

Tabelle 2. Ausgewählte spektroskopische Daten[a] der Verbindungen 4, 5 und 6.

4: Öl; $^1\text{H-NMR}$: δ = 4.15 (s, 4H), 5.92 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 14.8 (–), 83.5 (C_q), 92.2 (C_q), 120.1 (+); MS (70 eV): m/z (%): 260/262/264 (10/20/10) [M^+], 181/183 (60/60) [$M^+ - \text{Br}$], 102 (100)

5a: klare Kristalle, Schmp. 170 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$: δ = 4.70 (d, 2J = 15.1 Hz, 2H), 4.94 (d, 2J = 15.1 Hz, 2H), 5.77 (s, 2H), 7.18 (dd, 3J = 7.5, 4J = 1.1 Hz, 2H), 7.44 (dt, 3J = 7.4, 4J = 1.2 Hz, 2H), 7.57 (dt, 3J = 7.4, 4J = 1.2 Hz, 2H), 8.16 (dd, 3J = 7.4, 4J = 1.2 Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 52.2 (–), 83.0 (C_q), 91.4 (C_q), 119.2 (+), 127.2 (+), 128.0 (C_q), 130.0 (+), 130.4 (+), 132.2 (+), 144.3 (C_q); MS (70 eV): m/z (%): 342 (16) [M^+], 225 (100); $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (342.4); ber. C 77.18, H 4.12; gef. C 76.82, H 4.04

5b: weißer Feststoff, Schmp. 160 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$: δ = 4.77 (d, 2J = 16.0 Hz, 2H), 4.88 (d, 2J = 16.0 Hz, 2H), 5.84 (s, 2H), 6.92 (d, 3J = 7.6 Hz, 2H), 7.03 (dt, 3J = 7.3, 4J = 1.1 Hz, 2H), 7.22 (dd, 3J = 7.2, 4J = 1.8 Hz, 2H), 7.33 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 56.4 (–), 85.0 (C_q), 93.4 (C_q), 111.3 (+), 121.0 (+), 121.1 (+), 128.5 (C_q), 128.7 (+), 131.5 (+), 155.2 (C_q); HR-MS (EI): m/z : 286.099 [M^+], ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$: 286.099]

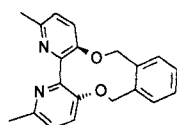
5c: weißer Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 2.42 (s, 6H), 4.18 und 4.19 (s, 4H), 5.39 (s, 2H), 6.50 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H), 6.61 (d, 3J = 8.5 Hz, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 23.6 (+), 56.5 (–), 85.4 (C_q), 92.6 (C_q), 119.5 (+), 121.2 (+), 123.4 (+), 147.3 (C_q), 150.0 (C_q), 150.6 (C_q); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_4]\text{Methanol}$): δ = 2.50 (s, 6H), 4.82 und 5.00 (d, 2J = 16.2 Hz, 4H), 5.94 (s, 2H), 7.31 (d, 3J = 8.5 Hz), 7.46 (d, 3J = 8.5 Hz); MS (CI, NH_3 , negativ): m/z (%): 316 (100) [M^+]; $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (316.4); ber. C 75.93, H 5.10, N 8.85; gef. C 75.73, H 5.27, N 8.82

[5c: $\text{Hg}(\text{tfa})_2$]: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_4]\text{Methanol}$): δ = 2.74 (s, 6H), 5.05 (br. s, 4H), 6.04 (s, 2H), 7.68 (d, 3J = 8.7 Hz), 7.84 (d, 3J = 8.7 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 26.6 (+), 57.5 (–), 85.3 (C_q), 91.5 (C_q), 119.0 (+), 120.6 (+), 122.4 (+), 147.7 (C_q), 150.4 (C_q), 150.6 (C_q); MS (ESI): m/z (%): 631.07 (15) [$5\text{c} \cdot \text{Hg}(\text{tfa})^+$]; $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{F}_6\text{Hg}$ (742.9); ber. C 38.80, H 2.17, N 3.77; gef. C 38.50, H 2.10, N 3.43

