

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.

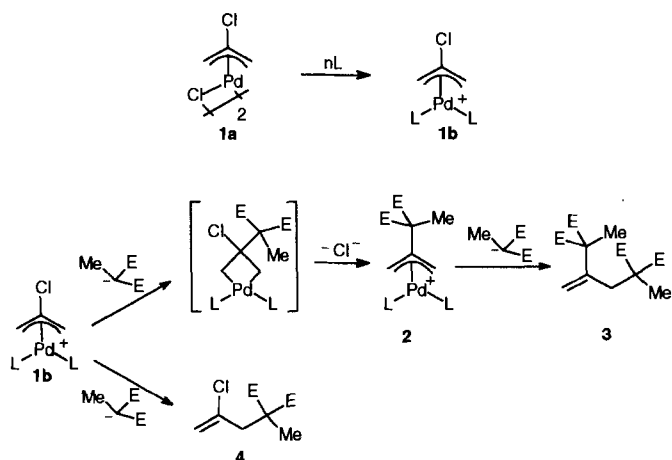
Der (π -Allyl)palladium-Komplex **1a**, der in 90 % Ausbeute durch Umsetzung von 2,3-Dichlorpropen mit einem Äquivalent $PdCl_2$ in Gegenwart von CO erhalten wird^[9], wurde als Substrat eingesetzt, um den Ligandeneffekt und andere Parameter für die Regiochemie des nucleophilen Angriffs zu untersuchen^[10]. 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.

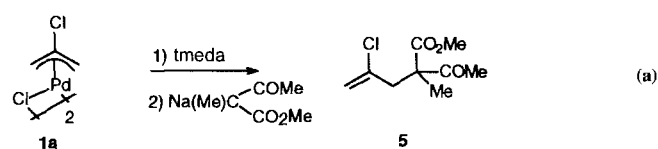
Schema 1. Reaktion von **1** mit Natriumdiethylmethylmalonat. E = CO₂Et.Tabelle 1. Variation der Liganden L in der Reaktion von **1** mit Natriumdiethylmethylmalonat [a].

Nr.	Ligand (Äquiv.)	3:4 [b]
1	PPh ₃ (4) [c]	<2: >98
2	PBu ₃ (4)	13:87
3	P(OPh) ₃ (6)	<1: >99
4	dppf (2) [c]	<1: >99
5	dppe (2) [c]	25:75
6	dppe (4.5) [c]	23:77
7	dppb (2) [c]	10:90
8	bpy (2) [d]	>99: <1
9	tmeda (2) [d]	>99: <1

[a] Wenn nicht anders vermerkt, wurde erst der Ligand zu einer Lösung von **1** in THF bei -78 °C gegeben und dann Natriumdiethylmethylmalonat in THF. Die Lösung wurde innerhalb ca. 15 h auf Raumtemperatur erwärmt. Der Umsatz von **1** in die Produkte **3** und/oder **4** war >95%. Abkürzungen: dppf: 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen, dppe: 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, dppb: 1,2-Bis(diphenylphosphino)butan, bpy: 2,2'-Bipyridin, tmeda: *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin. [b] Verhältnis durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. [c] Nach Zugabe des Liganden wurde das Kältebad einige Minuten entfernt, um den Ligandenaustausch zu ermöglichen. [d] Sich ändernde Mengen von Diethyl(allyl)methylmalonat und Diethyl-2-(2-propenyl)methylmalonat wurden ebenfalls erhalten.

tylphosphan findet zum Teil auch zentraler Angriff statt: Das Verhältnis von **3** zu **4** beträgt 13:87 (Nr. 2). Interessanterweise fördert der zweizählige Ligand dppe in beträchtlichem Ausmaß den zentralen Angriff (Nr. 5 und 6). Mit Bipyridin und tmeda als Liganden wird nur das Produkt **3** des direkten zentralen Angriffs erhalten (Nr. 8 bzw. 9).

Die Reaktion von **1a** mit dem noch stärker stabilisierten Carbanion Natriummethylmethacetoacetat lieferte das Produkt **5** aus terminalem Angriff, selbst wenn tmeda als Ligand eingesetzt wird [Gl. (a)].



Um einen besseren Einblick in den Mechanismus dieser Reaktion zu gewinnen, wurden Ab-initio-Rechnungen^[12] auf dem Hartree-Fock-Niveau sowie auch nach der Möller-Plesset-Störungstheorie 2. und 4. Ordnung^[13] für den (π-Allyl)palladium-

