

- 40, 1997–2000; b) R. Nomura, T. Matsuno, T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11666–11667; c) B. Hatano, A. Ogawa, T. Hirao, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9421–9424; d) A. Svatoš, W. Boland, *Synlett* **1998**, 549–551.
- [2] A. Fürstner, N. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12349–12357.
- [3] Y. Kishi, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 343–350; L. A. Wessjohann, G. Scheid, *Synthesis* **1999**, 1–36; A. Fürstner, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 991–1046.
- [4] Arbeiten zur nichtkatalysierten enantioselektiven Nozaki-Hiyama-Kishi-Reaktion: a) C. Chen, K. Tagami, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5386–5387; b) K. Sugimoto, S. Aoyagi, C. Kibayashi, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2322–2323.
- [5] a) A. L. Costa, M. G. Piazza, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7001–7002; b) G. E. Keck, K. H. Tarbet, L. S. Geraci, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8467–8468; c) P. Bedeschi, S. Casolari, A. L. Costa, E. Tagliavini, A. Umani-Ronchi, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7897–7900; d) A. Yanagisawa, H. Nakashima, A. Ishiba, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4723–4724; e) R. Brückner, S. Weigand, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1077–1084; f) S. Casolari, P. G. Cozzi, P. Orioli, E. Tagliavini, A. Umani-Ronchi, *Chem. Commun.* **1997**, 2123–2124; g) C.-M. Yu, H.-S. Choi, S.-K. Yoon, W.-H. Jung, *Synlett* **1997**, 889–890; h) A. Yanagisawa, Y. Nakatsuka, H. Yamamoto, *Synlett* **1997**, 933–934.
- [6] Zur Verwendung von $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{salen})]$ -Komplexen in der asymmetrischen Katalyse siehe: a) L. E. Martínez, J. L. Leighton, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5897–5898; b) J. L. Leighton, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 389–390; c) L. E. Martínez, W. A. Nugent, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7963–7966; d) J. F. Larrow, S. E. Schaus, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7420–7421; e) S. E. Schaus, J. Brånalt, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 403–405.
- [7] Chirale Liganden wie Dihydrooxazole, 2,2'-Dihydroxy-1,1'-biphenol (BINOL), $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol (TAD-DOL), Sulfonamide, Aminoalkohole und Phosphane lieferten den Homoallylalkohol in racemischer Form.
- [8] Die Verwendung von Basen wie Pyridin und *N*-Methylimidazol wurde auch untersucht, aber bei diesen Experimenten wurde der Homoallylalkohol nur in sehr geringen Ausbeuten isoliert, was wohl auf die Komplexbildung der Cr-Spezies durch die Basen zurückzuführen ist.
- [9] Die Verwendung des $[\text{Cr}(\text{salen})]$ -Komplexes nach der von Jacobsen et al. beschriebenen Methode lieferte bei der Addition von Allylbromid an Benzaldehyd den gewünschten Homoallylalkohol mit 52 % Ausbeute und 38 % *ee*.
- [10] Bei Verwendung von $\text{ClMe}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$ oder $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}$ statt Me_3SiCl bei der Allylierung von Benzaldehyd erhielt man das Produkt mit 76 % bzw. 78 % *ee*.
- [11] a) K. Ishihara, M. Mouri, Q. Gao, T. Muruyama, K. Furuta, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11490–11495; b) K. Yamada, M. Nishida, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2301–2308.
- [12] Strukturen von $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{salen})]$ -Komplexen im Kristall und verwandte mechanistische Untersuchungen wurden von Jacobsen et al. veröffentlicht. Bisher können wir kein Intermediat für unsere Reaktion formulieren. Die beobachtete Konfiguration des Homoallylalkohols könnte aber aus einem Mechanismus resultieren, der eine kooperative intramolekulare Zwei-Zentren-Katalyse beinhaltet; siehe: K. B. Hansen, J. L. Leighton, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10924–10925; R. G. Konsler, J. Karl, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10780–10781.

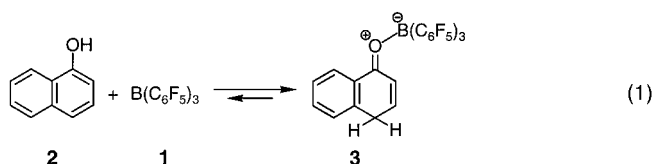
Reaktion von Naphtholen mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: Bildung und Charakterisierung der Lewis-Säure-Addukte ihrer Keto-Isomere**

Dominik Vagedes, Roland Fröhlich und Gerhard Erker*

Dr. Pol Bamelis zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Bildung kinetisch persistenter nichtstabilisierter Enole einfacher Aldehyde und Ketone ist schwierig, wurde aber in einigen Fällen erreicht.^[1] Ein ähnlich schwieriges Problem ist die Generierung der Keto-Tautomere der Phenole und verwandter „aromatischer Enole“ (außer in ganz speziellen Fällen^[2b]) und ihre Stabilisierung bei Normalbedingungen. Dies ist in einigen Fällen durch π -Komplexierung z.B. der Cyclohexadienon-Isomere von Phenol und Phenolderivaten mit einer Reihe von Komplexen von Übergangsmetallen der rechten Seite des Periodensystems erreicht worden.^[2, 3] Wir haben jetzt festgestellt, daß man durch Einwirkung der starken Lewis-Säure Tris(pentafluorphenyl)boran **1** die Keto-Tautomere einer Reihe von Naphtholderivaten generieren kann und daß sie sogar in einigen Fällen als stabile κ -O-Addukte isoliert werden können.^[4]

Eine Suspension von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ **1** und α -Naphthol **2** (1:1) wurde in Pentan 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Filtration lieferte einen Feststoff, von dem eine Probe bei 4 °C aus Toluol kristallisiert wurde. Die Einkristalle waren für eine röntgenographische Strukturbestimmung geeignet, der zufolge das $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukt **3** des Tautomers von 1-Naphthol erhalten wurde [Gl. (1)].