5d: weißer Feststoff, Schmp. > 300 °C; $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.19 (br. s, 36H), 3.35 (d, 2J = 12.7 Hz, 4H), 4.39 (d, 2J = 12.7 Hz, 4H), 4.85 (s, 4H), 5.99 (s, 2H), 6.97 (s, 4H), 7.09 (s, 4H), 8.60 (s, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 31.2 (+), 31.5 (+), 32.5 (–), 33.8 (C_q), 34.2 (C_q), 63.3 (–), 84.9 (C_q), 91.3 (C_q), 118.9 (+), 125.2 (+), 126.0 (+), 127.6 (C_q), 128.4 (C_q), 134.3 (C_q), 141.8 (C_q), 148.1 (C_q), 150.1 (C_q); MS (70 eV): m/z (%): 748 (0.5) [M^+], 648 (100); $\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{O}_4$ (748.4); ber. C 83.37, H 8.08; gef. C 83.24, H 8.10

6: weißer Feststoff, Schmp. 110 °C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 2.49 (s, 6H), 5.19 (br. s, 4H), 7.02 (d, 3J = 8.3 Hz), 7.29 (d, 3J = 8.3 Hz), 7.31 (m, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 23.9 (+), 71.5 (–), 123.2 (+), 123.3 (+), 129.2 (+), 131.3 (+), 135.5 (C_q), 147.4 (C_q), 151.3 (C_q), 152.4 (C_q); HR-MS (EI): m/z : 318.136 [M^+]; ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$: 318.136]

[a] $^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, CDCl_3 , TMS; $^{13}\text{C-NMR}$: 100 MHz, CDCl_3 ; die Multiplizität der $^{13}\text{C-NMR}$ Signale wurde durch die DEPT-Technik ermittelt und wie folgt angegeben: (+) für CH_3 - und CH -Gruppen, (–) für CH_2 -Gruppen und C_q für quartäre Kohlenstoffatome.



6

dünnschichtchromatographisch identifizieren (siehe Tabelle 2). Das Abfangprodukt der Cyclisierung von 5c, Verbindung 6, wurde für Vergleichszwecke aus 3,3'-Dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin und α,α' -Dibrom- α -xylol unabhängig synthetisiert.

[10] a) Weitere Beispiele für die Beeinflussung von Molekülkonformationen durch die Koordination von Metallionen: T. R. Kelly, M. C. Bowyer, K. V. Bhaskar, D. Bebbington, A.

Garcia, F. Lang, M. H. Kim, M. P. Jette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3657–3658. b) Hg^{2+} wurde verwendet, da es sehr stabile 2,2'-Bipyridin(bipy)-Komplexe bildet: $[\text{Hg}^{2+}(\text{bipy})]$: $\lg k = 9.6$; $[\text{Hg}^{2+}(\text{bipy})_2]$: $\lg k = 7.1$; F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **1991**, S. 18. c) Die Konformationsänderung einer 2,2'-Bipyridineinheit durch die Koordination eines Übergangsmetallions ist bereits genutzt worden, um die Transporteigenschaften eines synthetischen, allosterischen Rezeptors zu beeinflussen: J. Rebek, Jr., R. V. Wattle, *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, *17*, 749–751; d) J. Rebek, Jr., R. V. Wattle, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4853–4854.

[11] Die Rechnungen wurden mit dem Programm SPARTAN auf einer Silicon Graphics Workstation durchgeführt. Als Kraftfelder wurden Sybil und MM2 verwendet.

[12] Um die möglichen Einflüsse der Feststoffmorphologie auf die Reaktivität der Substanzen zu untersuchen, wurden DSC-Analysen von Einkristallen und Pulvern von 5a durchgeführt. Die hierbei gemessenen Temperaturen der exothermen Reaktion waren identisch.

[13] Die Reaktivität eines [7.3.1]Bicyclotridecendiins ist außerordentlich empfindlich gegenüber kleinen Konformationsänderungen; siehe auch Lit. [3].

