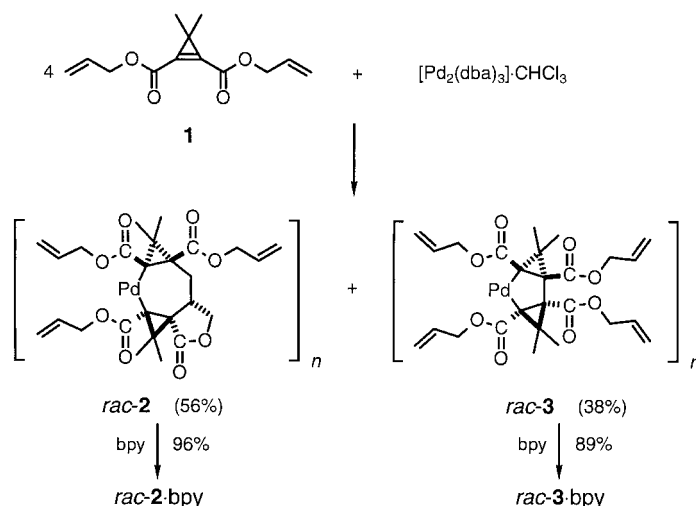


- [8] Für Referenzwerte siehe: F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [9] K. Köhler, W. E. Piers, A. P. Jarvis, S. Xin, Y. Feng, A. M. Bravakis, S. Collins, W. Clegg, G. P. A. Yap, T. B. Marder, *Organometallics* **1998**, *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 intramolekularen 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.

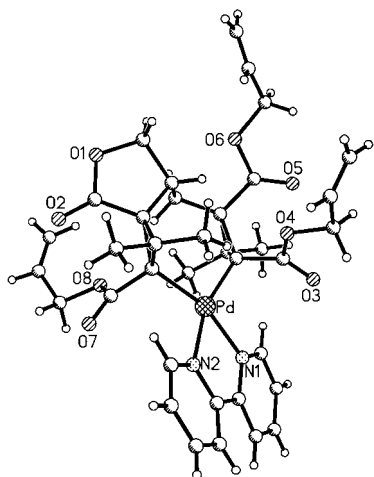
Durch eine Kristallstrukturanalyse^[4] von *rac-2*·bpy (Abbildung 1) wurden die Bindungsverhältnisse und die stereochemische Zuordnung zweifelsfrei bewiesen. Das andere Diastereomer von *rac-2* mit einer *cis*-Anordnung der beiden

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-Analyse für C ₂₀ H ₂₀ O ₈ (388.4): ber. C 61.85, H 5.19; gef. C 61.61, H 5.20

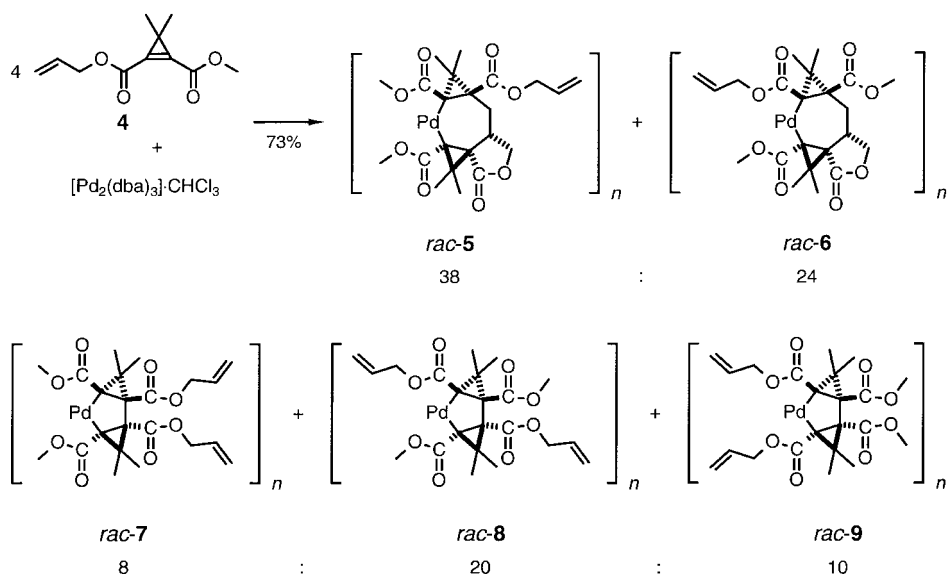
[*] Priv.-Doz. A. S. K. Hashmi, Dipl.-Chem. A. Rivas Nass, Dr. J. W. Bats, Dr. M. Bolte
Institut für Organische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt
Fax: (+49) 69-79829464
E-mail: hashmi@chemie.uni-frankfurt.de

[**] 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.

