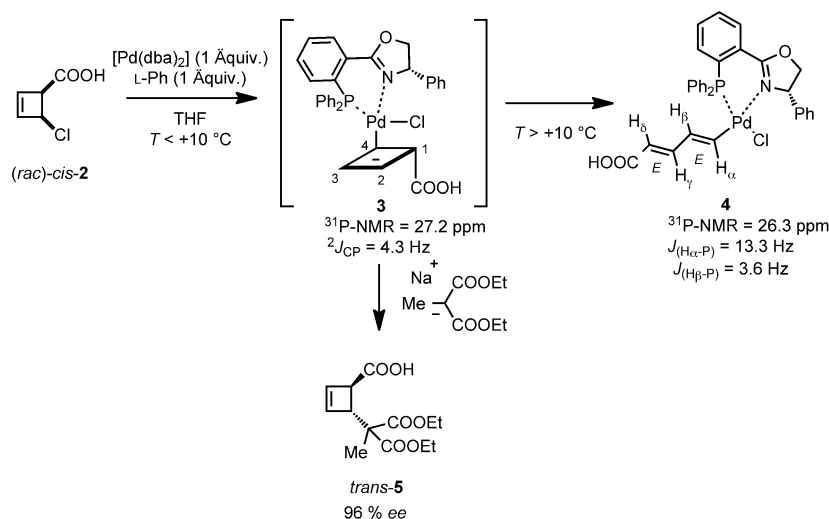
Die Addition von stöchiometrischen Mengen **L**-Ph und  $[Pd(dba)_2]$  (*dba* = *trans,trans*-Dibenzylidenacetone) an das Substrat (*rac*)-*cis*-**2** verläuft augenblicklich bei  $-30^\circ C$  (Schema 2), jedoch ist das daraus resultierende Intermediat **3** bei Raumtemperatur instabil. Dennoch war es möglich, dieses Intermediat zu studieren und NMR-spektroskopisch bei  $-30^\circ C$  zu charakterisieren (Schema 2). Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum war diagnostisch für einen  $\eta^1$ -Allylintermediat, mit charakteristischen chemischen Verschiebungen bei  $\delta = 129.1$ , 147.9 und 46.0 ppm für C2, C3 bzw. C4 (Pd-tragend).<sup>[6]</sup> Im Einklang mit Literaturberichten für die Anordnung von Liganden um ein quadratisch-planares  $Pd^{II}$ -Zentrum befindet sich die  $\eta^1$ -Allylgruppe in der *trans*-Position zum Stickstoffdonor in **L**-Ph, einem Liganden mit schwächerem *trans*-Einfluss als Phosphor.<sup>[7]</sup> Diese Konfiguration wurde in den NMR-spektroskopischen Analysen durch die kleine Kopplung  $^2J_{CP} = 4.3$  Hz, die eine *cis*-Beziehung über das Pd-Zentrum aufzeigt, bestimmt.<sup>[8]</sup> Des Weiteren weisen die Kern-Overhauser-Effekte der  $^1H$ -Atome in den Positionen 1 und 4 auf eine *anti*-Konfiguration der Substituenten am Cyclobutenring hin.

Auch wenn der  $\eta^3/\eta^1$ -Wechsel von Allylintermediaten eine große Rolle bei der Tsuji-Trost-Reaktion spielt (er wird als Hauptfaktor für die Steuerung der Regio- und Stereoselektivität angesehen), wurden bisher nur wenige Beispiele für isolierte  $\eta^1$ -Spezies beschrieben.<sup>[9]</sup> Es war zu erwarten, dass die Kombination eines chiralen racemischen Substrats wie **2** mit einem enantiomerenreinen Pd-L-Komplex zu zwei Diastereomeren führt; bemerkenswerterweise dominiert einer dieser beiden möglichen Komplexe bei Weitem (d.r. > 7:1). Dieser Befund ist ein starkes Indiz dafür, dass eine Derace-