Kommensurables Einfrieren von *n*-Alkanen im Silicalit**

Willy J. M. van Well, Jillus P. Wolthuisen, Berend Smit, Jan H. C. van Hooff und Rutger A. van Santen*

Vor kurzem durchgeführte Computersimulationen wiesen auf das Auftreten einer Art Phasenübergang bei der Adsorption von *n*-Alkanen in Zeolithen hin^[1]. Der beschriebene Übergang besteht im kommensurablen Einfrieren bestimmter *n*-Alkane in den Zickzack-Kanälen des Silicalits. Es wurde gezeigt, daß jene *n*-Alkane, die gerade in die Zickzack-Kanäle passen – *n*-Hexan und *n*-Heptan –, erst unter Bildung einer kommensurablen Struktur in den Zickzack-Kanälen eingefroren werden müssen, bevor Beladungen erhalten werden können, die größer sind als die Hälfte der Maximalbeladung. Wegen des zusätzlichen Entropieverlustes ist ein höherer Druck zum Einfrieren der Moleküle in den Kanälen nötig. Dieser zusätzlich notwendige Druck macht sich in einer Stufe in den Adsorptionsisothermen bemerkbar. Der Übergang wird in dieser Form auch in den experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen von *n*-Hexan und *n*-Heptan im Silicalit beobachtet^[2–4]. In Übereinstimmung mit dem zusätzlichen Entropieverlust zeigen die Adsorptionsisothermen von *n*-Hexan eine Temperaturabhängigkeit dieser Stufe^[2, 3, 5]. Wir untersuchten das Verhalten von *n*-Alkanen als Adsorbat im Silicalit mit der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) und diskutieren hier die dabei erhaltenen Ergebnisse; außerdem vergleichen wir jene *n*-Alkane, für die ein kommensurables Einfrierverhalten vorhergesagt wurde, mit jenen, für die dies nicht der Fall war.

Die Synthese des Silicalits wurde in Lit.^[6] beschrieben. Die Elementaranalyse ergab ein Si/Al-Verhältnis von größer als 4000 und ein Si/Na-Verhältnis von 529. Gemäß der Röntgenbeugung war die Probe hochkristallin. Calciniert wurde in situ durch eine einstündige Behandlung in einem Setaram-TG-DSC-111-Gerät, in dem auch die Adsorptions- und Desorptionsmessungen durchgeführt wurden, in einer Mischung aus Helium und Luft (5% O_2) bei 943 K. Die flüssigen Sorbate *n*-Pentan bis *n*-Decan wurden von Janssen Chimica (Geel, Belgien) bezogen. Ihre Reinheit war 99% oder größer; *n*-Butan 3.5 (Reinheit 99.95%) wurde von Hoek Loos (Schiedam, Niederlande) erhalten.

Die Adsorption in den Silicalith wurde bei Raumtemperatur durchgeführt, indem das gasförmige Sorbat (*n*-Butan) oder ein mit dem Dampf des flüssigen Sorbats gesättigter Heliumstrom mit einem reinen Heliumstrom von etwa 1.8 L h^{-1} gemischt wurden. Der Fluß des *n*-Butan-Stroms und des mit Sorbat gesättigten Heliumstroms betrug jeweils etwa 0.6 L h^{-1} . Somit wird die Adsorption bei einem relativen Adsorbatdruck im Heliumstrom von höchstens 0.25 durchgeführt. Die Sättigung wurde im Falle des *n*-Butans innerhalb weniger Minuten erreicht; die Sättigung der Probe mit *n*-Decan dauerte dagegen 24 Stunden. Die mit den verschiedenen Sorbaten erhaltenen höchsten Beladungen und die Mikroporen-Volumina, die auf der Basis dieser Maximalbeladungen berechnet wurden, sind in Tabelle 1

[*] Prof. Dr. R. A. van Santen, Ir. W. J. M. van Well, Ing. J. P. Wolthuisen, Prof. Dr. Ir. J. H. C. van Hooff
Schuit Institute of Catalysis, Laboratory of Inorganic Chemistry and Catalysis
Eindhoven University of Technology
Postfach 513
NL-5600 MB Eindhoven (Niederlande)
Telefax: Int. + 40/2455054
Dr. Ir. B. Smit, Shell Research B.V.
Koninklijke/Shell Laboratorium, Amsterdam (Niederlande)

[**] W. J. M. van Well dankt der Stichting Scheikundig Onderzoek in den Niederlanden (SON) für ihre Unterstützung.

