

Schema 2. Postulierter Mechanismus der  $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ -katalysierten Hydroaminierung von Alkinen.

Katalysator für die intermolekulare Hydroaminierung von Alkinen ist, mit dessen Hilfe primäre Aryl- und Alkylamine an symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Alkine addiert werden können. Im Fall der unsymmetrisch substituierten Alkine bilden sich dabei hochregioselektiv die Anti-Markownikow-Produkte. Weiterführende Arbeiten zur Optimierung und zur Klärung der Frage, inwieweit die Reaktionsbedingungen des neu entwickelten Verfahrens mit funktionellen Gruppen kompatibel sind, werden zur Zeit in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt.

### Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon in mit Teflonhähnen verschließbaren Schlenk-Rohren durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien wurden nach üblichen Vorschriften getrocknet und gereinigt und unter Argon aufbewahrt.  $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$  wurde gemäß Lit. [8] hergestellt. Die Identifizierung aller Produkte erfolgte durch einen Vergleich ( $^1\text{H-NMR}$ , MS, DC) mit authentischen Substanzen. PE: Petroläther (Sdp. 40–60 °C). EE: Essigsäureethylester.

Umsetzung von **1a** mit **2a**: 513 mg (2.88 mmol) **1a** und 224 mg (2.40 mmol) **2a** werden unter Argon in 2.0 mL Toluol gelöst. Man gibt 0.48 mL  $[\text{Cp}_2\text{TiMe}_2]$ -Lösung (0.15 mol L<sup>-1</sup> in Toluol, 0.072 mmol, 3.0 Mol-%) hinzu und erhitzt die Reaktionsmischung im geschlossenen Schlenk-Rohr 72 h auf 100 °C.

a) Isolierung des Imins **3a**: Die dunkelbraune Reaktionslösung wird im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird in möglichst wenig Methanol aufgenommen und filtriert. Aus dem hellgelben Filtrat kristallisieren bei –30 °C 341 mg (1.26 mmol, 52 %) hellgelbe Kristalle von **3a** aus.

b) Isolierung des Ketons **4a**: Die Reaktionslösung wird mit 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sowie 4.0 g Kieselgel versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert, engt das Filtrat am Rotationsverdampfer ein und reinigt den Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (PE:EE, 10:1). Man erhält 432 mg (2.20 mmol, 92 %) **4a**.

c) Isolierung des Amins **5a**: Die Reaktionslösung wird bei 0 °C vorsichtig in eine Suspension von 137 mg (3.61 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 10 mL THF gegeben. Anschließend wird die Mischung 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Kühlung auf 0 °C wird überschüssiges  $\text{LiAlH}_4$  mit Eiswasser hydrolysiert und der dabei entstehende Niederschlag durch tropfenweise Zugabe von 2.0 M NaOH wieder aufgelöst. Anschließend wird die Mischung dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer einge-

engt. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel (PE:EE, 10:1) erhält man 406 mg (1.49 mmol, 62 %) **5a**.

Eingegangen am 8. Juni 1999 [Z13532]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3389–3391

**Stichwörter:** Alkine • Aminierungen • Metallocene • Synthesemethoden • Titan

- [1] a) R. Taube in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 507–520; b) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 675–703; c) T. E. Müller, M. Beller in *Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 2* (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 316–330; d) E. Haak, S. Doye, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, 33, 296–303.
- [2] a) J. Barluenga, F. Aznar, *Synthesis* **1977**, 195–198; b) J. Barluenga, F. Aznar, R. Liz, R. Rodes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 2732–2737.
- [3] a) P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1708–1719; b) A. M. Baranger, P. J. Walsh, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2753–2763.
- [4] Y. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1996**, 15, 3770–3772.
- [5] A. Haskel, T. Straub, M. S. Eisen, *Organometallics* **1996**, 15, 3773–3775.
- [6] a) P. L. McGrane, M. Jensen, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5459–5460; b) P. L. McGrane, T. Livinghouse, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1323–1324; c) P. L. McGrane, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11485–11489; d) D. Fairfax, M. Stein, T. Livinghouse, M. Jensen, *Organometallics* **1997**, 16, 1523–1525.
- [7] L. J. Baye, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1975**, 5, 95–102.
- [8] N. A. Petasis in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, Vol. 1* (Hrsg.: L. A. Paquette), Wiley, New York, **1995**, S. 470–473.