[\*] Dr. D. Audisio, Dr. G. Gopakumar, Dr. L. Xie, C. Wirtz, Prof. Dr. W. Thiel, Dr. C. Farès, Dr. N. Maulide  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)  
E-Mail: maulide@kofo.mpg.de  
Homepage: <http://www.kofo.mpg.de/maulide>  
Dr. L. G. Alves, Prof. Dr. A. M. Martins  
Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico,  
Universidade Técnica de Lisboa  
Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lissabon (Portugal)

[\*\*] Wir danken der Max-Planck-Gesellschaft und dem MPI für Kohlenforschung für großzügige Unterstützung. Diese Arbeit wurde finanziert durch den ERC (Starting Grant 278872 für N.M.). Weiterhin danken wir den NMR-, HPLC- und GC-Abteilungen für ihre Unterstützung sowie Dr. R. Goddard (MPI Mülheim) für kristallographische Analysen. L.G.A. und A.M.M. danken dem FCT, Portugal (SFRH/BD/44295/2008 und PEst-OE/QUI/UI0100/2011) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201301034> zu finden.



**Scheme 2.** Bildung von  $\eta^1$ -Allylkomplexen und direkte elektrocyclische Ringöffnung.

misierung von *cis*-**2** bei der sehr schnellen oxidativen Addition bei  $-30^\circ\text{C}$  stattfindet.

Wird Natriumdiethyl(2-methyl)malonat bei  $0^\circ\text{C}$  zum vorab gebildeten Komplex **3** gegeben, bildet sich das *trans*-Cyclobuten **5** mit 96 % *ee* (Schema 2). Dieser Befund stimmt mit der beobachteten Enantioselektivität der katalytischen Reaktion, die wir bereits beschrieben haben,<sup>[5b]</sup> überein, was belegt, dass **3** ein katalytisch aktives Reaktionsintermediat ist.<sup>[10]</sup>

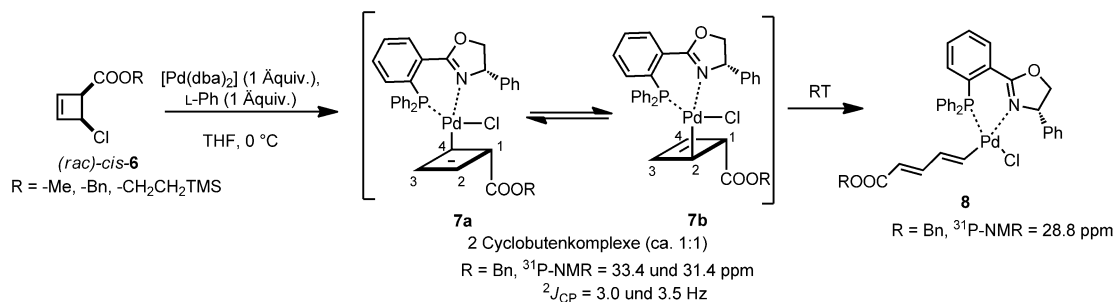
Wird die Probe bei Raumtemperatur gehalten, verschwindet das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal von **3** bei  $\delta = 27.2$  ppm langsam, während ein neues Signal bei  $\delta = 26.3$  ppm auftaucht. Diese neue, metastabile Spezies konnte als Palladium-(*E,E*)-Dien-Komplex **4** identifiziert werden,<sup>[11]</sup> der aus der formalen thermischen konrotatorischen  $4\pi$ -elektrocyclischen Ringöffnung von *trans*-**3** zugänglich ist.<sup>[12]</sup> Besonders informativ hierfür ist die beobachtete Kopplung der  $H_\alpha$ - und  $H_\beta$ -Protonen des Diens mit dem Phosphoratom von L-Ph ( $J_{H\alpha-P} = 13.3$  Hz,  $J_{H\beta-P} = 3.6$  Hz). Der Dienkomplex **4** wurde ebenfalls durch Reaktion der vorab gebildeten (*E,E*)-5-Chlorpenta-2,4-dien-carbonsäure mit L-Ph und einer Palladium(0)-Vorstufe durch die konventionelle oxidative Addition der C-Cl-Bindung erhalten.<sup>[13]</sup> Unseres Wissens ist dies der erste Bericht über eine elektrocyclische Ringöffnung eines Organopalladiumderivats.<sup>[14]</sup> Merkwürdigerweise sind trotz intensiver Studien zur oxidativen Addition von Arylhalogeniden an