Tabelle 1. Maximalbeladungen der *n*-Alkane im Silicalit und die auf der Basis dieser Beladungen berechneten Mikroporen-Volumina. Das Mikroporen-Volumen wird mit Dichte des *n*-Alkans bei 20 °C im Vergleich zu Wasser bei 4 °C berechnet. EZ: Elementarzelle.

<i>n</i> -Alkan	Maximalbeladung [Moleküle EZ ⁻¹]	Maximalbeladung [mmol g ⁻¹]	Mikroporen-Volumen [mL g ⁻¹]
<i>n</i> -Butan	9.3	1.8	0.16
<i>n</i> -Pentan	8.7	1.5	0.17
<i>n</i> -Hexan	8.1	1.4	0.18
<i>n</i> -Heptan	7.3	1.3	0.18
<i>n</i> -Octan	5.4	0.93	0.15
<i>n</i> -Nonan	5.1	0.89	0.16
<i>n</i> -Decan	5.1	0.87	0.17

aufgeführt. Alle Beladungen stimmen mit den in der Literatur angegebenen Höchstbeladungen überein, was auf eine hohe Kristallinität der von uns untersuchten Proben hinweist. Die von Flanigen^[7] genannten Werte von 1.9 mmol g⁻¹ für *n*-Butan und von 1.5 mmol g⁻¹ für *n*-Hexan aber wurden nicht erreicht.

Die TPD-Untersuchungen wurden mit einer Heizgeschwindigkeit von 5 K min⁻¹ bis zu einer Temperatur von 723 K in einem Heliumstrom von 1.8 L h⁻¹ vorgenommen. Das Temperaturprogramm wurde unmittelbar nach dem Abschalten des Sorbatstromes gestartet. Eine Leermessung der unbeladenen Probe wurde von allen TPD-Kurven abgezogen, um den Einfluß der Temperatur auf die scheinbare Masse zu korrigieren. Alle Messungen wurden an derselben aktivierten Silicalit-Probe mit einer Masse von 10.39 mg durchgeführt.

Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung der Porenstruktur des Silicalits, eines nur aus Siliciumdioxid bestehenden Zeoliths. Man erkennt, daß er ein dreidimensionales Kanalsystem aus sich kreuzenden, geraden und zickzackförmigen Kanälen hat.

In Abbildung 2 sind die TPD-Kurven der *n*-Alkane vom *n*-Butan bis zum *n*-Decan gezeigt. Die Verläufe des differentiellen

Massenverlustes dm/dT von *n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan und *n*-Octan sind in Abbildung 3 zusammengestellt. Der Übersichtlichkeit halber sind in Abbildung 3 die Verläufe des differentiellen Massenverlustes getrennt voneinander dargestellt; die Kurven von *n*-Butan, *n*-Nonan und *n*-Decan wurden weggelassen.

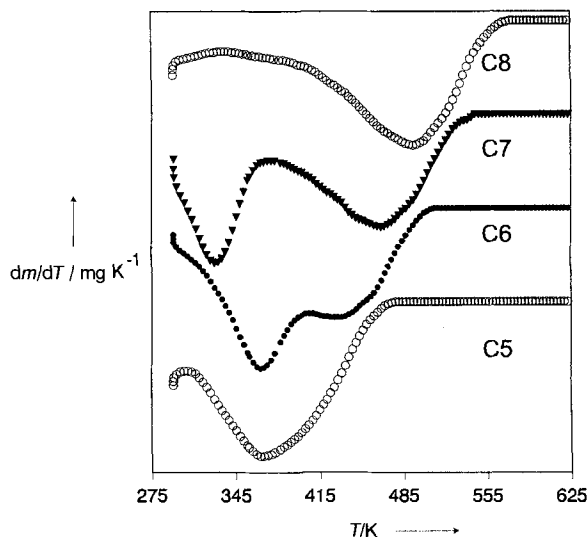


Abb. 3. Differenzieller Massenverlust dm/dT während der TPD. Der Übersichtlichkeit halber sind die Kurven voneinander getrennt.

