

Schema 2. Postulierter Mechanismus der $[Cp_2TiMe_2]$ -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 funktionalen Gruppen kompatibel sind, werden zur Zeit in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschuß 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. $[Cp_2TiMe_2]$ wurde gemäß Lit. [8] hergestellt. Die Identifizierung aller Produkte erfolgte durch einen Vergleich ($^1\text{H-NMR}$, MS, DC) mit authentischen Substanzen. PE: Petrolether (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 $[Cp_2TiMe_2]$ -Lösung (0.15 mol L⁻¹ 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 CH_2Cl_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) LiAlH_4 in 10 mL THF gegeben. Anschließend wird die Mischung 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Kühlung auf 0 °C wird überschüssiges 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 CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über 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. I* **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) 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 Dreikomponentenkupplungen von Dimethylzink, 1,3-Dienen und Carbonylverbindungen**

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

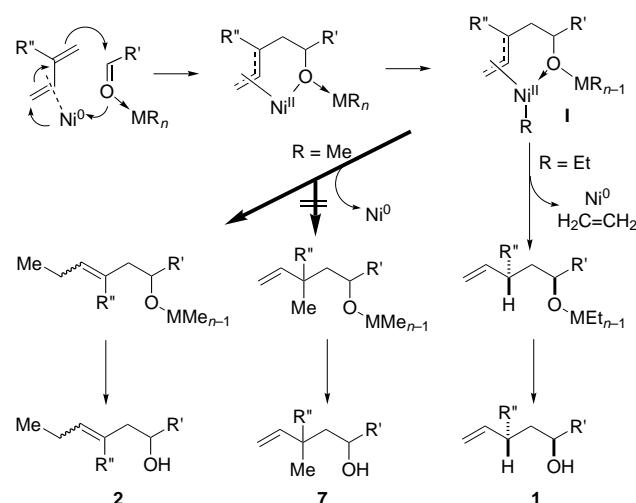
Seit der Entdeckung der [4+2]-Diels-Alder-Cycloaddition und der Nickel-katalysierten Oligomerisierung durch Wilke et al.^[1] gehören 1,3-Diene zu den nützlichsten Synthesestrukturen der organischen Chemie. Beträchtlich erweitert wurde ihr Anwendungspotential in neuerer Zeit durch Übergangsmetall-katalysierte Cyclisierungen^[2] und 1,2-/1,4-Difunktionalisierungen (H, B;^[3] H, Si;^[4] H, Sn;^[5] B, B;^[6] B, Si;^[7] B, Sn;^[8] C, Si;^[9] Si, Si;^[10] Sn, Sn;^[11] etc.).^[12] 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 $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ (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).^[13] Einem postulierten

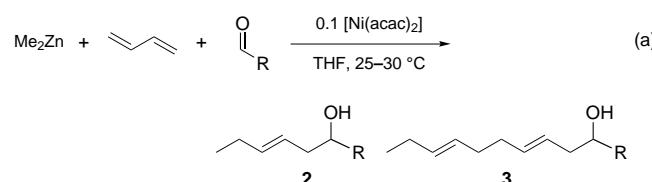


Schema 1. Nickel-katalysierte Kupplung von 1,3-Dienen mit Alkylmetallreagentien und Carbonylverbindungen.

Mechanismus zufolge addieren Dien-Nickel(0)-Komplexe nucleophil an Carbonylverbindungen, die an MR_n -Verbindungen ($\text{MR}_n = \text{Et}_2\text{Zn}$ oder Et_3B) koordinieren. Dabei wan-

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

Diese Reaktionssequenz legte den Schluß nahe, daß bei Verwendung von Dimethylzink statt Diethylzink die β -Dehydronickelierung im abschließenden Schritt inhibiert werden könnte und die Intermediate **I** ($\text{R} = \text{Me}$) in reduktiven Eliminierungen zu den Homoallylalkoholen **2** oder den Bishomoallylalkohlen **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 Regiosomerkombination **7** ($\text{R}' = \text{Ph}$, $\text{R}'' = \text{H}$) konnte in der Produktmischung nicht nachgewiesen werden.^[14]