Palladium(0)-Zentren Palladium(II)-Vinyl-Komplexe nur selten in der Literatur zu finden.<sup>[15]</sup>

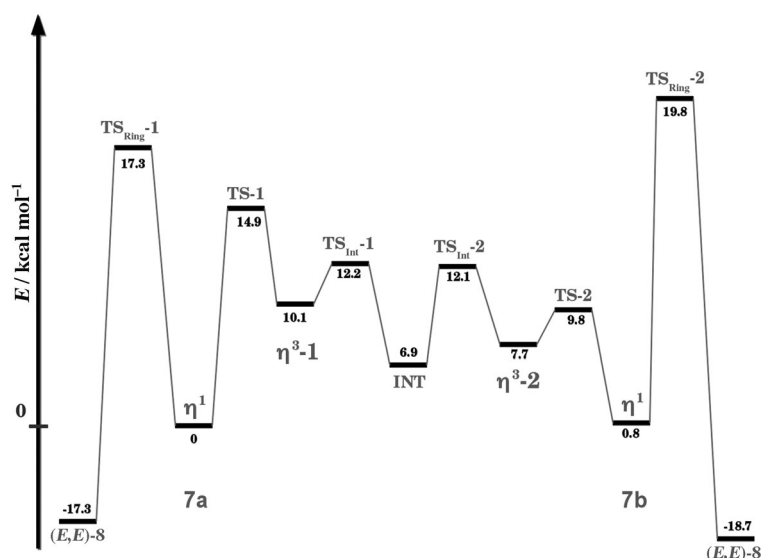
Anschließend untersuchten wir die Reaktivität des Esters (*rac*)-*cis*-**6** (Schema 3). In unserem vorhergehenden Bericht<sup>[5b]</sup> haben wir gezeigt, dass diese Verbindungen unter den katalytischen Bedingungen in Gegenwart von L überraschend unreaktiv sind. Anders als bei der Säure (*rac*)-*cis*-**2** führt die stöchiometrische Kombination von verschiedenen Derivaten von **6** und Pd-L-Komplexen zur Bildung einer 1:1-Mischung von Isomeren (für R = Benzyl:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 33.4$  und  $31.4$  ppm). Demzufolge ist der Ligand L-Ph in Gegenwart einer Esterfunktion nicht fähig, wie zuvor eine schnelle Deracemisierung durch oxidative Addition zu fördern. 2D-NMR-spektroskopische Analysen bei tiefen Temperaturen ( $+5^\circ\text{C}$ ) bestätigten, dass **7a** und **7b**  $\eta^1$ -

Allylkomplexe sind, die in Lösung im dynamischen Gleichgewicht vorliegen; EXSY/NOESY-Experimente zeigen eine langsam Umwandlung, basierend auf dem klaren Austausch der Kreuzsignale zwischen den  $^1\text{H}$ -Atomen in den Positionen 1, 2, 3 und 4 von **7a** mit den Positionen 1, 4, 3 und 2 von **7b**. Des Weiteren konnte zu keiner Zeit eine  $\eta^3$ -Allylspezies in der Reaktionsmischung beobachtet werden. Bei Raumtemperatur wandeln sich beide Spezies in denselben (*E,E*)-Dienkomplex **8** um ( $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 28.8$  ppm), was darauf schließen lässt, dass es sich bei **7a** und **7b** um ein Paar von Diastereomeren handelt. Auch wenn die oxidative Addition problemlos verläuft, reagieren die Intermediate **7a,b** nicht in Form einer nukleophilen Addition mit Malonatsalzen bei Raumtemperatur oder darunter. Dies ist im Einklang mit ihrem Verhalten unter katalytischen Bedingungen.<sup>[16]</sup>