In **3** ist die Bor-Lewis-Säure an das Carbonylsauerstoffatom gebunden (B–O: 1.547(3) Å, C1–O: 1.273(3) Å, Winkel C1–O–B: 130.9(2)°). Der Cyclohexadienon-Teil des Adduktes zeigt die erwartete Lang-lang-kurz-lang-lang-kurz-Abfolge der C–C-Bindungslängen im Sechsring (Abbildung 1); der anellierte aromatische C_6H_4 -Ring zeigt keine entsprechende Bindungsalternanz. Seine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungslängen liegen zwischen 1.40 und 1.37 Å mit der typischen Tendenz der „internen“ höher substituierten Bindungen zu geringfügig größeren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abständen. Die Wasserstoffatome des $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ -Gerüsts wurden früh während der Strukturlösung gefunden.^[5a] Zwei Wasserstoffatome sind an

[*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. D. Vagedes, Dr. R. Fröhlich^[+]
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster
Fax: (+49) 251-83-36503
E-mail: erker@uni-muenster.de

[+] Röntgen-Kristallstrukturanalysen.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, dem Ministerium für Schule und Weiterbildung, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

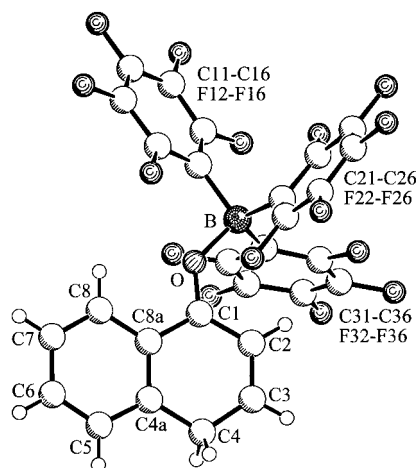


Abbildung 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-O 1.273(3), C1-C2 1.432(4), C1-C8a 1.452(4), C2-C3 1.338(4), C3-C4 1.456(5), C4-C4a 1.488(5), C4a-C8a 1.396(4), C4a-C5 1.402(5), C5-C6 1.367(6), C6-C7 1.376(6), C7-C8 1.375(4), C8-C8a 1.397(4), O-B 1.547(3), B-C11 1.634(4), B-C31 1.636(3), B-C21 1.638(4); O-C1-C2 123.7(2), O-C1-C8a 115.9(2), C2-C1-C8a 120.4(2), C3-C2-C1 119.6(3), C2-C3-C4 123.8(3), C3-C4-C4a 116.2(3), C8a-C4a-C5 118.0(3), C8a-C4a-C4 120.0(3), C5-C4a-C4 122.0(3), C6-C5-C4a 120.9(3), C5-C6-C7 120.8(3), C8-C7-C6 119.8(4), C7-C8-C8a 120.2(3), C4a-C8a-C8 120.3(3), C4a-C8a-C1 119.5(3), C8-C8a-C1 120.2(2), C1-O-B 130.9(2).

C4 gebunden; der C3-C4-C4a-Winkel ($116.2(3)^\circ$) ist der kleinste Winkel in den Sechsringen.

Der Feststoff wurde in $[D_6]$ Benzol gelöst. Die NMR-Analyse ergab, daß **3** in Lösung prinzipiell beständig ist, daß sich aber ein Gleichgewicht (ca. 75:25) zwischen dem Benzocyclohexadienon- $B(C_6F_5)_3$ -Addukt und der freien 1-Naphthol/ $B(C_6F_5)_3$ -Mischung eingestellt hat [Gl. (1)]. Die Austauschgeschwindigkeit im Gleichgewicht ist auf der NMR-Zeitskala hinreichend klein, so daß scharfe Signale registriert werden. In $[D_6]$ Benzol erscheinen die ^{13}C -NMR-Signale für C1 und C4 von 1-Naphthol in der typischen Lage bei $\delta = 145.4$ bzw. 120.8 und das 1H -NMR-Signal für OH bei $\delta = 4.26$. Dagegen enthält das Tautomer-Addukt **3** weit verschobene ^{13}C -NMR-Signale für C1 ($\delta = 189.9$) und C4 ($\delta = 33.7$). Das Addukt führt zu einem ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta \approx 0$ ($w_{1/2} \approx 380$ Hz; $B(C_6F_5)_3$: $\delta \approx 60$) und einem Satz von ^{19}F -NMR-Signalen ($\delta = -128.7$ (*o*), -151.8 (*p*), -158.6 (*m*)), der sich von den entsprechenden Signalen von $B(C_6F_5)_3$ in der Mischung unterscheidet ($\delta = -124.4$ (*o*), -138.5 (*p*), -155.5 (*m*)).

1,3-Dihydroxynaphthalin **4** wurde analog mit $B(C_6F_5)_3$ behandelt; dabei wurde eine feste Additionsverbindung erhalten. Umkristallisieren aus Toluol lieferte Einkristalle des $B(C_6F_5)_3$ -Adduktes des entsprechenden 1-Keto-3-hydroxy-Tautomers **5** [Gl. (2)]. Die Röntgenstrukturanalyse (Ab-