Komplex **6** mit einfachen Phosphor- und Stickstoffliganden durchgeführt. Zum zentralen Angriff von Nucleophilen an (π-Allyl)palladium-Komplexen wurden schon früher Extended-Hückel-MO(EHMO)-Rechnungen durchgeführt^[7b, 14]. Der grenzorbitalkontrollierte nucleophile Angriff am zentralen Kohlenstoffatom wurde in einer dieser Untersuchungen^[14] als nicht wahrscheinlich angesehen, während er in der anderen Untersuchung^[7b] als möglicher Reaktionsweg diskutiert wurde. Unsere Rechnungen an **6** ergaben folgendes: 1) Die Orbitalenergien der zwei niedrigsten unbesetzten MOs (LUMOs) φ_a und $\varphi_{a'}$ (Abb. 1) sind ziemlich ähnlich und ändern sich mit dem Wechsel der Liganden^[15], 2) mit NH₃ als Ligand ist φ_a das LUMO und liegt ungefähr 0.4 eV unter $\varphi_{a'}$; 3) mit PH₃ als Ligand wird die Reihenfolge umgekehrt, d. h. $\varphi_{a'}$ hat die niedrigste Energie, obwohl die Energiedifferenz zwischen den beiden Orbitalen klein (<0.2 eV) und vielleicht nicht signifikant ist.

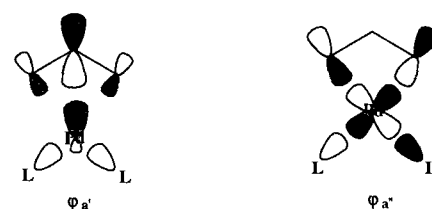
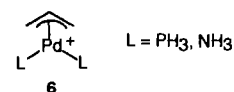


Abb. 1. Mögliche LUMOs in einem (π-Allyl)palladium-Komplex.

Für den beobachteten Ligandeneffekt (Tabelle 1) gibt es zwei mögliche Erklärungen: 1) Es gibt eine Balance zwischen ladungskontrollierten und orbitalkontrollierten Reaktionen; 2) die Reaktion ist für alle Liganden grenzorbitalkontrolliert, aber mit dem Liganden findet ein Wechsel des LUMOs (φ_a und $\varphi_{a'}$) statt.

Nach der ersten Erklärung würde ein Elektronenacceptor-Ligand wie Triphenylphosphan einen signifikanten Carbeniumionencharakter in der Allyleinheit erzeugen. Der Komplex kann dann am besten als ein an Pd⁰ koordiniertes Allylkation beschrieben werden, und die positive Ladung in der Allylgruppe wäre mehr an den terminalen Kohlenstoffatomen lokalisiert. Als Folge davon würde der ladungskontrollierte Angriff an den terminalen Kohlenstoffatomen erleichtert werden. Mit stärker elektronenliefernden Liganden wie tmeda wird die positive Ladung verringert und der grenzorbitalkontrollierte Angriff gewinnt an Bedeutung. Ist φ_a , bei dem der MO-Koeffizient am zentralen Kohlenstoffatom groß ist, das LUMO, wird der Angriff an diesem Kohlenstoffatom dominieren. Die Tatsache, daß das Methylmethacetoacetat-Anion [Gl. (a)], das stärker stabilisiert ist als ein Dialkylmethylmalonat-Anion, den Allylpalladium-Komplex mit tmeda als Ligand terminal angreift, stimmt mit der 1. Erklärung überein. Die Energie des nucleophilen Orbitals (HOMO) wäre in diesem Fall signifikant niedriger, und deshalb würde die Geschwindigkeit des grenzorbitalkontrollierten Reaktionsweges, die umgekehrt proportional zur Differenz $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ ist, abnehmen^[16].

Wäre die Reaktion vollständig grenzorbitalkontrolliert (vgl. die 2. Erklärung), würde der terminale Angriff mit den Liganden PPh₃ und P(OPh)₃ durch den Wechsel des LUMOs von φ_a zu $\varphi_{a'}$ beim Austausch des starken σ-Donorliganden zum π-Acceptor-Phosphorliganden erklärt. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Rechnungen überein. Der Grund für den terminalen Angriff von Natriummethylmethacetoacetat an **1** mit dem Liganden tmeda [Gl. (a)] wird jedoch bei der 2. Erklärung nicht

deutlich; er könnte aber, wie von Musco et al.^[7b] vorgeschlagen, mit repulsiven HOMO(Nucleophil)-LUMO(Allyl)-Wechselwirkungen erklärt werden.

Kürzlich fanden Murai et al.^[7c], daß **1** entsprechende (π -Allyl)platin-Intermediate von Natriumdiethylmethylmalonat am zentralen Kohlenstoffatom angegriffen werden. Die (π -Allyl)platin-Spezies wurde katalytisch aus 2-Chlor-2-propenylacetat und $[\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ erhalten; als Endprodukt entstand selektiv **3**.

Erstmals konnte also der nucleophile Angriff eines Dialkylmalonat-Anions eines stärker stabilisierten Carbanions am zentralen Kohlenstoffatom eines (π -Allyl)palladium-Komplexes nachgewiesen werden. Die Regiochemie der Reaktion läßt sich durch die Liganden am Metall steuern. Der Einfluß von Temperatur, Chelatisierung und anderer Reaktionsparameter sind noch zu untersuchen.