Sie gleichen jenen von *n*-Pentan und *n*-Octan. Die Temperaturen des maximalen Massenverlustes der verschiedenen Sorbate sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die vorgestellten Ergebnisse wurden durch Messungen, die mit einer anderen Heizgeschwindigkeit (7 K min⁻¹) an einer anderen Silicalit-Probe vorgenommen wurden, bestätigt.

Tabelle 2. Temperaturen, bei denen der Massenverlust der *n*-Alkane am größten ist.

<i>n</i> -Alkan	<i>T</i> [K] des maximalen Massenverlustes	<i>T</i> [K] des maximalen Massenverlustes
<i>n</i> -Butan	–	355
<i>n</i> -Pentan	–	369
<i>n</i> -Hexan	367	429
<i>n</i> -Heptan	329	467
<i>n</i> -Octan	–	493
<i>n</i> -Nonan	–	512
<i>n</i> -Decan	–	520

Während *n*-Butan, *n*-Pentan, *n*-Octan, *n*-Nonan und *n*-Decan eine einzelne Desorptionsstufe aufweisen, haben *n*-Hexan und insbesondere *n*-Heptan ein zweistufiges Desorptionsprofil. Die zweiten Desorptionspeaks von *n*-Hexan und *n*-Heptan und die Desorptionspeaks der anderen *n*-Alkane erscheinen entsprechend ihrer zunehmenden Kettenlängen bei ansteigenden Temperaturen. Die ersten Desorptionspeaks von *n*-Hexan und *n*-Heptan aber treten bei tieferen Temperaturen auf, als dies gemäß ihrer Kettenlänge zu erwarten wäre. Des weiteren ist bemerkenswert, daß die erste Desorptionsstufe von *n*-Heptan bei tieferen Temperaturen erscheint als jene von *n*-Hexan.

Diese Ergebnisse zeigen, daß bei hohen Beladungen ein Teil des adsorbierten *n*-Hexans oder *n*-Heptans leichter desorbiert wird als die anderen *n*-Alkane. Da die erste Desorptionsstufe

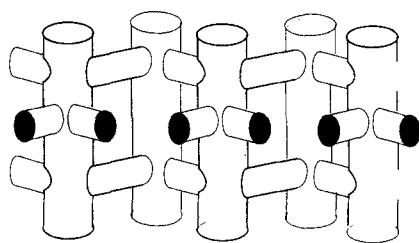


Abb. 1. Porenstruktur des Silicalits.

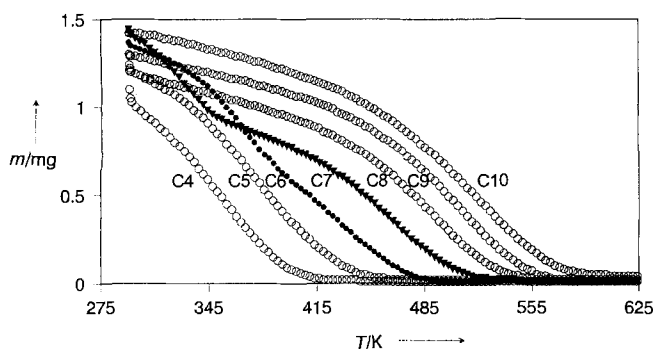


Abb. 2. Verläufe der TPD der *n*-Alkane aus Silicalit (10.39 mg Silicalit, Heizgeschwindigkeit 5 K min⁻¹).

von *n*-Heptan bei niedrigeren Temperaturen als die von *n*-Hexan liegt, sollte dieser erste Massenverlust durch entropische und nicht durch energetische Effekte bestimmt sein. Dies bedeutet, daß die tiefe Temperatur, bei der der erste Desorptionspeak erscheint, durch einen relativ hohen Entropiegewinn bei der Desorption im Vergleich zu anderen *n*-Alkanen hervorgerufen sein müßte. Dieser relativ hohe Entropiegewinn bei der Desorption kann nur auf einen niedrigen Wert der Entropie der adsorbierten *n*-Hexan- und *n*-Heptan-Moleküle, hervorgerufen durch eine räumlich eingeschränkte Position bei hohen Beladungen, zurückzuführen sein.