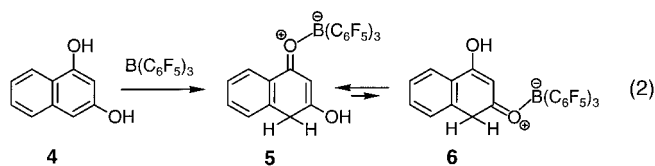


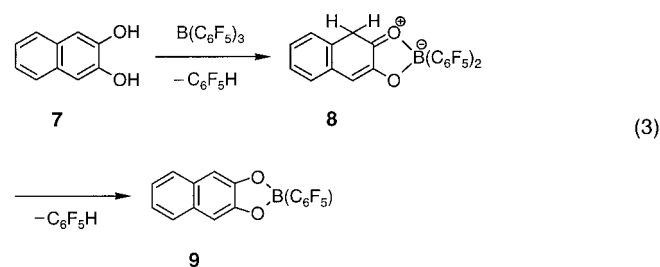
Abbildung 2. Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-O 1.276(5), C1-C2 1.392(6), C1-C8a 1.463(6), C2-C3 1.357(6), C3-O3 1.321(5), C3-C4 1.468(7), C4-C4a 1.477(7), C4a-C5 1.387(6), C4a-C8a 1.398(6), C5-C6 1.362(7), C6-C7 1.382(7), C7-C8 1.396(6), C8-C8a 1.382(6), O-B 1.553(5), B-C31 1.634(6), B-C21 1.634(6), B-C11 1.639(6); O-C1-C2 124.6(4), O-C1-C8a 115.3(4), C2-C1-C8a 120.2(4), C3-C2-C1 120.5(4), O3-C3-C2 118.1(4), O3-C3-C4 118.2(4), C2-C3-C4 123.7(4), C3-C4-C4a 114.8(4), C5-C4a-C8a 118.9(4), C5-C4a-C4 120.0(4), C8a-C4a-C4 121.1(4), C6-C5-C4a 120.4(5), C5-C6-C7 121.5(5), C6-C7-C8 118.8(5), C8a-C8-C7 120.0(5), C8-C8a-C4a 120.3(4), C8-C8a-C1 120.2(4), C4a-C8a-C1 119.5(4), C1-O-B 129.6(3).

Dihydroxyarens. $B(C_6F_5)_3$ ist an die entstandene $C=O$ -Gruppe gebunden^[6, 7] (B-O: $1.553(5)$ Å, C1-O: $1.276(5)$ Å, Winkel C1-O-B: $129.6(3)^\circ$). Die benachbarte C1-C8a-Bindung in **5** ist wie in **3** lang ($1.463(6)$ Å). Die C1-C2-Bindung ist deutlich kürzer ($1.392(6)$ Å), sie ist Teil des W-förmigen 1,3-Diketon-Monoenol-Tautomers.^[8] Sowohl die zentrale C4a-C8a-Doppelbindung ($1.398(6)$ Å) als auch die Enol-Doppelbindung C2-C3 ($1.357(6)$ Å) sind kurz (C3-O3(H): $1.321(5)$ Å). Das Kohlenstoffatom C4 trägt zwei Wasserstoffatome und ist angenähert sp^3 -hybridisiert (C4-C4a: $1.477(7)$ Å, C3-C4: $1.468(7)$ Å, Winkel C3-C4-C4a: $114.8(4)^\circ$).

Lösen des Feststoffs in $[D_6]$ Benzol liefert der NMR-Analyse nach eine 70:30-Mischung der beiden regioisomeren Keto-Tautomer-Addukte **5** und **6**. In diesem Fall wurde kein freies 1,3-Dihydroxynaphthalin im Gleichgewicht gefunden. Die Hauptkomponente entspricht dem Regioisomer, dessen Struktur im Festkörper bestimmt wurde (siehe oben und Abbildung 2). Sie zeigt die 1H -NMR-Signale der freien Enoleinheit bei $\delta = 5.88$ (2-H) und 4.98 (OH). Die neugebildete CH_2 -Gruppe ergibt $^1H/^{13}C$ -NMR-Signale bei $\delta = 2.18$ (4-H, H') und 33.6 (C4). Das ^{13}C -NMR-Signal der Boran-aktivierten $C=O$ -Gruppe des Adduktes **5** erscheint bei $\delta = 189.4$ (C1); die Enolat-Kohlenstoff-Signale werden bei $\delta = 102.6$ (C2) und 185.9 (C3) registriert. Das geringer populierte Tautomer **6** zeigt ebenfalls die typischen NMR-Signale der C4-Methylengruppe (1H : $\delta = 3.31$; ^{13}C : $\delta = 39.6$) als Teil eines deutlich von **5** abgesetzten $^1H/^{13}C$ -NMR-Signalsatzes (Details siehe Experimentelles). Die ^{19}F - und ^{11}B -NMR-Signale der Isomere **5** und **6** konnten nicht separat zugeordnet werden.

Die Reaktion von $B(C_6F_5)_3$ mit 2,3-Dihydroxynaphthalin nimmt einen etwas anderen Verlauf. In $[D_6]$ Benzol zeigt sich unter direkter NMR-Kontrolle die spontane Bildung von Pentafluorbenzol.^[9] Ein reaktives Zwischenprodukt wird

gebildet, dem wir die Struktur **8** zuordnen [Gl. (3); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.90$ (1-H, H'); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 203.4$ (C2), 155.0 (C3),



125.5 (C4), 29.9 (C1)]. Die rasche Weiterreaktion liefert das stabile Endprodukt **9**. Diese Verbindung wurde präparativ hergestellt (in ca. 30 % Ausbeute isoliert) und durch Röntgenbeugung charakterisiert (Abbildung 3).