Eingegangen am 6. Juli 1995 [Z 8175]

Stichworte: Komplexe mit Kohlenstoffliganden · Ligandeneffekte · Nucleophiler Angriff · Palladiumverbindungen

- [1] *Palladium in Organic Synthesis, Symposium in print No. 52* (Hrsg.: J. E. Bäckvall), *Tetrahedron* **1994**, 50, 285–572.
- [2] a) Ein neuer Überblick: S. A. Godlesky in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 585; b) Y. M. Nilsson, P. G. Andersson, J. E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6609; c) B. M. Trost, T. R. Verhoeven in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. A. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 799; d) J. Tsuji, *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 144.
- [3] a) A. Heumann, B. Åkermark, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 453; b) S. Hansson, A. Heumann, T. Rein, B. Åkermark, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 975; c) J. E. Bäckvall, R. B. Hopkins, H. Grennberg, M. M. Mader, A. K. Awasthi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5160.
- [4] a) J. E. Bäckvall in *Organometallic Reagents in Organic Synthesis* (Hrsg.: J. H. Bateson, M. B. Mitchell), Academic Press, London, **1994**, S. 81; b) J. E. Bäckvall, *Adv. Met. Org. Chem.* **1989**, 1, 135; c) J. E. Bäckvall, J. E. Nyström, R. E. Nordberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3676; d) A. M. Castaño, J. E. Bäckvall, *ibid.* **1995**, 117, 560.
- [5] L. S. Hegedus, W. H. Darlington, C. E. Russell, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 5193.
- [6] a) H. M. R. Hoffmann, A. R. Otte, A. Wilde, S. Menzer, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 100; b) A. Wilde, A. R. Otte, H. M. R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 615; c) H. M. R. Hoffmann, A. R. Otte, A. Wilde, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 32, 234; d) C. Carfagna, L. Mariani, A. Musco, G. Sallese, R. Santi, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3924; e) C. Carfagna, R. Galarini, A. Musco, *J. Mol. Catal.* **1992**, 72, 19.
- [7] Ein neuer Überblick über Metallocyclobutan-Komplexe der Übergangsmetalle der 8. Gruppe: a) P. W. Jennings, L. L. Johnson, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2241; b) C. Carfagna, R. Galarini, K. Linn, J. A. López, C. Mealli, A. Musco, *Organometallics* **1993**, 12, 3019; c) K. Ohe, H. Matsuda, T. Morimoto, S. Ogoshi, N. Chatani, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4125; d) M. Ephritikhine, M. L. H. Green, R. E. MacKenzie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 619; e) M. Ephritikhine, B. R. Francis, M. L. H. Green, R. E. MacKenzie, M. J. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1131; f) E. B. Tjaden, G. L. Casty, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9814.
- [8] a) E. B. Tjaden, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6420; b) G. J. A. Adams, S. G. Davies, K. A. Ford, M. Ephritikhine, P. F. Todd, M. L. H. Green, *J. Mol. Catal.* **1980**, 8, 15; c) Lit. [7b].
- [9] P. R. Auburn, P. B. MacKenzie, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2033.
- [10] Kürzlich erhielten Murai et al. entsprechende (π -Allyl)palladium- und -platin-Komplexe in katalytischen Reaktionen in situ aus 2-Chlor-2-propenylacetat; auch hier wurde die Frage terminaler oder zentraler Angriffe untersucht [7c].
- [11] Der Komplex **1** ist tatsächlich hoch reaktiv, und die Reaktion mit stabilisierten Carbanionen läuft bereits bei -78°C ab.
- [12] a) Rechnungen mit GAUSSIAN92; für Wasserstoffatome wurde die minimale (4s)-Basis [12b], die zu [2s] kontrahiert wurde, benutzt. Für die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Chloratome wurde die (9s,5p)-Basis von Huzinaga [12b] eingesetzt, die um eine d-Funktion erweitert und auf [3s,2p,1d] kontrahiert wurde, wobei der Chlorkern durch ein ECP (Effective Core Potential) ersetzt wurde [12c]. Für Palladium wurde ein relativistisches EPC nach Hay und Wadt [12d] benutzt. 4s- und 4p-Orbitale wurden mit Single-Zeta-Kontraktion, 5s- und 5p-Valenzorbitale mit einer Double-Zeta-Basis und 4d-Orbitale mit einer Triple-Zeta-Basis einschließlich eines diffusen d-Orbitals beschrieben. b) S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1293; c) P. J. Hay, W. R. Wadt, *ibid.* **1985**, 82, 270; d) *ibid.* **1985**, 82, 299.
- [13] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213.
- [14] M. D. Curtis, O. Eisenstein, *Organometallics* **1984**, 3, 887.
- [15] Aufgrund von EHMO-Ergebnissen (erhalten aus experimentellen Geometrien) folgerten Formica et al., daß diese beiden Orbitale energetisch ähnlich sind und sich ihre Reihenfolge ändern kann: M. Formica, A. Musco, R. Pontellini, K. Linn, C. Mealli, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 448, C6.
- [16] a) G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2; b) *Chemical Reactivity and Reaction Paths* (Hrsg.: G. Klopman), Wiley, New York, **1974**; c) I. Fleming, *Grenzzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1979**.