Diese ungewöhnlichen Beobachtungen gaben Anlass zu weiteren mechanistischen Studien. Daher führten wir DFT-Rechnungen auf dem BP86/def2-SVP-Niveau durch (siehe Hintergrundinformationen für die gewählten Methoden, detaillierte numerische Resultate und die Strukturen aller stationären Punkte). Nach dem Betrachten von 49 möglichen Ausgangskonfigurationen konnten wir zwei energetisch tief liegende  $\eta^1$ -Komplexe (**7a** und sein Diastereomer **7b**; R = CH<sub>3</sub>) identifizieren. Reaktionspfade für die elektrocyclische Ringöffnung der Komplexe **7a** und **7b** konnten mit freien

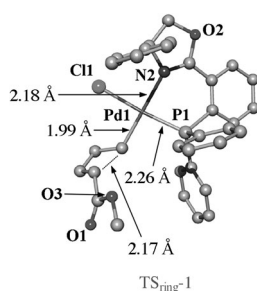


**Scheme 3.** Bildung von  $\eta^1$ -Allylkomplexen mit viergliedrigen Ringen aus dem Ester *cis*-**6**. Bn = Benzyl, TMS = Trimethylsilyl.



**Abbildung 1.** Berechnetes Gibbs-Energieprofil (25 °C) für die Ringöffnung und den Reaktionspfad für die  $\eta^1$ - $\eta^3$ - $\eta^1$ -Umwandlung auf BP86/def2-SVP-Niveau. Siehe Abbildungen S1–S13 in den Hintergrundinformationen für die Struktur aller stationären Punkte. INT = Intermediat, TS = Übergangszustand, TS<sub>int</sub> = Übergangszustand für die Umlagerung zum Intermediat, TS<sub>Ring</sub> = Übergangszustand für die Ringöffnung.

Energiebarrieren von 17.3 bzw. 19.0 kcal mol<sup>-1</sup> bestimmt werden (Abbildung 1). Die relativ langsame Ringöffnung zum (E,E)-Dienkomplex **8** ist vereinbar mit diesen relativ hohen berechneten Barrieren.



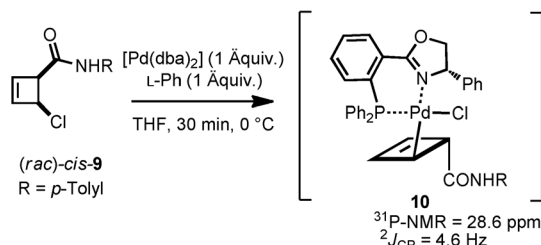
**Abbildung 2.** Optimierte Geometrie von TS<sub>Ring</sub><sup>-1</sup> auf dem BP86/def2-SVP-Niveau. Wasserstoffatome wurden weggelassen (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen für weitere Details).

Im energetisch tiefstliegenden Übergangszustand für die elektrocyclische Ringöffnung von **7a** (TS<sub>Ring</sub><sup>-1</sup>; Abbildung 2) ist die zu brechende C-C-Bindung von 1.58 Å in **7a** auf 2.17 Å gedehnt, was typisch für solche Reaktionen ist, während die Pd-C-Bindung von 2.07 auf 1.99 Å verkürzt ist, nahezu ohne Veränderung der anderen Pd-X-Bindungslängen (X = N,P,Cl). Der Pd-C1-C2-C3-Diederwinkel beträgt 135.2°, während der entsprechende Wert für C5-C4-C3-C2 bei 142.7° liegt, was klar für eine konrotatorische Ringöffnung spricht (siehe Abbildung S15 in den Hintergrundinformationen für das HOMO von TS<sub>Ring</sub><sup>-1</sup>).

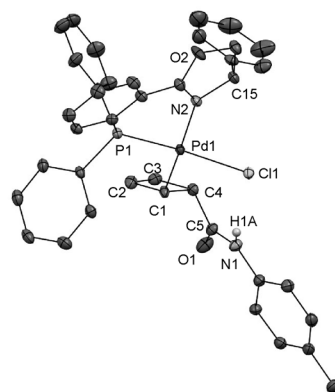
Wir konnten außerdem einen  $\eta^1$ - $\eta^3$ - $\eta^1$ -Umwandlungsmechanismus mit einem gemeinsamen Intermediat INT ent-