### Nickel(0)-katalysierte Dreikomponenten-kupplungen von Dimethylzink, 1,3-Dienen und Carbonylverbindungen\*\*

Masanari Kimura, Shintaro Matsuo, Kazufumi Shibata und Yoshinao Tamaru\*

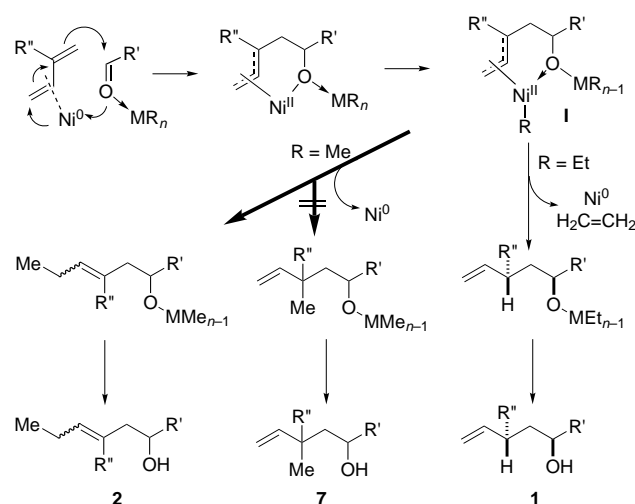
Seit der Entdeckung der [4+2]-Diels-Alder-Cycloaddition und der Nickel-katalysierten Oligomerisierung durch Wilke et al.<sup>[1]</sup> gehören 1,3-Diene zu den nützlichsten Synthesebausteinen der organischen Chemie. Beträchtlich erweitert wurde ihr Anwendungspotential in neuerer Zeit durch Übergangsmetall-katalysierte Cyclisierungen<sup>[2]</sup> und 1,2-/1,4-Difunktionalisierungen (H, B;<sup>[3]</sup> H, Si;<sup>[4]</sup> H, Sn;<sup>[5]</sup> B, B;<sup>[6]</sup> B, Si;<sup>[7]</sup> B, Sn;<sup>[8]</sup> C, Si;<sup>[9]</sup> Si, Si;<sup>[10]</sup> Sn, Sn;<sup>[11]</sup> etc.).<sup>[12]</sup> In den meisten Fällen waren die Produkte dieser Reaktionen Allyl-Metallverbin-

[\*] Prof. Dr. Y. Tamaru, Dr. M. Kimura, S. Matsuo, K. Shibata  
Department of Applied Chemistry  
Faculty of Engineering, Nagasaki University  
1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521 (Japan)  
Fax: (+81)958-47-9008  
E-mail: tamaru@net.nagasaki-u.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur unterstützt. Wir danken Y. Ohhama (NMR-Abteilung) für seine Unterstützung.

dungen, mit denen Carbonylverbindungen regio- und stereoselektiv allyliert werden können.