Das zweistufige Desorptionsprofil von *n*-Hexan und *n*-Heptan beweist das kommensurable Einfrieren dieser beiden *n*-Alkane im Silicalit. Dieses kommensurable Einfrieren eines Teils der Moleküle in den Zickzack-Kanälen bei hoher Beladung bedingt eine besonders niedrige Entropie für diese Moleküle. Dementsprechend geht die Desorption dieser *n*-Hexan- und *n*-Heptan-Moleküle mit einem verhältnismäßig hohen Entropiegewinn einher, der sich in den relativ niedrigen Temperaturen des ersten Desorptionspeaks äußert. Die partielle Desorption ermöglicht dann eine Umordnung der adsorbierten *n*-Hexan- oder *n*-Heptan-Moleküle, was zu einer Anordnung führt, die der von anderen *n*-Alkanen mit einem normalen Entropiewert ähnelt. Die Ähnlichkeit der Anordnung spiegelt sich in den Temperaturen der zweiten Desorptionspeaks von *n*-Hexan und von *n*-Heptan und der Desorptionspeaks der anderen *n*-Alkane wider. Diese Temperaturen sind in Einklang mit der Kettenlänge der *n*-Alkane. Das Auftreten eines Umordnungsprozesses während der Desorption von *n*-Hexan und *n*-Heptan stimmt mit der früheren Interpretation von Richards und Rees^[8] der Zweistufen-Desorption von *n*-Hexan aus Silicalit überein. Daß bei den anderen *n*-Alkanen nur einstufige Desorptionsprozesse beobachtet werden, bestätigt Ergebnisse von Rechnungen, die anzeigten, daß bei diesen Molekülen kein kommensurables Einfrieren auftritt.

Des weiteren kann gefolgert werden, daß die *n*-Heptan-Moleküle in den Zickzack-Kanälen viel stärker räumlich eingeschränkt sind als die *n*-Hexan-Moleküle. Darauf weist die im Vergleich zum *n*-Hexan niedrigere Temperatur des ersten Desorptionspeaks von *n*-Heptan hin. Dieses Ergebnis wird durch simulierte^[1] und gemessene^[2–5] Adsorptionsisothermen von *n*-Hexan und *n*-Heptan unterstützt. Diese zeigen, daß die Stufe in der Adsorptionsisotherme von *n*-Heptan deutlicher ausgebildet ist als jene in der Adsorptionsisotherme von *n*-Hexan.

Die TPD von *n*-Alkanen aus Silicalit hat Beweise dafür erbracht, daß beim Auffüllen der Silicalit-Poren eine Art von Phasenumwandlung auftritt. Des weiteren konnte, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Computersimulationen, gezeigt werden, daß das Auftreten dieser Umwandlung empfindlich von der Kettenlänge der *n*-Alkane abhängt und nur bei jenen Molekülen auftritt, die gerade in die Zickzack-Kanäle hineinpassen.

Eingegangen am 7. Juli 1995 [Z 8180]

Stichworte: Alkane · Katalyse · Thermochemie · Zeolithe

- [1] B. Smit, T. L. M. Maesen, *Nature* **1995**, 374, 42.
- [2] U. Lohse, B. Fahlke, *Chem. Techn.* **1983**, 35, 350.
- [3] R. E. Richards, L. V. C. Rees, *Langmuir* **1987**, 3, 335.
- [4] M. M. Dubinin, G. U. Rakhmatkariyev, A. A. Isirikyan, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1989**, 10, 2333.
- [5] U. Lohse, M. Thamm, M. Noack, B. Fahlke, *J. Incl. Phenom.* **1987**, 5, 307.
- [6] B. Kraushaar, L. J. M. Van de Ven, J. W. De Haan, J. H. C. Van Hooff, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, 37, 167.
- [7] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, *Nature* **1978**, 271, 512.
- [8] R. E. Richards, L. V. C. Rees, *Zeolites* **1986**, 6, 17.