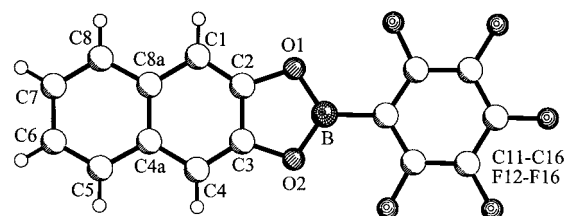
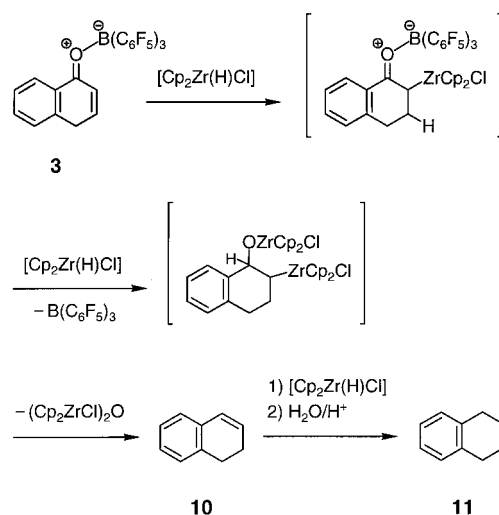


Abbildung 3. Struktur von **9** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–C2 1.355(2), C1–C8a 1.418(2), C2–O1 1.383(2), C2–C3 1.403(2), C3–C4 1.353(2), C3–O2 1.390(2), C4–C4a 1.424(2), C4a–C5 1.417(2), C4a–C8a 1.430(2), C5–C6 1.368(2), C6–C7 1.406(2), C7–C8 1.361(2), C8–C8a 1.413(2), O1–B 1.378(2), O2–B 1.381(2), B–C11 1.550(2); C2–C1–C8a 116.99(13), C1–C2–O1 128.59(14), C1–C2–C3 122.57(15), O1–C2–C3 108.84(13), C4–C3–O2 128.45(13), C4–C3–C2 122.93(14), O2–C3–C2 108.60(13), C3–C4–C4a 116.67(13), C4–C4a–C8a 120.45(14), C1–C8a–C4a 120.37(14), B–O1–C2 105.20(12), B–O2–C3 104.89(12), O1–B–O2 112.44(14), O1–B–C11 122.92(14), O2–B–C11 124.60(14).

Präparative Anwendungen müssen erst entwickelt werden, aber wir haben ein erstes Beispiel für eine Reaktion des $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Adduktes **3** des Benzocyclohexadienon-Tautomers aus dem Gleichgewicht $2 + 1 \rightleftharpoons 3$ heraus gefunden. Die Behandlung der α -Naphthol/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Reaktionsmischung mit dem Hydrozirconierungsreagens $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]$ in Benzol führt zu vollständigem Verbrauch des Edukts und Bildung von μ -Oxo-bis(zirconocenchlorid) (spektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalyse identifiziert^[10]) sowie einer Mischung der folgenden, spektroskopisch identifizierten organischen Produkte: 1,2-Dihydronaphthalin **10** ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.39$ ($^3J = 9.6$ Hz, 4-H), 5.81 ($^3J = 9.6$, 4.5 Hz, 3-H), 2.59 (1-H), 1.98 (2-H)), 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin **11** ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.57$ (1-H, 4-H), 1.52 (2-H, 3-H)) und α -Naphthol im Verhältnis 1.6:4.5:1.0. Der Reaktionsweg in Schema 1 erklärt die Bildung der beobachteten organischen und metallorganischen Produkte ausgehend von der Hydrozirconierung^[11] von **3**.^[12] Dies spricht dafür, daß sich durch $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Adduktbildung neue Wege zur Generierung und möglicherweise Nutzung der Keto-Tautomere der Hydroxyarene eröffnen könnten. Untersuchungen dazu werden in unserem Laboratorium durchgeführt.



Schema 1. Hydrozirconierung von **3** und Folgereaktionen.

Experimentelles

3: **2** (288 mg, 2.00 mmol) und **1** (1.02 g, 2.00 mmol) werden in ein Schlenk-Gefäß gegeben. Pentan (20 mL) wird bei 0 °C zugegeben. Man läßt die Suspension auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 12 h. Filtration und Waschen mit Pentan (5 mL) ergibt nach Trocknen im Vakuum **3** (1.17 g, 89 %) als einen grünlich gefärbten Feststoff, Schmp. 134 °C. Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{OBF}_3$ (656.15): ber.: C 51.25, H 1.23; gef.: C 51.16, H 1.59. Kondensation von Pentan in eine Lösung von **3** in Toluol bei 40 °C über 3 Tage liefert Einkristalle für die Röntgen-Kristallstrukturanalyse.^[5a] IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3587, 1646, 1621\text{ cm}^{-1}$. Die NMR-Spektren zeigen das Vorliegen einer Gleichgewichtsmischung ($2 + 1 \rightleftharpoons 3$; 25:75) in Lösung an. **3**: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol, 599.8 MHz): $\delta = 8.43$ (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, 8-H), 6.94 (m, 1 H, 6-H), 6.87 (m, 1 H, 7-H), 6.78 (d, $^3J = 10.0$ Hz, 1 H, 2-H), 6.40 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 1 H, 5-H), 6.26 (m, 1 H, 3-H), 2.31 (br., 2 H, 4-H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol, 150.8 MHz): $\delta = 189.9$ (C1), 162.4 (C3), 145.4 (C4a), 136.0 (C6), ≈ 129 (C7, C8a), 128.3 (C5), 123.3 (C2), 33.7 (C4), $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Signale bei 148.4 ($^1J_{\text{CF}} = 247$ Hz), 140.7 ($^1J_{\text{CF}} = 256$ Hz), 137.7 ($^1J_{\text{CF}} = 254$ Hz) (*o*-, *p*-, *m*-CF); $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol, 64.2 MHz): $\delta = 0.1$ ($w_{1/2} = 380 \pm 20$ Hz); $^{19}\text{F-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol, 282.4 MHz): $\delta = -128.7, -151.8, -158.6$ (*o*-, *p*-, *m*-F).