Abbildung 1. Struktur von *rac-2*·bpy im Kristall (ORTEP-Darstellung).

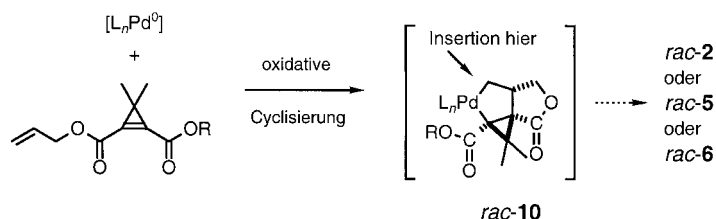
dreigliedrigen Ringe am zentralen Siebenring konnten wir nicht nachweisen. Die hohe Ausbeute an *rac-2* und *rac-3* (Summe 94 %) belegte klar, daß andere Reaktionen, z. B. an den Allylestergruppen (Bildung von π -Allyl-Pd^{II}-Spezies mit der stöchiometrischen Menge Pd⁰ wie bei der Tsuji-Trost-Reaktion^[5]), unter diesen Bedingungen keine Rolle spielen.

Danach untersuchten wir, ob die Doppelbindung des Allylestere die Regioselektivität der Cyclisierung steuert. Das Cyclopropen **4** mit einem Methyl- und einem Allylester liefert alle möglichen Konstitutionsisomere. Als PTH-Derivate wurden die drei Isomere *rac-7*, *rac-8* und *rac-9* gebildet (Schema 2). *rac-8* konnte aufgrund seiner C₁-Symmetrie leicht zugeordnet werden, *rac-7* und *rac-9* dagegen waren beide C₂-symmetrisch. Wir stellten wiederum die Bipyridyl-Komplexe her und erhielten von *rac-9*·bpy Kristalle für eine röntgenographische Analyse.^[6] Damit war auch die Zuordnung von *rac-7* und *rac-9* möglich. Die relativen Ausbeuten an *rac-7*, *rac-8* und *rac-9* (siehe Schema 2) entsprachen im wesentlichen dem statistisch zu erwartenden Verhältnis, so daß ein dirigierender Einfluß der Vinylgruppe in der Seitenkette auf die Bildung der PTH-Derivate nicht erkennbar war.

Schema 2. Cyclisierung des Cyclopropens **4**.

Als Palladacycloheptane wurden *rac-5* und *rac-6* isoliert und ihre Komplexe *rac-5*·bpy und *rac-6*·bpy röntgenographisch untersucht.^[6] Interessanterweise war das Hauptprodukt dasjenige mit der vom Palladium weiter entfernten Allylestergruppe; in beiden Fällen waren die an den Palladacyclus anellierten Cyclopropylringe wieder *trans*-ständig angeordnet. Die relativen Ausbeuten an den isolierten Produkten *rac-5* bis *rac-9* entsprechen den durch HPLC bestimmten relativen Verhältnissen im Rohprodukt.

Wie wurden die Produkte *rac-2*, *rac-5* und *rac-6* gebildet? Wir gingen davon aus, daß zuerst das gespannte Cyclopropen an das Palladium koordiniert und danach die Vinylgruppe als intramolekularer Partner in einer oxidativen Cyclisierung zur Zwischenstufe *rac-10* mit zwei unterschiedlichen Pd-C-Bindungen reagiert (Schema 3). Ein zweites (reaktives) Cyclopropenmolekül würde sich nur in die Pd-CH₂-Bindung und

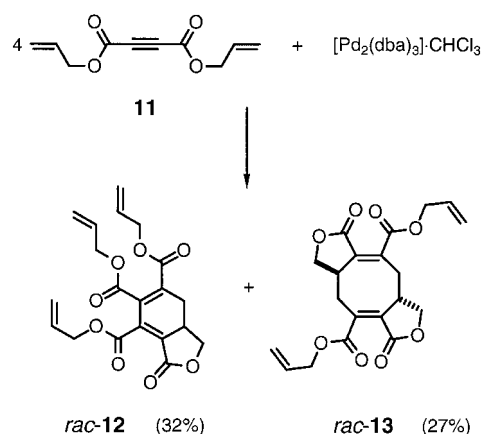
Schema 3. Zwischenstufe der Cyclisierung von Cyclopropenen mit Allyl-estersubstituenten. L = dba oder Lösungsmittel; R = CH₂CH=CH₂, CH₃.