Wir berichteten bereits, daß 1,3-Diene in Gegenwart katalytischer Mengen  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  ( $\text{acac}$  = Acetylacetonato) sowie äquimolarer Mengen Triethylboran oder Diethylzink als Äquivalente für Homoallylanionen dienen können und mit vielen Carbonylverbindungen in hohen Ausbeuten und mit hohen Regio- und Stereoselektivitäten zu Bishomoallylalkoholen **1** reagieren (Schema 1).<sup>[13]</sup> Einem postulierten

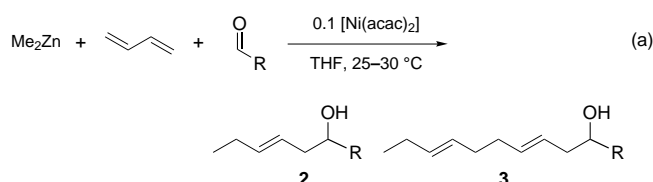


Schema 1. Nickel-katalysierte Kupplung von 1,3-Dienen mit Alkylmetall-reagentien und Carbonylverbindungen.

Mechanismus zufolge addieren Dien-Nickel(0)-Komplexe nucleophil an Carbonylverbindungen, die an  $\text{MR}_n$ -Verbindungen ( $\text{MR}_n = \text{Et}_2\text{Zn}$  oder  $\text{Et}_3\text{B}$ ) koordinieren. Dabei wan-

dert eine Ethylgruppe vom M- zum  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Zentrum, wobei das Intermediat **I** entsteht ( $\text{R} = \text{Et}$ ). Es folgt eine  $\beta$ -Dehydronickelierung sowie eine reduktive Eliminierung, wobei **1** erhalten und der  $\text{Ni}^0$ -Komplex regeneriert wird.

Diese Reaktionssequenz legte den Schluß nahe, daß bei Verwendung von Dimethylzink statt Diethylzink die  $\beta$ -Dehydronickelierung im abschließenden Schritt inhibiert werden könnte und die Intermediate **I** ( $\text{R} = \text{Me}$ ) in reduktiven Eliminierungen zu den Homoallylalkoholen **2** oder den Bishomoallylalkoholen **7** reagieren würden. Tatsächlich erhielten wir beim Umsetzen von Dimethylzink (4.8 mmol), 1,3-Butadien (8.0 mmol) und Benzaldehyd (2.0 mmol) in Gegenwart von  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  (0.2 mmol) in wasserfreiem THF (5 mL) bei Raumtemperatur unter Stickstoff in zwei Stunden nahezu quantitativ den Homoallylalkohol **2a** ( $\text{R}' = \text{Ph}$ ,  $\text{R}'' = \text{H}$  in Schema 1), der durch selektives Verschieben der Methylgruppe zum weiter entfernt liegenden Allylterminus entstand [Gl. (a),  $\text{R} = \text{Ph}$ ; Tabelle 1, Nr. 1]. Das Regioisomer **7** ( $\text{R}' = \text{Ph}$ ,  $\text{R}'' = \text{H}$ ) konnte in der Produktmischung nicht nachgewiesen werden.<sup>[14]</sup>



Es wurden bereits einige Nickel-katalysierte Dreikomponentenkupplungen von metallorganischen Verbindungen, Alkinen (oder gespannten Alkenen) und Carbonylverbindungen

Tabelle 1. Nickel(o)-katalysierte Kupplung von Dimethylzink, 1,3-Dienen und Carbonylverbindungen.<sup>[a]</sup>

Nr.	Carbonyl-verbindung	1,3-Dien	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ] ( $t$ [h])	Ausb. [%] <sup>[b, c]</sup>	
				1:1:1-Produkt <sup>[d]</sup>	1:2:1-Produkt <sup>[e]</sup>
1	PhCHO	Butadien	25 (2)	<b>2a</b> : 99	<b>3a</b> : 0
2	Ph-CH <sub>2</sub> -CHO	Butadien	25 (1)	<b>2b</b> : 83	<b>3b</b> : 3
3		Butadien	25 (1)	<b>2c</b> : 73	<b>3c</b> : 17
4	<i>t</i> BuCHO	Butadien	25 (3)	<b>2d</b> : 75	<b>3d</b> : 20
5		Butadien	30 (3)	<b>2e</b> : 0	<b>3e</b> : 89
6	PhCHO	Isopren	25 (5)	<b>4a</b> : 92 ( $E:Z = 2.2:1$ )	<b>5a</b> : 0
7	Ph-CH <sub>2</sub> -CHO	Isopren	30 (1)	<b>4b</b> : 40 ( $E:Z = 3.8:1$ )	<b>5b</b> : 10
8		Isopren	30 (1)	<b>4c</b> : 62 ( $E:Z = 4.0:1$ )	<b>5c</b> : 11
9	<i>t</i> BuCHO	Isopren	25 (3)	<b>4d</b> : 57 ( $E:Z = 2.4:1$ )	<b>5d</b> : 8
10		Isopren	30 (3)	<b>4e</b> : 69 ( $E:Z = 2.5:1$ )	<b>5e</b> : 10