5 und **6**: Die Reaktion von **4** (100 mg, 625 μmol) mit **1** (320 mg, 625 μmol) in 20 mL Pentan wurde analog wie für **1** + **2** angegeben durchgeführt und lieferte **5** (400 mg, 95 %) als weißlichen Feststoff, Schmp. 78 °C. Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{BF}_3$ (672.16): ber.: C 50.03, H 1.20; gef.: C 49.61, H 1.98. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3563, 1646, 1609\text{ cm}^{-1}$. Einkristalle wurden aus Toluol/Pentan nach der Diffusionsmethode erhalten.^[5b] In Lösung beobachtet man die NMR-Signale einer 70:30-Mischung der Regioisomere **5** (Hauptprodukt) und **6**. **5**: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol, 599.8 MHz): $\delta = 8.37$ (d, $^3J = 7.5$ Hz, 1 H, 8-H), 6.90 (m, 1 H, 6-H), 6.88 (m, 1 H, 7-H), 6.19 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 1 H, 5-H), 5.88 (s, 1 H, 2-H), 4.98 (s, 1 H, OH), 2.18 (s, 2 H, 4-H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol, 150.8 MHz): $\delta = 189.4$ (C1), 185.9 (C3), 137.8 (C4a), 134.7 (C6), 128.7 (C7), 128.1 (C8), ≈ 128 (C5, C8a), 102.6 (C2), 33.6 (C4), $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Signale bei $\delta = 148.5$ ($^1J_{\text{CF}} = 241$ Hz), 140.5 ($^1J_{\text{CF}} = 246$ Hz), 137.7 ($^1J_{\text{CF}} = 248$ Hz), 118.8 (br.) (*o*-, *p*-, *m*-, *ipso*-C des C_6F_5 -Substituenten); $^{19}\text{F-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol, 282.4 MHz): $\delta = -133.6, -157.0, -163.8$ (*o*-, *p*-, *m*-F); $^{11}\text{B-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol, 64.2 MHz): $\delta = -0.6$ ($w_{1/2} = 400 \pm 20$ Hz). **6**: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol, 599.8 MHz): $\delta = 7.21$ (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1 H, 8-H), 6.81 (m, 1 H, 6-H), 6.68 (m, 1 H, 7-H), 6.31 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, 5-H), 5.52 (s, 1 H, 2-H), 5.36 (s, 1 H, OH), 3.31 (s, 2 H, 4-H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol, 150.8 MHz): $\delta = 199.6$ (C3), 179.5 (C1), 139.1 (C4a), 134.2 (C6), 128.1 (C5), 127.9 (C7), 125.8 (C8), 123.6 (C8a), 101.7 (C2), 39.6 (C4); $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Signale wie bei **5**.

9: Eine Mischung von **7** (160 mg, 1.00 mmol) und **1** (512 mg, 1.00 mmol) wurde bei 0 °C in 15 mL Toluol gelöst. Nach Aufwärmen blieb die Lösung 2 Tage bei Raumtemperatur. Die überstehende Lösung wurde von dem

grünlich gefärbten Produkt abdekantiert. Der feste Rückstand wurde mit Pentan (5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute an **9** 104 mg (31 %), Schmp. 261 °C; Elementaranalyse (%) für $C_{16}H_{10}O_2BF_5$ (336.02): ber.: C 57.19, H 1.80; gef.: C 56.93, H 2.04. Einkristalle von **9** wurden aus Benzol nach 2 Tagen bei Raumtemperatur erhalten.^[5c] 1H -NMR ($[D_8]THF$, 599.8 MHz): δ = 7.69 (dd, 3J = 6.2 Hz, 4J = 3.3 Hz, 2H, 6-H, 7-H), 7.34 (s, 2H, 1-H, 4-H), 7.26 (dd, 3J = 6.2 Hz, 4J = 3.3 Hz, 2H, 5-H, 6-H); ^{13}C -NMR ($[D_8]THF$, 150.8 MHz): δ = 150.8 (C2, C3), 131.5 (C4a, C8a), 127.8 (C6, C7), 124.4 (C5, C8), 106.9 (C1, C4), B(C_6F_5)₃-Signale: 150.0 ($^{1J}_{CF}$ = 252 Hz), 142.8 ($^{1J}_{CF}$ = 255 Hz), 138.3 ($^{1J}_{CF}$ = 252 Hz) (*o*-, *p*-, *m*-C des C_6F_5 -Substituenten; *ipso*-C nicht gefunden); ^{19}F -NMR ($[D_8]THF$, 282.4 MHz): δ = -128.5, -151.2, -161.2 (*o*-, *p*-, *m*-F); ^{11}B -NMR ($[D_8]THF$, 64.2 MHz): δ = 19.0 ($w_{1/2}$ = 260 \pm 20 Hz). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3063, 1655, 1531 cm^{-1} . Die Reaktion von **7** mit **1** wurde auch unter direkter NMR-Kontrolle durchgeführt. Dabei wurde das Produkt C_6F_5H und das reaktive Zwischenprodukt **8** spektroskopisch identifiziert. **8**: 1H -NMR ($[D_6]Benzol$, 599.8 MHz): δ = 6.83 (m, 2H, 6-H, 7-H), 6.64 (d, 3J = 7.4 Hz, 1H, 8-H), 6.49 (s, 1H, 4-H), 6.35 (d, 3J = 7.3 Hz, 1H, 5-H), 2.90 (s, 2H, 1-H); ^{13}C -NMR ($[D_6]Benzol$, 150.8 MHz): δ = 203.4 (C2), 155.0 (C3), 131.0 (C8a), 129.6 (C4a), 128.2 (C6, C7), 128.1 (C8), 127.1 (C5), 125.5 (C4), 29.9 (C1), B(C_6F_5)₃-Signale bei 148.3 ($^{1J}_{CF}$ = 248 Hz), 146.0 ($^{1J}_{CF}$ = 248 Hz), 137.6 ($^{1J}_{CF}$ = 256 Hz) (*o*-, *p*-, *m*-C), 113.7 (br., *ipso*-C); ^{11}B -NMR ($[D_6]Benzol$, 64.2 MHz): δ = 14.4 (br., $w_{1/2}$ = 260 \pm 20 Hz); ^{19}F -NMR ($[D_6]Benzol$, 282.4 MHz): δ = -135.1, -154.4, -162.9 (*o*-, *p*-, *m*-F).