schlüsseln (Abbildung 1), in dem die Pd-N-Bindung zum Iminofragment des Liganden formal gebrochen ist. Der höchstliegende Übergangszustand dieses mehrstufigen Interkonversionspfads wurde mit 14.9 kcal mol<sup>-1</sup> oberhalb von **7a** berechnet und liegt damit energetisch unter den Ringöffnungsübergangszuständen (Abbildung 1).<sup>[7]</sup> Die höchsten individuellen Energiebarrieren für die gegenseitige Umwandlung von **7a** und **7b** betragen 14.9 und 9.0 kcal mol<sup>-1</sup> in der Vorwärts- bzw. Rückwärtsrichtung. Diese Resultate deuten ein „Allylrutschen“ an, das leichter vonstattengeht als die Ringöffnung zum Dien.

Abschließend untersuchten wir die Reaktivität des sekundären Amids *cis*-**9**. Ähnlich wie im Fall der Säure *cis*-**2** wurde hauptsächlich die Bildung einer  $\eta^1$ -Allylspezies **10** in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen Pd-(L-Ph)-Komplex beobachtet (Verhältnis > 14:1; Schema 4). Der eindeutige Beleg für Struktur und *anti*-Konfiguration des  $\eta^1$ -Allylpalladiumkomplexes **10** wurde durch Einkristallstrukturanalyse geliefert (Schema 4).<sup>[17]</sup> Zwar wurden bereits Übergangsmetallkomplexe von Cyclobutenen publiziert,<sup>[14e,g,18]</sup> allerdings sind die analogen Palladiumkomplexe, die  $\beta$ -Wasserstoffatome tragen, bisher unbekannt.<sup>[3,4]</sup> Es scheint, dass die antiaromatische Natur des Cyclobutadienprodukts, das durch  $\beta$ -Hydrideliminierung gebildet werden würde, ein Schlüsselement für die Stabilität dieses Palladiumkomplexes ist, was es uns ermöglicht, die Struktur dieser Verbindung im Kristall



Abstände /Å	
C1-C2	1.513(5)
C1-C4	1.599(5)
C2-C3	1.335(5)
C3-C4	1.511(5)
C1-Pd1	2.055(3)
N2-Pd1	2.120(2)
P1-Pd1	2.2108(9)
Cl1-Pd1	2.4200(8)
Cl1-H1A	2.427
Winkel /deg	
C2-C1-C4	84.7(2)
C3-C2-C1	95.2(3)
C2-C3-C4	94.7(3)
C3-C4-C1	85.2(2)
C1-Pd1-P1	93.68(12)
N2-Pd1-P1	86.28(10)
C1-Pd1-Cl1	91.04(11)
N2-Pd1-Cl1	90.43(10)
C1-Pd1-N2	172.81(14)
P1-Pd1-Cl1	167.88(3)



**Schema 4.** Synthese und Einkristallstruktur des viergliedrigen cyclischen  $\eta^1$ -Allylkompleses **10**.

zu analysieren. Interessanterweise beträgt der Abstand zwischen dem Chlorid und dem NH-Wasserstoffatom 2.427 Å, was auf eine Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Atomen deutet (Summe der Van-der-Waals-Radien für H und Cl = 1.2 + 1.75 = 2.95 Å).<sup>[19]</sup> Es ist möglich, dass eine ähnliche Wasserstoffbrücke im Komplex **3** vorhanden und damit ein wichtiger Faktor für die Deracemisierung durch Bildung der Pd-L-Komplexe ist.

Die Summe der Winkel um das Palladiumzentrum ergibt 361.4°, was dafür spricht, dass der Komplex **10** eine leicht verzerrte quadratisch-planare Koordinationsgeometrie aufweist. Dies steht im Gegensatz zu anderen  $\eta^1$ -Allylpalladiumkomplexen mit zweizähligen P,N-Liganden,<sup>[9]</sup> bei denen diese Summe immer in einem sehr engen Bereich zwischen 359.9° und 360.1° liegt. Die C1-C4-Bindungslänge beträgt 1.599 Å, in einem typischen Cyclobutenderivat (z.B. *cis*-**2**) hingegen 1.574 Å.<sup>[20]</sup> Diese Vergrößerung der C-C-Bindungslänge ist vermutlich die Konsequenz der  $\eta^1$ -Koordinierung an das Palladiumzentrum. Zusätzlich ist der C2-C1-C4-Winkel von 86.3 auf 84.7° verzerrt. Auch wenn diese Unterschiede klein sind, stimmen die Strukturdaten doch mit der gesteigerten Tendenz dieser  $\eta^1$ -Allyl-Cyclobuten-Komplexe zu einer elektrocyclischen Ringöffnung überein. Es ist bemerkenswert, wie die beiden abseits liegenden Stereozentren von L-Ph die Deracemisierung über einen Abstand von drei Bindungen bestimmen (C15-N2-Pd-C1/C4).