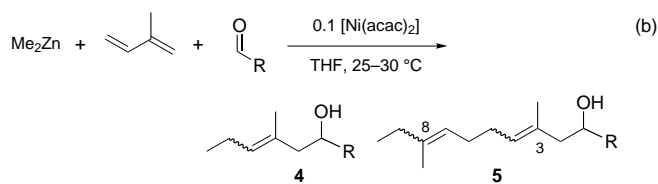
[a] Eine Mischung aus  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  (0.2 mmol), 1,3-Butadien oder Isopren (8.0 mmol), einem Aldehyd oder einem Keton (2.0 mmol) und  $\text{Me}_2\text{Zn}$  (4.8 mmol, 1M in Hexan) in wasserfreiem THF (5 mL) wurde unter den angegebenen Temperaturen unter  $\text{N}_2$  gerührt [Gl. (a), (b)]. [b] Ausbeuten sind auf isolierte Produkte bezogen. Alle Produkte wurden durch  $^1\text{H}$ -NMR- (400 MHz),  $^{13}\text{C}$ -NMR- (100 MHz) und IR-Spektroskopie sowie hochauflösende Massenspektrometrie und/oder Elementaranalyse charakterisiert. [c] Zusätzlich zu **2–5** wurden 1-Methyl-3-phenylpropan-1-ol (15 %, Nr. 2), 1-Cyclohexylethan-1-ol (10 %, Nr. 3), 1-Methyl-3-phenylpropan-1-ol (46 %, Nr. 7) oder 1-Cyclohexylethan-1-ol (20 %, Nr. 8) erhalten. [d] Die  $E:Z$ -Verhältnisse wurden anhand der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bestimmt. [e] **3** enthält eine kleine Menge eines Isomers (<10 %), das wir vorbehaltlich als 1-substituiertes 7-Methyl-3,8-nonadien-1-ol zuordnen. **5** ist eine Mischung aus Stereoisomeren. Die Zusammensetzung wurde nicht bestimmt.

dungen beschrieben.<sup>[15]</sup> Die hier vorgestellte Reaktion ist unseres Wissens allerdings die erste, bei der konjugierte Diene als ungesättigte Kohlenwasserstoffkomponente verwendet werden.<sup>[16]</sup>  $\text{CrCl}_2$  katalysiert eine ähnliche Kupplung von Alkylidenen, 1,3-Dienen und Carbonylverbindungen, doch mit einer anderen Regioselektivität: Die Alkyl- und Carbonylgruppen reagieren mit den 1,3-Dienen an den C1- bzw. C2-Positionen, wobei 2-Alkylmethyl-3-buten-1-ole entstehen.<sup>[17]</sup>