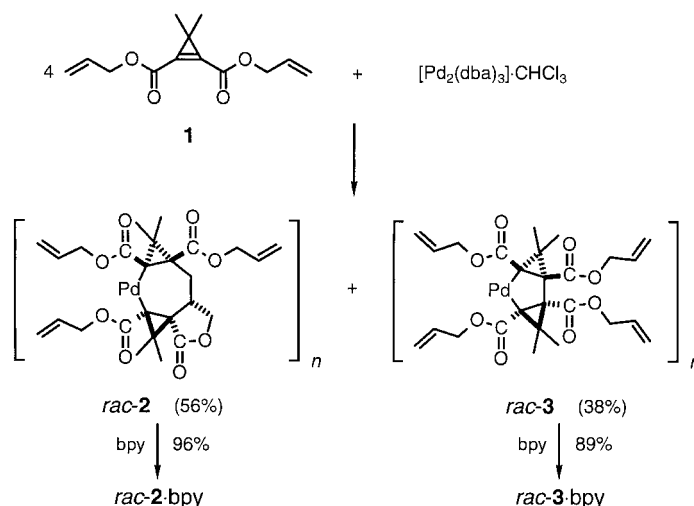
Eingegangen am 25. Mai 1999 [Z13458]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3362–3365

Stichwörter: Bor • Hydrozirconierungen • Lewis-Säuren • Naphthole • Tautomerie

- [1] Übersichtsartikel: H. Hart, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 515; B. Capon, B.-Z. Guo, F. C. Kwok, A. K. Siddhanta, C. Zucco, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 135; ausgewählte aktuelle Beispiele: M. Kaftory, D. A. Nugiel, S. E. Biali, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8181; J. Frey, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3994; H. Koyama, T. Kawato, H. Kanatomi, H. Matsushita, K. Yonetani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 579; A. K. Cederstam, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4073; P. E. Lindner, R. A. Correa, J. Gino, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2556; P. E. Lindner, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3259; Y. Chiang, A. J. Kresge, *Science* **1991**, 253, 395; J. Andraos, Y. Chiang, A. J. Kresge, V. V. Popik, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8417; Y. Chiang, A. J. Kresge, V. V. Popik, N. P. Schepp, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10203, zit. Lit.
- [2] a) A. J. Birch, K. B. Chamberlain, M. A. Haas, D. J. Thompson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1973**, 1882; K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 587; C. A. Merlic, D. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7418; M. E. Kopach, W. D. Harman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6581; W. D. Wulff, B. M. Bax, T. A. Brandvold, K. S. Chan, A. M. Gilbert, R. P. Hsung, J. Mitchell, J. Clardy, *Organometallics* **1994**, 13, 102; J. Le Bras, H. Amouri, J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 567, 57; J. Le Bras, M. N. Rager, Y. Besace, H. Amouri, J. Vaissermann, *Organometallics* **1997**, 16, 1765; M. E. Kopach, W. G. Hipple, W. D. Harman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1736; M. E. Kopach, W. D. Harman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6581; b) für andere Wege zur Hydroxyaren-Keto-Tautomer-Generierung siehe z. B.: H. Baba, T. Takemura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, 37, 1241; C. A. Grob, B. Hofer, *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 2095; J. F. Grove, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 985; weitere Beispiele: Lit. [1a] und M. Kimura, S. Morosawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2433; c) für Hinweise auf das Auftreten von Keto-Tautomeren in der Friedel-Crafts-Chemie von Phenolen und Naphtholen siehe z. B.: V. G. Koptug, T. P. Andreeva, V. I. Mamatyuk, *Zh. Org. Khim.* **1970**, 6, 1848 (Engl. Transl. **1970**, 6, 1859); K. Yu. Koltunov, E. N. Subbotina, I. B. Repinskaya, *Zh. Org. Khim.* **1997**, 33, 750 (Engl. Transl. **1997**, 33, 689); K. Yu. Koltunov, M. M. Shakirov, I. B. Repinskaya, *Zh. Org. Khim.* **1998**, 34, 630 (Engl. Transl. **1998**, 34, 595), zit. Lit.
- [3] Für Beispiele von η^6 -Phenol-Komplexen siehe: C. White, S. J. Thompson, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 127, 415.
- [4] A. G. Massey, A. J. Park, F. G. A. Stone, *Proceedings Chem. Soc.* **1963**, 212; A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 245; A. G. Massey, A. J. Park in *Organometallic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: R. B. King, J. J. Eisch), Elsevier, New York, **1986**, S. 461.
- [5] a) Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **3**:^[5d] $C_{28}H_8OBF_{15}$, M_r = 656.15, farblos Kristall, $0.40 \times 0.30 \times 0.30$ mm, a = 12.560(1), b = 10.444(1), c = 19.857(1) Å, β = 102.88(1)°, V = 2539.2(3) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.716 g cm⁻³, $F(000)$ = 1296 e, μ = 16.29 cm⁻¹, empirische Absorptionskorrektur mit ψ -Scan-Daten ($0.562 \leq T \leq 0.641$), Z = 4, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), λ = 1.54178 Å, T = 223 K, $\omega/2\theta$ -Scans, 4533 Reflexe gemessen ($-h$, $-k$, $\pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}}$ = 0.55 Å⁻¹, 4319 unabhängige und 3787 beobachtete Reflexe [$I \geq 2 \sigma(I)$], 407 verfeinerte Parameter, R = 0.065, wR^2 = 0.176, max./min. Restelektronendichte 0.49/−0.47 e Å⁻³, Wasserstoffpositionen berechnet und als „reitende“ Atome verfeinert. Der Datensatz wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer gesammelt. Verwendete Programme: Datenreduktion: MolEN (K. Fair, Enraf Nonius B. V., 1990), Strukturlösung: SHELXS-86 (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473), Strukturverfeinerung: SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997), graphische Darstellung: SCHAKAL (E. Keller, Universität Freiburg, 1997). b) Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **5**:^[5d] $C_{42}H_{24}O_2BF_{15}$, M_r = 856.42, Kristallgröße $0.40 \times 0.30 \times 0.25$ mm, a = 10.436(1), b = 14.121(1), c = 14.438(1) Å, α = 66.74(1), β = 71.45(1), γ = 77.15(1)°, V = 1841.7(3) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.544 g cm⁻³, $F(000)$ = 864 e, μ = 1.46 cm⁻¹, Absorptionskorrektur mit SORTAV ($0.944 \leq T \leq 0.965$), Z = 2, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), λ = 0.71073 Å, T = 198 K, ω - und φ -Scans, 18063 Reflexe gemessen ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}}$ = 0.59 Å⁻¹, 6348 unabhängige und 3592 beobachtete Reflexe [$I \geq 2 \sigma(I)$], 544 verfeinerte Parameter, R = 0.078, wR^2 = 0.183, max./min. Restelektronendichte 0.39/−0.34 e Å⁻³, Wasserstoffpositionen berechnet und als „reitende“ Atome verfeinert. Die Struktur enthält 2 Toluolmoleküle in der asymmetrischen Einheit. Der Datensatz wurde auf einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer mit rotierender Anode (FR 591) gesammelt. Verwendete Programme: Datensammlung: COLLECT (Nonius B. V., 1998). Datenreduktion: Denzo-SMN (Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307–326), Absorptionskorrektur: SORTAV (R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, 51, 33–37; R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 421–426), Strukturlösung: SHELXS-97 (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473), Strukturverfeinerung: SHELXL-97, graphische Darstellung: SCHAKAL-92. c) Röntgen-Kristallstrukturanalyse von **9**:^[5d] $C_{16}H_{10}O_2BF_5$, M_r = 336.02, Kristallgröße $0.30 \times 0.25 \times 0.05$ mm, a = 11.110(1), b = 8.344(1), c = 13.876(1) Å, β = 93.19(1)°, V = 1284.3(2) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.738 g cm⁻³, $F(000)$ = 672 e, μ = 1.61 cm⁻¹, Absorptionskorrektur mit SORTAV ($0.953 \leq T \leq 0.992$), Z = 4, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), λ = 0.71073 Å, T = 198 K, ω - und φ -Scans, 9733 Reflexe gemessen ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}}$ = 0.71 Å⁻¹, 3885 unabhängige und 2941 beobachtete Reflexe [$I \geq 2 \sigma(I)$], 217 verfeinerte Parameter, R = 0.051, wR^2 = 0.112, max./min. Restelektronendichte 0.33/−0.22 e Å⁻³, Wasserstoffpositionen berechnet und als „reitende“ Atome verfeinert. Der Datensatz wurde auf einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer mit rotierender Anode (FR 591) gesammelt. d) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-120955 (**3**), -120956 (**5**) und -120957 (**9**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [6] Für andere Carbonyl/B(C_6F_5)₃-Addukte siehe: D. J. Parks, W. E. Piers, M. Parvez, R. Atencio, M. J. Zaworotko, *Organometallics* **1998**, 17, 1369; siehe auch: M. T. Reetz, M. Hüllmann, W. Massa, S. Berger, P. Radmacher, P. Heymanns, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2405; E. J. Corey, T.-P. Loh, S. Sarshar, M. Azimoria, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6945.
- [7] Für andere B(C_6F_5)₃-Addukt-Strukturen siehe z. B.: H. Jacobsen, H. Berke, S. Döring, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, 18, 1724; L. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1998**, 17, 3996; J. R. Galsworthy, J. C. Green, M. L. H. Green, M. Müller, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 15.