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

Tabelle 1. Nickel(0)-katalysierte Kupplung von Dimethylzink, 1,3-Dienen und Carbonylverbindungen.^[a]

| Nr. | Carbonyl-verbindung | 1,3-Dien | T [°C] (t [h]) | Ausb. [%] ^[b, c] | 1:1:1-Produkt ^[d] | 1:2:1-Produkt ^[e] |
|-----|------------------------|----------|---------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1 | PhCHO | Butadien | 25 (2) | 2a: 99 | 3a: 0 | |
| 2 | Ph-CH ₂ CHO | Butadien | 25 (1) | 2b: 83 | 3b: 3 | |
| 3 | cyclohexyl-CHO | Butadien | 25 (1) | 2c: 73 | 3c: 17 | |
| 4 | tBuCHO | Butadien | 25 (3) | 2d: 75 | 3d: 20 | |
| 5 | CH ₂ =O | Butadien | 30 (3) | 2e: 0 | 3e: 89 | |
| 6 | PhCHO | Isopren | 25 (5) | 4a: 92 ($E:Z = 2.2:1$) | 5a: 0 | |
| 7 | Ph-CH ₂ CHO | Isopren | 30 (1) | 4b: 40 ($E:Z = 3.8:1$) | 5b: 10 | |
| 8 | cyclohexyl-CHO | Isopren | 30 (1) | 4c: 62 ($E:Z = 4.0:1$) | 5c: 11 | |
| 9 | tBuCHO | Isopren | 25 (3) | 4d: 57 ($E:Z = 2.4:1$) | 5d: 8 | |
| 10 | CH ₂ =O | Isopren | 30 (3) | 4e: 69 ($E:Z = 2.5:1$) | 5e: 10 | |

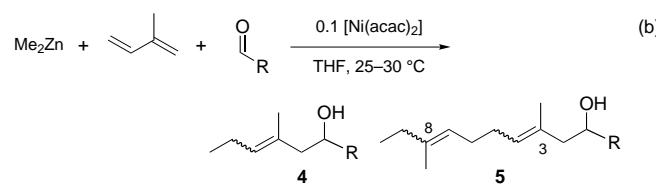
[a] Eine Mischung aus $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ (0.2 mmol), 1,3-Butadien oder Isopren (8.0 mmol), einem Aldehyd oder einem Keton (2.0 mmol) und Me_2Zn (4.8 mmol, 1M in Hexan) in wasserfreiem THF (5 mL) wurde unter den angegebenen Temperaturen unter N_2 gerichtet [Gl. (a), (b)]. [b] Ausbeuten sind 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 ^1H - 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.^[15] Die hier vorgestellte Reaktion ist unseres Wissens allerdings die erste, bei der konjugierte Diene als ungesättigte Kohlenwasserstoffkomponente verwendet werden.^[16] CrCl₂ katalysiert eine ähnliche Kupplung von Alkyliodiden, 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-but-en-1-ole entstehen.^[17]

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 Ni⁰-katalysiert miteinander reagieren, variierten wir die Carbonylverbindungen, um die Anwendungsbreite dieser Reaktion zu prüfen (Tabelle 1, Nr. 1–5). Mit Dihydrozimtaldehyd 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**^[18] wurde aus NMR-Spektren abgeleitet: Im ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) trennten sich die Signale (Multipletts) der Olefinprotonen in Anwesenheit von [Eu(fod)₃] (fod = 6,6,7,7,8,8-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 ¹³C-NMR-Verschiebungen (100 MHz, CDCl₃) sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten,^[19] und im IR-Spektrum ist eine starke Bande bei $\tilde{\nu}$ = 970 cm⁻¹ vorhanden.