Von den Synthesemöglichkeiten und der Leichtigkeit fasziniert, mit der Dimethylzink, 1,3-Butadien und Benzaldehyd in dieser Reihenfolge in Abwesenheit von Phosphanliganden unter sehr milden Bedingungen  $\text{Ni}^0$ -katalysiert miteinander reagieren, variierten wir die Carbonylverbindungen, um die Anwendungsbreite dieser Reaktion zu prüfen (Tabelle 1, Nr. 1–5). Mit Dihydrozimaldehyd wird das erwartete **2b** in 83 % Ausbeute erhalten; allerdings entstand als Nebenprodukt auch das unerwartete **3b** in 3 % Ausbeute (Nr. 2) – dies ist das 1:2:1-Kupplungsprodukt von Dimethylzink, 1,3-Butadien und dem Aldehyd. Interessanterweise stieg das relative Verhältnis von **3** zu **2** allmählich, wenn die Sperrigkeit der Substituenten um die Carbonylgruppe zunahm (Nr. 3 und 4). Mit Aceton schließlich wurde **3e** als einziges Produkt erhalten (Nr. 5).

Die Produkte **2** sind regio- und stereochemisch homogen. Alle weisen die gewohnten Strukturmerkmale von (*E*)-3-Hexen-1-olen auf (siehe *Experimentelles*). Die (*E,E*)-3,7-Decadien-1-ol-Struktur von **3**<sup>[18]</sup> wurde aus NMR-Spektren abgeleitet: Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) trennten sich die Signale (Multipletts) der Olefinprotonen in Anwesenheit von  $[\text{Eu}(\text{fod})_3]$  ( $\text{fod} = 6,6,7,7,8,8,8$ -Heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandionat) zu einzelnen Signalen auf, deren Integration ein Proton (dt,  $J = 15.5, 6.0$  Hz), ein Proton (dt,  $J = 15.5, 6.0$  Hz) und zwei Protonen (m) ergab; die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten,<sup>[19]</sup> und im IR-Spektrum ist eine starke Bande bei  $\tilde{\nu} = 970\text{ cm}^{-1}$  vorhanden.

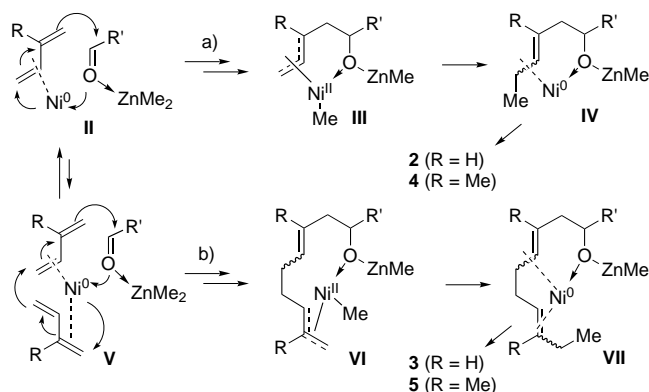
Wir untersuchten dann die Reaktion von Isopren mit Carbonylverbindungen unter ähnlichen Bedingungen [Gl. (b), Tabelle 1, Nr. 6–10]. Mit Isopren entstehen selektiv



die 1:1:1-Addukte **4**. Im Unterschied zu 1,3-Butadien reagiert Isopren sogar mit Ketonen, wobei **4** als Hauptprodukt entsteht (Nr. 10). Alle Produkte **4** sind regiochemisch homogen, was darauf hinweist, daß Isopren selektiv am Kohlenstoffatom C1 mit den Carbonylverbindungen und an C4 mit Dimethylzink reagiert. Es zeigte sich allerdings, daß die Verbindungen **4** Gemische aus Stereoisomeren sind ((*E*)-**4** und (*Z*)-**4** in Verhältnissen zwischen 2:1 und 4:1). Wie an den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren deutlich wird, besteht **5** aus mehr als drei Stereoisomeren. Bei einer eingehenderen Untersuchung der drei aus **5** durch Ozonolyse und Reduktion der

Reaktionsmischung mit  $\text{NaBH}_4$  erhaltenen Alkoholfragmenten ergab sich, daß **5** Methylgruppen regiochemisch homogen an den Atomen C3 und C8 aufweist [Gl. (b)]. Demzufolge sind die Isoprenmoleküle selektiv eine Schwanz-Schwanz-Verknüpfung eingegangen.