- [8] Für Referenzwerte siehe: F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [9] K. Köhler, W. E. Piers, A. P. Jarvis, S. Xin, Y. Feng, A. M. Bravakis, S. Collins, W. Clegg, G. P. A. Yap, T. B. Marder, *Organometallics* **1998**, *17*, 3557; M. G. Thorn, Z. C. Etheridge, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1998**, *17*, 3636; G. J. Pindado, S. J. Lancaster, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6816; W. E. Piers, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 345.
- [10] J. F. Clarke, M. B. Drew, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2267.
- [11] J. Schwartz, J. Labinger, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 333; J. Endo, N. Koga, K. Morokuma, *Organometallics* **1993**, *12*, 2777, zit. Lit.
- [12] Für eine ähnliche Reaktionssequenz siehe z. B.: G. Erker, K. Kropp, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 45; G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 103.



Schema 1. Cyclisierung des Cyclopropens **1**. bpy = 2,2'-Bipyridyl, dba = Dibenzylidenacetone.

Die erste und hochdiastereoselektive Synthese von Palladepanen**

A. Stephen K. Hashmi,* Andreas Rivas Nass,
Jan W. Bats und Michael Bolte

Obwohl viele palladiumkatalysierte Reaktionen vermutlich über Palladacyclo[*n*]alkane verlaufen,^[1] konnten derartige Verbindungen mit mehr als fünf Ringatomen – mit einer einzigen Ausnahme – bisher weder isoliert noch nachgewiesen werden! Der Grund dafür ist wahrscheinlich die hohe Neigung dieser Zwischenstufen, durch schnelle reduktive Eliminierung die entsprechenden Cyclo[*n* – 1]alkane zu bilden. Die erwähnte Ausnahme ist der Diphosphankomplex eines neungliedrigen Palladacycloalkans, das bei der Umsetzung von 3,3-Dimethylcyclopropen mit einer Pd⁰-Vorstufe entstanden war.^[2] Wir berichten nun über die erste Synthese von Palladacycloheptan-Derivaten.