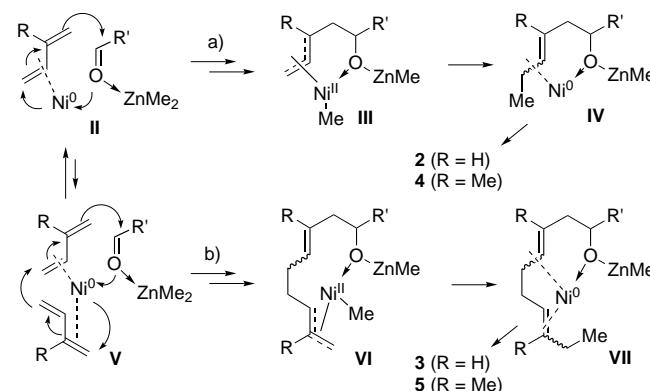
Wir untersuchten dann die Reaktion von Isopren mit Carbonylverbindungen unter ähnlichen Bedingungen [Gl. (b), Tabelle 1, Nr. 6–10]. Mit Isopren entstehen selektiv



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 ¹H- und ¹³C-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 NaBH₄ erhaltenen Alkoholfragmente 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.

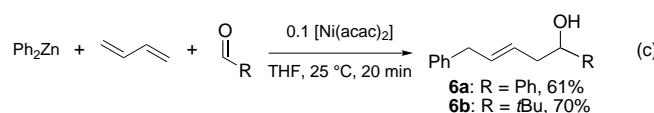
Über den Reaktionsmechanismus kann derzeit nur spekuliert werden. Ein wahrscheinlicher Ablauf ist in Schema 2 gezeigt. Der 1,3-Butadien-Nickel(**0**)-Komplex könnte mit



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.^[20] Das Intermediat **III** (R = H) mit *syn*- π -Allylnickel(**II**)-Struktur^[21] könnte eine reduktive Eliminierung^[22] 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*-CH=CH-Einheit koordinieren kann.^[23] 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** (R = 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 β -Wasserstoffatome können auf ähnliche Weise eine Dreikomponentenkupplung eingehen. So reagieren, wie in Gleichung (c) gezeigt ist, Diphenylzink (1.2 mmol, erhalten aus ZnCl₂ (1.2 mmol)) und 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.^[24] 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 $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ (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 ($2 \times 20 \text{ mL}$), und die organischen Extrakte wurden vereinigt, mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (64:1) gereinigt, wobei **1a** in 99% Ausb. erhalten wurde. $R_f = 0.42$ (Hexan/Ethylacetat, 8:1); IR (reine Substanz): $\tilde{\nu} = 3400$ (s), 1500 (s), 1460 (s), 1050 (s), 970 (s), 760 cm^{-1} (s); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 0.98$ (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 3 H), 1.86 (br. s, 1 H), 2.05 (br. dq, $J = 6.2, 7.3 \text{ Hz}$, 2 H), 2.39 (m, 1 H, koalesziert zu br. dd, $J = 8.1, 13.9 \text{ Hz}$ beim Einstrahlen bei $\delta = 5.40$), 2.47 (m, 1 H, koalesziert zu br. dd, $J = 4.8, 13.9 \text{ Hz}$ beim Einstrahlen bei $\delta = 5.40$), 4.68 (dd, $J = 4.8, 8.1 \text{ Hz}$, 1 H), 5.40 (ddm, $J = 6.2, 15.4 \text{ Hz}$, 1 H), 5.63 (br. dt, $J = 15.4, 6.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.24–7.29 (m, 5 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 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 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$: 176.1201; gef. (%): 176.1195 (2) [M^+], 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. Büssemeyer, 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. Zajdlewicz, J. Meller, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7279–7282; b) M. Satoh, Y. Nomoto, N. Miyaura, 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. Miyaura, *Chem. Commun.* **1997**, 689–690; b) T. Ishiyama, M. Yamamoto, N. Miyaura, *Chem. Commun.* **1996**, 2073–2074.
[7] M. Suginome, 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. Cheviakov, 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. Miginic, *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 Cl-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** unterstützen, 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^{II} -Fragments an 1,3-Butadien beruht und dem die Allylierung der Carbonylverbindungen durch die so erhaltenen 1-Ethyl- π -Allylnickel-Komplexe folgt, ist weniger wahrscheinlich, da erwartet werden darf, daß 1-Ethyl- π -allylnickel selektiv mit Carbonylverbindungen an C1 zu 2-Ethyl-3-but-en-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. Görsls, 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%).