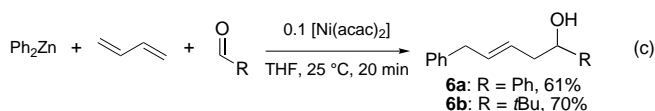
Über den Reaktionsmechanismus kann derzeit nur spekuliert werden. Ein wahrscheinlicher Ablauf ist in Schema 2 gezeigt. Der 1,3-Butadien-Nickel(0)-Komplex könnte mit



Schema 2. Möglicher Mechanismus zur Bildung von **2/3** und **4/5**.

Carbonylverbindungen über den Reaktionsweg a zu den 1:1:1-Addukten **2** reagieren.<sup>[20]</sup> Das Intermediat **III** ( $\text{R} = \text{H}$ ) mit *syn*- $\pi$ -Allylnickel(II)-Struktur<sup>[21]</sup> könnte eine reduktive Eliminierung<sup>[22]</sup> so eingehen, daß die Methylgruppe an die weiter entfernt liegende Position verschoben wird, so daß das Nickel(0)-Zentrum besser sowohl an die Zn-O- (nichtbindendes Elektronenpaar) als auch an die *trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ -Einheit koordinieren kann.<sup>[23]</sup> Bei weniger reaktiven Carbonylverbindungen reicht das Potential von **II**, eine oxidative Cyclisierung einzugehen, möglicherweise nicht aus, um **III** zu liefern; daher würde eine kleine Gleichgewichtskonzentration des Bisbutadien-Nickel(0)-Komplexes **V** zu **VI** führen. In diesem Fall sollte **V**, bedingt durch dessen höhere Polarisierbarkeit, reaktiver sein als **II** (Reaktionsweg b). Isopren könnte selektiv über den Reaktionsweg a reagieren, unabhängig von der Art und Reaktivität der Carbonylverbindung, da der Reaktionsweg b wegen der Sperrigkeit von **V** ( $\text{R} = \text{Me}$ ) weniger begünstigt sein könnte. Eine höhere Elektronendichte an C1 als an C4 könnte bei Isopren zur selektiven nucleophilen Addition an Carbonylverbindungen beitragen.

Organozinkverbindungen ohne zugängliche  $\beta$ -Wasserstoffatome können auf ähnliche Weise eine Dreikomponentenkupplung eingehen. So reagieren, wie in Gleichung (c) gezeigt ist, Diphenylzink (1.2 mmol, erhalten aus  $\text{ZnCl}_2$  (1.2 mmol)) und  $\text{PhMgBr}$  (2.4 mmol) mit 1,3-Butadien (4.0 mmol) und Benzaldehyd (1.0 mmol) zu (*E*)-1,5-Diphenyl-3-penten-1-ol **6a** in 61 % Ausbeute an isoliertem Produkt.<sup>[24]</sup> Es wurden keine 1:2:1-Addukte nachgewiesen, auch nicht bei der Reaktion mit Pivalaldehyd, der ausschließlich zu **6b** reagierte [Gl. (c)].