Nucleophile Addition an (π -Allyl)palladium-Komplexe: Steuerung des Angriffs am zentralen oder an den terminalen Kohlenstoffatomen durch Liganden**

Ana M. Castaño, Attila Aranyos, Kálmán J. Szabó und Jan-E. Bäckvall*

Die nucleophile Addition an (π -Allyl)palladium-Komplexe ist ein wichtiger Reaktionsschritt in einer Reihe synthetisch wertvoller, palladiumkatalysierter Reaktionen^[1], z.B. der allylischen nucleophilen Substitution^[2], der allylischen Acetoxylierung^[3] und der 1,4-Oxidation konjugierter Diene^[4]. Bei all diesen Reaktionen wird die π -Allylgruppe an einem der terminalen Kohlenstoffatome (C-1 oder C-3) angegriffen. Allerdings berichteten Hegedus et al. schon 1980 auch über einen Angriff am zentralen Kohlenstoffatom (C-2)^[5], und seither sind viele Beispiele einer solchen ungewöhnlichen Reaktivität für (π -Allyl)palladium-Komplexe beschrieben worden^[6]. Auch bei einer Reihe anderer (π -Allyl)metall-Komplexe wurde vor kurzem der Angriff am zentralen Kohlenstoffatom, manchmal in einer reversiblen Reaktion^[7b, 8], beobachtet^[7, 8].

Bisher wurde allgemein angenommen, daß nur gering stabilisierte Carbanionen (pK_a 20–30) das zentrale Kohlenstoffatom von (π -Allyl)palladium-Komplexen angreifen^[5, 6]. Hier berichten wir, daß auch stärker stabilisierte Carbanionen (pK_a 14–15), wie Diethylmethylmalonat, unter bestimmten Bedingungen am zentralen Kohlenstoffatom angreifen. Wir haben die Faktoren, die die Regiochemie des Angriffs (am zentralen oder terminalen Kohlenstoffatom) bestimmen, untersucht und geben eine Erklärung für die beobachtete Regiochemie.

Der (π -Allyl)palladium-Komplex **1a**, der in 90 % Ausbeute durch Umsetzung von 2,3-Dichlorpropen mit einem Äquivalent $PdCl_2$ in Gegenwart von CO erhalten wird^[9], wurde als Substrat eingesetzt, um den Ligandeneffekt und andere Parameter für die Regiochemie des nucleophilen Angriffs zu untersuchen^[10]. Wir setzten den Komplex **1a** mit Natriumdiethylmethylmalonat (2.0–2.5 Äquivalente) in THF bei $-78^\circ C$ in Gegenwart verschiedener Liganden (2–6 Äquivalente) um und ließen langsam (ca. 15 h) auf Raumtemperatur erwärmen. Anschließend konnten das doppelt und das einfach alkylierte Produkt **3** bzw. **4** isoliert werden (Schema 1, Tabelle 1).

Verbindung **3** wird in einer mehrstufigen Reaktion gebildet: Auf die Addition des Nucleophils am zentralen Kohlenstoffatom des (π -Allyl)palladium-Komplexes folgt die Eliminierung von Cl^- unter Bildung des substituierten (π -Allyl)palladium-Komplexes **2**; ein zweiter nucleophiler Angriff am terminalen Kohlenstoffatom führt dann zu **3**^[11]. Verbindung **4** wird durch einen einstufigen Angriff des Nucleophils am terminalen Kohlenstoffatom gebildet.

Das Verhältnis zwischen den Produkten **3** und **4** ist stark von der Wahl des Liganden abhängig (Tabelle 1). π -Acceptor-Phosphorliganden erleichtern den terminalen Angriff, während starke σ -Donor-Stickstoffliganden den zentralen Angriff fördern. Mit dem Ligand Triphenylphosphan entsteht hochselektiv (>98 %) **4** (terminaler Angriff des Nucleophils, Tabelle 1, Nr. 1). Mit dem stärker elektronenliefernden Liganden Tribu-

[*] Prof. Dr. J.-E. Bäckvall, Dr. A. M. Castaño, A. Aranyos, Dr. K. J. Szabó
Department of Organic Chemistry, University of Uppsala
Box 531, S-751 21 Uppsala (Schweden)
Telefax: Int. + 4618/508542
E-mail: Jeb@kemi.uu.se

[**] Diese Arbeit wurde von dem Swedish Natural Research Council, dem spanischen Ministerio de Educación y Ciencia (Stipendium an A. M. C.) und dem National Supercomputer Centre in Schweden gefördert.