Da mehrere unserer Versuche zur intermolekularen „gemischten“ oxidativen Cyclisierung eines Cyclopropens mit einer anderen ungesättigten organischen Verbindung am Pd⁰-Zentrum fehlgeschlagen waren, synthetisierten wir **1**, das eine terminale Doppelbindung in passender Entfernung als intramolekulare Reaktionspartner bietet. Bei der Umsetzung von **1** mit [Pd₂(dba)₃]·CHCl₃ entstanden zwei Produkte, von denen das in geringerer Ausbeute gebildete als Palladatricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan(PTH)-Derivat *rac-3* identifiziert wurde (Schema 1). Diese Reaktion hatten wir schon oft bei Cyclopropen-1,2-dicarbonsäureestern beobachtet.^[3] Bei dem Hauptprodukt handelt es sich um das siebengliedrige

Palladacycloalkan-Derivat *rac-2*. Ebenso wie die schon bekannten PTHs stabilisieren sich die koordinativ ungesättigten Palladacycloalkane *rac-2* und *rac-3* durch Bildung von Koordinationspolymeren. PTHs ohne olefinische Seitenketten lösen sich gut in koordinierenden Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetonitril, in denen sie Komplexe mit zwei dieser leicht verdrängbaren Lösungsmittelmoleküle bilden.^[3b,c] Dagegen liegen *rac-2* und *rac-3* laut ¹H-NMR-Spektren auch in diesen Lösungsmitteln aggregiert vor (vermutlich über eine intermolekulare Koordinierung der Alkenylreste). Da zweizählige Liganden mit PTHs stabile Komplexe bilden,^[3a,d,e] wurden aus *rac-2* und *rac-3* und dem 2,2'-Bipyridyl-Liganden die monomeren Komplexe *rac-2*·bpy (Tabelle 1) bzw. *rac-3*·bpy hergestellt.

Durch eine Kristallstrukturanalyse^[4] von *rac-2*·bpy (Abbildung 1) wurden die Bindungsverhältnisse und die stereochemische Zuordnung zweifelsfrei bewiesen. Das andere Diastereomer von *rac-2* mit einer *cis*-Anordnung der beiden

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen *rac-2*·bpy und *rac-13*.

<i>rac-2</i> ·bpy: IR (NaCl, Film): $\tilde{\nu}$ = 3142, 3082, 2935, 1754, 1714, 1682 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR (400 MHz, [D ₆]Aceton): δ = 1.54 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 1.74 (s, 3H), 2.39–2.51 (m, 3H), 4.13–4.23 (m, 4H), 4.33–4.38 (m, 1H), 4.40–4.41 (m, 1H), 4.43–4.48 (m, 1H), 4.48–4.61 (m, 1H), 4.79–4.83 (m, 1H), 4.84–4.88 (m, 1H), 5.13–5.22 (m, 3H), 5.29–5.35 (m, 1H), 5.68–5.78 (m, 2H), 5.91–6.01 (m, 1H), 7.73–7.77 (m, 2H), 8.16–8.21 (m, 2H), 8.31–8.34 (m, 2H), 9.17–9.22 (m, 2H); ¹³ C-NMR (62.9 MHz, [D ₆]Aceton): δ = 20.7 (q), 21.2 (q), 26.8 (q), 27.7 (q), 33.9 (s, 2C), 34.3 (s), 34.7 (s), 35.1 (t), 37.4 (d), 45.3 (s), 48.6 (s), 64.2 (t), 64.6 (t), 65.6 (t), 74.7 (t), 116.1 (t), 116.3 (t), 118.0 (t), 122.9 (d), 123.0 (d), 126.3 (d), 126.4 (d), 134.1 (d), 134.7 (d), 134.8 (d), 139.9 (d, 2C), 153.6 (d), 153.8 (d), 155.9 (s), 156.0 (s), 173.1 (s), 174.0 (s), 174.2 (s), 177.0 (s); FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol): <i>m/z</i> (%): 734 (1, [M ⁺]), 677 (3, [M ⁺ – C ₃ H ₅ O]), 512 (2), 157 (100); C, H, N-Analyse für C ₃₆ H ₄₀ N ₂ O ₈ Pd (735.1): ber. C 58.82, H 5.48, N 3.81; gef. C 58.54, H 5.53, N 3.95
<i>rac-13</i> : IR (NaCl, Film): $\tilde{\nu}$ = 2920, 1752, 1724, 1676, 1396, 1281, 1232, 1153 cm ⁻¹ ; ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃): δ = 2.41 (d, <i>J</i> = 14.7 Hz, 2H), 2.93–2.99 (m, 2H), 3.50–3.55 (m, 2H), 4.04 (dd, <i>J</i> = 9.6, 3.9 Hz, 2H), 4.53 (t, <i>J</i> = 4.7 Hz, 2H), 4.72–4.75 (m, 4H), 5.26–5.37 (m, 4H), 5.91–6.01 (m, 2H); ¹³ C-NMR (101 MHz, CDCl ₃): δ = 38.7 (t), 40.1 (d), 66.7 (t), 72.3 (t), 119.5 (t), 131.3 (d), 131.4 (s), 143.0 (s), 167.3 (s), 168.3 (s); C, H, N-Analyse für C ₂₀ H ₂₀ O ₈ (388.4): ber. C 61.85, H 5.19; gef. C 61.61, H 5.20

[*] Priv.-Doz. A. S. K. Hashmi, Dipl.-Chem. A. Rivas Nass, Dr. J. W. Bats, Dr. M. Bolte
Institut für Organische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt
Fax: (+49) 69-79829464
E-mail: hashmi@chemie.uni-frankfurt.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG (Spende von Palladiumsalzen) gefördert. A. S. K. H. ist Prof. M. Göbel für die Überlassung von Laborraum zu Dank verpflichtet.