Zusammenfassend haben wir schlüssige Belege für eine sehr schnelle Deracemisierung durch die Addition der Pd-L-Spezies an Elektrophile erhalten. Im Besonderen wurden hier seltene Beispiele für  $\eta^1$ -Allylpalladiumkomplexe von cyclischen (speziell  $\beta$ -Wasserstoffatome tragenden) Verbindungen beschrieben. Ihre bisher unbekannte Neigung zu elektrocyclischen Ringöffnungen wurde beschrieben und die Relevanz dieses Befunds aus einer strukturellen und rechnerischen Perspektive diskutiert. Unsere derzeitigen Arbeiten zielen darauf ab, die Reaktivität der hier beschriebenen Komplexe zu untersuchen und präparative Studien mit anderen Ligandentypen durchzuführen.

Eingegangen am 5. Februar 2013

Online veröffentlicht am 6. Mai 2013

**Stichwörter:** Allylliganden · Cyclobuten · Palladium · Reaktionsmechanismen · Strukturaufklärung

- [1] a) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395–422; b) G. Helmchen, U. Kazmaier, S. Förster in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 3. Aufl. (Hrsg.: I. Ojima), Wiley, Hoboken, **2010**, S. 497–641; c) G. Poli, G. Prestat, F. Liron, C. Kammerer-Pentier, *Top. Organomet. Chem.* **2012**, 38, 1–63.
- [2] a) J. Sprinz, M. Kiefer, G. Helmchen, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, M. Reggelin, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1523–1526; b) S. Y. Liu, J. F. K. Muller, M. Neuburger, S. Schaffner, M. Zehnder, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 549, 283–293; c) S. Filippuzzi, P. S. Pregosin, A. Albinati, S. Rizzato, *Organometallics* **2006**, 25, 5955–5964.
- [3] Sechsgliedrige  $\pi$ -Allylpalladiumkomplexe sind generell stabil und wurden erfolgreich charakterisiert. Eine jüngeres Beispiel: a) C. P. Butts, E. Filali, G. C. Lloyd-Jones, P.-O. Norrby, D. A. Sale, Y. Schramm, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9945–9957;  $\beta$ -Hydrideliminierungen: b) B. M. Trost, T. R. Verhoeven, J. M. Fortunak, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 2301–2304; c) G. R. Cook, P. S. Shanker, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4991–4994.
- [4]  $\pi$ -Cyclopentadienylpalladium-Intermediate wurden von Lloyd-Jones et al. studiert, aber ihre Isolierung und Charakterisierung war nicht möglich: a) G. C. Lloyd-Jones, S. C. Stephen, M. Murray, C. P. Butts, Š. Vyskočil, P. Kočovský, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4348–4357; b) I. J. S. Fairlamb, G. C. Lloyd-Jones, Š. Vyskočil, P. Kočovský, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4443–4453.
- [5] a) M. Luparia, M. T. Oliveira, D. Audisio, F. Frebault, R. Goddard, N. Maulide, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 12840–12844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12631–12635; b) D. Audisio, M. Luparia, M. T. Oliveira, D. Klütt, N. Maulide, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7426–7429; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7314–7317.
- [6] Detaillierte <sup>13</sup>C-chemische Verschiebungen in  $\eta^3$ -( $\pi$ )-Allylkomplexen: a) J. M. Rosset, M. P. Glenn, J. D. Cotton, A. C. Willis, C. H. L. Kennard, K. A. Byriel, B. H. Riches, W. Kitching, *Organometallics* **1998**, 17, 1968–1983; b) P. B. Armstrong, L. M. Bennett, R. N. Constantine, J. L. Fields, J. P. Jasinski, R. J. Staples, R. C. Bunt, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 1441–1445.
- [7] Siehe Hintergrundinformationen für Details.
- [8] Siehe z.B.: J. Liu, B. T. Heaton, J. A. Iggo, R. Whyman, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 92–96; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 90–94.