nicht in die Pd-Cyclopropyl-Bindung einschieben (bei diesem Schritt findet auch die Diastereoselektion statt). Diese Annahme wäre in Einklang mit unseren Beobachtungen an PTH-Derivaten, wonach auch zusätzlich vorhandenes Cyclopropen (ebenso wie andere Alkene)^[3c] nicht in die Pd-Cyclopropyl-Bindungen der fünfgliedrigen Palladacycloalkane inseriert.^[3c] Die Endprodukte *rac-2*, *rac-5* und *rac-6* haben dann zwei Pd-Cyclopropyl-Bindungen, die kinetisch und/oder thermodynamisch relativ stabil zu sein scheinen: Weder bei den siebengliedrigen Palladacycloalkanen *rac-2* und *rac-6* noch bei den fünfgliedrigen Palladacycloalkanen *rac-8* und

rac-9 trat eine weitere Einschubreaktion der intramolekular angebotenen Vinylgruppe auf; die Verbindungen waren bis 50 °C absolut stabil! Es könnte daher nicht nur ein Zufall sein, daß das einzige andere bekannte Palladacycloalkan mit *n* > 5 ebenfalls zwei Pd-Cyclopropyl-Bindungen aufweist.

Um diese Annahme zu überprüfen, setzten wir das analoge Diallylacetyldicarboxylat **11** (wir betrachteten PTHs als „Bishomo“-Palladole) mit Pd⁰ unter den gleichen Bedingungen um (die auch die Standardbedingungen für die Bildung der

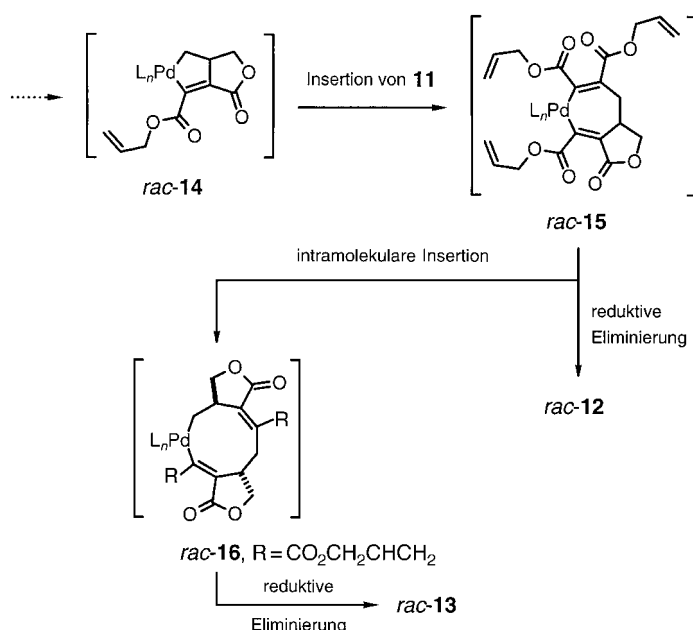
analogen Palladole sind).^[7] In diesem Fall wurden keine Palladacyclen, sondern nur die beiden Produkte *rac*-**12** und *rac*-**13**^[6] (Tabelle 1) erhalten (Schema 4). Die Bildung dieser



Schema 4. Cyclisierung des Acetylenedicarboxylats **11**.

Verbindungen kann über eine Zwischenstufe *rac*-**15** erklärt werden, die *rac*-**2**, *rac*-**5** und *rac*-**6** entspricht. Zu Beginn würde eine oxidative Cyclisierung *rac*-**14** ergeben, aus dem durch Insertion eines zweiten Alkins in die Pd-CH₂-Bindung der siebengliedrige Palladacyclus *rac*-**15** entstünde. Die anschließende reduktive Eliminierung führte zu *rac*-**12**, während der intramolekulare (regio- und diastereoselektive!) Einschub des Alkens den neungliedrigen Ring *rac*-**16** ergäbe, aus dem *rac*-**13** reaktiv eliminiert wird (Schema 5). Beide Schritte – die reduktive Eliminierung von *rac*-**15** zu *rac*-**12** und die Insertion, die *rac*-**15** in *rac*-**16** überführt (oder anders gesagt, die Tatsache, daß keine Palladacyclen isoliert wurden) – zeigen, daß die Pd-C-Bindungen in *rac*-**14**, *rac*-**15** und *rac*-**16** reaktiver sind als in den stabilen Palladacyclen *rac*-**2**, *rac*-**5** und *rac*-**6**.