## Experimentelles

(E)-1-Phenyl-3-hexen-1-ol **2a**: Zu einer homogenen Lösung aus [Ni(acac)<sub>3</sub>] (51.2 mg, 0.2 mmol) und wasserfreiem THF (5 mL) wurden 1,3-Butadien (670 µL, 8.0 mmol), Benzaldehyd (212 mg, 2.0 mmol) und Dimethylzink (4.8 mL, 1 M in Hexan) gegeben. Man rührte die Mischung bei Raumtemperatur 2 h unter Stickstoff und brach die Reaktion dann durch Zugabe von 2 M Salzsäure ab (5 mL). Die Mischung wurde mit Ethylacetat extrahiert (2 × 20 mL), und die organischen Extrakte wurden vereinigt, mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (64:1) gereinigt, wobei **1a** in 99 % Ausb. erhalten wurde. *R*<sub>f</sub> = 0.42 (Hexan/Ethylacetat, 8:1); IR (reine Substanz):  $\tilde{\nu}$  = 3400 (s), 1500 (s), 1460 (s), 1050 (s), 970 (s), 760 cm<sup>-1</sup> (s); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 0.98 (t, *J* = 7.3 Hz, 3 H), 1.86 (br.s, 1 H), 2.05 (br.dq, *J* = 6.2, 7.3 Hz, 2 H), 2.39 (m, 1 H, koalesziert zu br.dd, *J* = 8.1, 13.9 Hz beim Einstrahlen bei  $\delta$  = 5.40), 2.47 (m, 1 H, koalesziert zu br.dd, *J* = 4.8, 13.9 Hz beim Einstrahlen bei  $\delta$  = 5.40), 4.68 (dd, *J* = 4.8, 8.1 Hz, 1 H), 5.40 (ddm, *J* = 6.2, 15.4 Hz, 1 H), 5.63 (br.dt, *J* = 15.4, 6.2 Hz, 1 H), 7.24–7.29 (m, 5 H); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 13.7, 25.6, 42.7, 73.5, 124.5, 125.8, 127.3, 128.3, 136.6, 144.1; HR-MS: ber. für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O: 176.1201; gef. (%): 176.1195 (2) [*M*<sup>+</sup>], 107 (100), 77 (23), 69 (3).

Eingegangen am 17. Mai,

veränderte Fassung am 12. Juli 1999 [Z13418]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3386–3388