- [9] a) Rare Beispiele für  $\eta^1$ -Allylpalladiumkomplexe mit zweizähligen unsymmetrischen P,N-Liganden: M. Kollmar, G. Helmchen, *Organometallics* **2002**, 21, 4771–4775; b) P. Braunstein, Z. A. Jing, R. Welter, *Dalton Trans.* **2003**, 507–509; c) N. H. Sherden, D. C. Behenna, S. C. Virgil, B. M. Stoltz, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6972–6975; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6840–6843.
- [10] Bei der Bildung von *trans*-**5** scheint zunächst eine Koordination des Anions stattzufinden, gefolgt von reduktiver Eliminierung. Dies ist ein Reaktionspfad, der unseres Wissens noch nie für allylische Alkylierungen mit stabilisierten („weichen“) Nukleophilen beobachtet werden konnte. Alternativ sollte eine Inversion am Metall-gebundenen Kohlenstoffatom dem nukleophilen Angriff vorangehen. Wir haben diese mechanistischen Fragen bislang nicht klären können.
- [11] Die Kopplungskonstanten von H<sub>a</sub> (*J* = 14.8 Hz) und H<sub>b</sub> (*J* = 15.2 Hz) sind in Einklang mit dieser Zuordnung.
- [12] a) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797–869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 781–839; b) E. N. Marwell, *Thermal Electrocyclic Reactions*, Academic Press, New York, **1980**, Kap. 5, S. 124–213.
- [13] In Gegenwart von (2*Z*,4*E*)-5-Chlorpenta-2,4-dien-carbonsäure wurde **4** nicht beobachtet.
- [14] Unseres Wissens gibt es bisher nur fünf Beispiele für elektrocyclische Ringöffnungen von Metall/Metalloid-substituierten Cyclobutenen, keines davon unter Palladiumbeteiligung. Silicium: a) M. Murakami, Y. Miyamoto, Y. Ito, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 182–184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 189–190; b) M. Murakami, Y. Miyamoto, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6441–6442; c) M. Murakami, M. Hasegawa, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4982–4984; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4874–4876; d) M. Hasegawa, M. Murakami, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3764–3769. Eisen: e) M. C. Chung, X. H. Gu, B. A. Etzenhouser, A. M. Spuches, P. T. Rye, S. K. Seetharaman, D. J. Rose, J. Zubietta, M. B. Sponsler, *Organometallics* **2003**, 22, 3485–3494; Germanium und Zinn: f) M. Hasegawa, I. Usui, S. Konno, M. Murakami, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 4169–4175; Zirkonium: g) T. Takahashi, Z. Xi, R. Fischer, S. Huo, C. Xi, K. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4561–4562.
- [15] a) T. I. Son, H. Yanagihara, F. Ozawa, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 1251–1258; b) C. Kluwe, J. A. Davies, *Organometallics* **1995**, 14, 4257–4262; c) S. J. Higgins, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 457–460.

- [16] Wenn Malonatnukleophile zu den vorab gebildeten Intermediaten **7a** und **7b** gegeben werden, kann nach 15 h bei 0°C nur die Zersetzung der Komponenten beobachtet werden. Siehe Lit. [5b].
- [17] CCDC 931148 (**10**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich. Siehe Hintergrundinformationen für weitere Details.
- [18] T. V. V. Ramakrishna, S. Lushnikova, P. R. Sharp, *Organometallics* **2002**, 21, 5685–5687.
- [19] A. Aullón, D. Bellamy, L. Brammer, E. A. Bruton, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **1998**, 653–654.
- [20] Siehe Hintergrundinformationen für eine tabellarische Liste von C-C-Bindungslängen und verschiedenen Cyclobutencarbonsäuren.
-