Nach der hier beschriebenen Synthese von Palladacycloheptanen kann nun die Reaktivität dieser neuen Klasse



Schema 5. Zwischenstufen der Cyclisierung von **11**. L = dba oder Lösungsmittel.

metallorganischer Verbindungen untersucht werden. Die Stabilität derartiger aus Cyclopropenen gebildeten Metallacyclen könnte auch die Isolierung anderer analoger Zwischenstufen in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen von Alkenen oder Alkinen ermöglichen.

Experimentelles

rac-**2**·bpy: Eine Lösung von **1** (330 mg, 1.40 mmol) in 4 mL Aceton wurde bei Raumtemperatur zu einer gut gerührten Lösung von [Pd₂(dba)₃]·CHCl₃ (300 mg, 290 μmol) in 70 mL Aceton gegeben. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluens Hexan/Aceton, 2/1) gereinigt. Dabei wurden *rac*-**2** (187 mg, 56 %) und *rac*-**3** (127 mg, 38 %) erhalten. *rac*-**2** (187 mg, 322 μmol) wurde in 20 mL MeCN und 4 mL Dichlormethan gelöst und mit 2,2'-Bipyridyl (54.2 mg, 347 μmol) versetzt. Nach 10 min wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Säulenchromatographie des Rückstands an Kieselgel (Eluens Hexan/Aceton, 4/1) lieferte *rac*-**2**·bpy (227 mg, 96 %). Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus Hexan/Essigester bei 4 °C erhalten.

Eingegangen am 29. Juni 1999 [Z13648]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3370–3373

Stichwörter: Alkene · Alkine · Cyclisierungen · Metallorganische Verbindungen · Palladium

- [1] G. Dyker, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1567; G. Dyker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 877.
- [2] P. Binger, H. M. Büch, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 62.
- [3] a) A. S. K. Hashmi, F. Naumann, R. Probst, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 104; b) A. S. K. Hashmi, F. Naumann, J. W. Bats, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1457; c) A. S. K. Hashmi, F. Naumann, M. Bolte, A. Rivas Nass, *J. Prakt. Chem.* **1998**, 340, 240; d) A. S. K. Hashmi, F. Naumann, M. Bolte, *Organometallics* **1998**, 17, 2385; e) A. S. K. Hashmi, J. W. Bats, F. Naumann, B. Berger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 131, 1987.
- [4] Kristallstrukturanalyse von *rac*-**2**·bpy: Siemens-CCD-Dreikreis-Diffraktometer, MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), ω -Scan, empirische Absorptionskorrektur mit SADABS, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen F^2 mit SHELXL-97 durch Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methoden. Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen mit fixierten isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. C₄₀H₄₈N₂O₁₀Pd·CH₃CO₂CH₂CH₃: 0.9 × 0.45 × 0.45 mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$; $a = 12.5620(8)$, $b = 13.1135(11)$, $c = 13.4805(13)$ Å, $\alpha = 117.697(8)^\circ$, $\beta = 94.107(7)^\circ$, $\gamma = 97.666(8)^\circ$; $V = 1925.9(3)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{ber}} = 1.420$ g cm⁻³; $\mu = 0.541$ mm⁻¹, min./max. Transmission 0.862/1.000; $2\theta_{\text{max}} = 62.9^\circ$; 143(2) K, 34664 gemessene Reflexe, davon 10828 unabhängig; 476 Parameter verfeinert; $R1 = 0.055$, $wR2 = 0.182$; min./max. Restelektroendichte 1.533/–1.221 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-127844“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [5] B. M. Trost, *Tetrahedron* **1977**, 33, 2615; B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 385. Die Allylester werden als Schutzgruppen für Carbonsäuren verwendet und können mit Pd in Gegenwart eines Nucleophils leicht entfernt werden: P. D. Jeffrey, S. W. McCombie, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 587; S. F. Bochnitschek, H. Waldmann, H. Kunz, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 751. Für ein jüngstes Beispiel siehe: A. Cotté, B. Bader, J. Kuhlmann, H. Waldmann, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 922.
- [6] Diese Kristallstrukturanalysen werden an anderer Stelle publiziert werden.
- [7] K. Moseley, P. M. Maitlis, *Chem. Commun.* **1971**, 1604.