**Stichwörter:** Aldehyde • Homogene Katalyse • Mehrkomponentenreaktionen • Nickel • Zink

- [1] a) R. Benn, N. Büssemeier, S. Holle, P. W. Jolly, R. Mynott, I. Tkatchenko, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 63–86; b) G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinbrücke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 157–172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 151–164.
- [2] a) Y. Wang, A. M. Arif, F. G. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 876–877; b) J. M. Takacs, M. R. Jaber, A. V. Strakhov, R. V. Athalye, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5003–5006; c) J. M. Takacs, F. Clement, J. Zhu, S. V. Chandramouli, X. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5804–5817; d) M. Murakami, K. Itami, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7163–7164; e) M. Lautens, W. Klute, W. Tam, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 49–92.
- [3] a) M. Zaidlewicz, J. Meller, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7279–7282; b) M. Satoh, Y. Nomoto, N. Miyaoura, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3789–3792.
- [4] a) K. Kitayama, H. Tsuji, Y. Uozumi, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4169–4172; b) C. Bismara, R. D. Fabio, D. Donati, T. Rossi, R. J. Thomas, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4283–4286; c) S. Kobayashi, K. Nishino, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6620–6628.
- [5] H. Miyake, K. Yamamura, *Chem. Lett.* **1992**, 507–508.
- [6] a) T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaoura, *Chem. Commun.* **1997**, 689–690; b) T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaoura, *Chem. Commun.* **1996**, 2073–2074.
- [7] M. Sugimoto, H. Nakamura, T. Matsuda, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4248–4249.
- [8] S. Onozawa, Y. Hatanaka, M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 9043–9046.
- [9] Y. Obora, Y. Tsuji, T. Kawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9814–9821.
- [10] Y. Obora, Y. Tsuji, T. Kawamura, *Organometallics* **1993**, 12, 2853–2856.
- [11] Y. Obora, Y. Tsuji, T. Kakehi, M. Kobayashi, Y. Shinkai, M. Ebihara, T. Kawamura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 599–608.
- [12] Wacker-artige oxidative 1,4-Difunktionalisierung: A. Aranyos, K. J. Szabo, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2523–2529.
- [13] a) M. Kimura, H. Fujimatsu, A. Ezoe, K. Shibata, M. Shimizu, S. Matsumoto, Y. Tamaru, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 410–413; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 397–400; b) M. Kimura, A. Ezoe, K. Shibata, Y. Tamaru, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4033–4034.
- [14] Ni-katalysierte Allylierung von Carbonylverbindungen mit 1,3-Dienen: a) M. Takimoto, Y. Hiraga, Y. Sato, M. Mori, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4543–4546; b) Y. Sato, T. Takanashi, M. Hoshiba, M. Mori, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5579–5582, zit. Lit.; Ni-katalysierte Homoallylierung von Carbonylverbindungen mit 1,3-Dienen: c) Y. Sato, M. Takimoto, M. Mori, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 887–890.
- [15] a) J. Seo, H. M. P. Chui, M. J. Heeg, J. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 476–477; b) M. V. Chevliakov, J. Montgomery, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3346–3348; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3144–3146; c) D.-M. Cui, H. Yamamoto, S.-I. Ikeda, K. Hatano, Y. Sato, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2782–2784; d) S.-I. Ikeda, N. Mori, Y. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4779–4780, zit. Lit.
- [16] Dreikomponentenkupplung von allylischen Grignard-Reagentien, Isopren und Carbonylverbindungen: F. Barbot, P. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 145, 269–276.
- [17] K. Takai, N. Matsukawa, A. Takahashi, T. Fujii, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 160–163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 152–155.
- [18] Das Produkt **3** ist mit einem chromatographisch nicht abtrennbaren (mehrfache HPLC-Reinigung) Isomer (< 10 %) verunreinigt, dessen Struktur wir vorbehaltlich als C1-substituiertes (E)-7-Methyl-3,8-nonadien-1-ol zuordnen.
- [19] Chemische Verschiebungen wurden mit dem Programm CS-ChemNMR-Pro (CambridgeSoft Corporation, Cambridge, MA) berechnet.
- [20] Andere relevante Verbindungen, die die Umwandlung von **II** zu **III** stützen, d. h. die Allylierung von Carbonylverbindungen durch Übergangsmetall-1,3-Dien-Komplexe am C1-Terminus, wurden beschrieben: a) G. Erker, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 411–426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 397–412; b) G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 189–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 185–206; c) H. Yasuda, A. Nakamura, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 745–764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 723–742. Ein alternativer Mechanismus, der auf der Addition eines MeNi<sup>II</sup>-Fragments an 1,3-Butadien beruht und dem die Allylierung der Carbonylverbindungen durch die so erhaltenen 1-Ethyl- $\pi$ -Allylnickel-Komplexe folgt, ist weniger wahrscheinlich, da erwartet werden darf, daß 1-Ethyl- $\pi$ -allylnickel selektiv mit Carbonylverbindungen an C1 zu 2-Ethyl-3-buten-1-olen reagiert; d) R. Baker, M. J. Crimmin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1979**, 1264–1267; e) S. Akutagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 3646–3648; siehe auch: f) K. Ohno, T. Mitsuyasu, J. Tsuji, *Tetrahedron* **1972**, 28, 3705–3720.
- [21] a) D. Walther, E. Dinjus, H. Görls, J. Sieler, O. Lindqvist, L. Andersen, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 103–114; b) H. Hoberg, D. Schaeffer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, C15–C17.
- [22] a) H. Schenkluhn, R. Berger, B. Pittel, M. Zähres, *Transition Met. Chem. (London)* **1981**, 6, 277–287; b) H. Schenkluhn, H. Bandmann, *Transition Met. Chem. (London)* **1981**, 6, 287–295.
- [23] Zur Chelatkontrolle der Regioselektivität bei Ni-katalysierten Reaktionen: a) C. N. Farthing, P. Kocovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6661–6662; b) M. T. Didiuk, J. P. Morken, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7273–7274.
- [24] Unter ähnlichen Bedingungen reagiert Bis(phenylethynyl)zink nur mit Benzaldehyd zu 1,3-Diphenyl-2-propin-1-ol (98 %).