

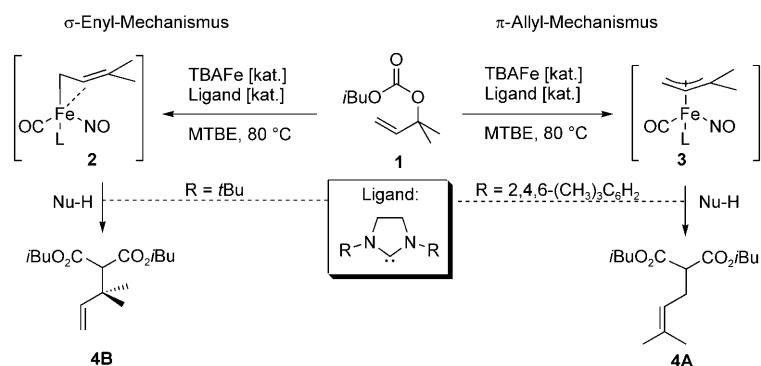
Präformierte π -Allyl-Eisen-Komplexe als potente, definierte Katalysatoren für die allylische Substitution**

Michael Holzwarth, André Dieskau, Misbah Tabassam und Bernd Plietker*

Ein Schlüssel für die Entwicklung selektiver katalytischer Prozesse liegt in der Verwendung definierter Katalysatoren. Die Kenntnis der elektronischen und sterischen Gegebenheiten am Metallzentrum bietet Möglichkeiten zur Optimierung der Struktur-Reaktivitäts-Beziehung. In den letzten Jahren haben günstige Übergangsmetalle der ersten Nebengruppenperiode wie Eisen besondere Aufmerksamkeit auf dem Gebiet der Metallkatalyse auf sich gezogen.^[1] Für eine erfolgreiche Weiterentwicklung dieser Reaktionen dürfte allerdings die Kenntnis der Struktur der intermediär gebildeten Katalysator-Substrat-Komplexe von Bedeutung sein. Doch die hohen Reaktivitäten der häufig in situ gebildeten aktiven Fe-Katalysatoren erschweren die Aufklärung mechanistischer Einzelschritte. Diese Lücke zwischen der fortschreitenden Entwicklung katalytischer Prozesse^[2] einerseits und dem Wissen um mögliche Mechanismen andererseits kann durch die Synthese und Charakterisierung postulierter Intermediate und deren Verwendung in der Katalyse^[3] zumindest teilweise geschlossen werden. Im Folgenden stellen wir strukturell definierte π -Allyl-Fe-Komplexe als neuartige, luft- und feuchtigkeitsstabile Präkatalysatoren für die allylische Substitution vor und weisen nach, dass diese Reaktion in Gegenwart arylsubstituierter N-heterocyclischer Carbenliganden (NHCs) einem π -Allyl-Mechanismus folgt.^[4-9]

In den vergangenen Jahren haben wir aufbauend auf früheren Arbeiten von Roustan et al.^[10] und Zhou et al.^[11] ein effizientes Protokoll zur eisenkatalysierten allylischen Substitution unter Verwendung des direkt aus hochreinem $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ zugänglichen Ferrats $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ (TBAFe) entwickelt. Während wir zunächst vor allem PPh_3 als Ligand einsetzen,^[12,13] konnten wir kürzlich ein deutlich

verbessertes Protokoll unter Nutzung von NHCs entwickeln.^[14] In Abhängigkeit vom N-Substituenten im Liganden beobachteten wir eine signifikante Veränderung der Regioisomerenverhältnisse, die wir aufgrund empirischer Befunde mit einer ligandenabhängigen mechanistischen Dichotomie erklären (Schema 1).



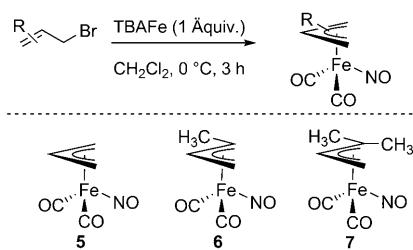
Schema 1. Modell der mechanistischen Dichotomie. MTBE = *tert*-Butylmethylether. $\text{Nu-H} = \text{H}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{iBu})_2$.

Basierend auf der mechanistischen Hypothese, dass π -Allyl-Eisen-Komplexe wie **3** als Intermediate in der Reaktion gebildet werden, nahmen wir an, dass diese, obwohl bislang als katalytisch inaktiv beschrieben, als strukturell definierte Präkatalysatoren fungieren könnten.^[15] Des Weiteren hofften wir, durch einen direkten Vergleich der Regioselektivitätsverläufe in der stöchiometrischen Alkylierung von π -Allyl-Fe-Komplexen mit der allylischen Substitution der korrespondierenden Allylcarbonate einen Beleg für das bislang nur postulierte Durchlaufen eines π -Allyl-Mechanismus zu erhalten.^[14]

Zunächst analysierten wir die Regioselektivitätsverläufe in der Allylierung von Malonsäurediisobutylester in Gegenwart stöchiometrischer Mengen der präformierten π -Allyl-Fe-Komplexe **5-7**. Diese sind in guten Ausbeuten ausgehend von den entsprechenden Allylhalogeniden zugänglich (Schema 2) und unproblematisch durch einfache Säulen-chromatographie zu reinigen.^[16] Die Komplexe **5-7** wurden anschließend mit dem Malonatanion zu den Allylmalonaten **8, 9** bzw. **4** umgesetzt (Tabelle 1). Dabei wurden sie wegen ihres relativ hohen Dampfdruckes als Maßlösung in MTBE eingesetzt.

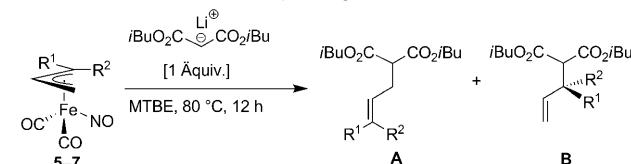
Wie Nakanishi et al.^[17] sowie Mattern und Eberhardt^[18] erhielten auch wir die Produkte als Gemische zweier Regioisomere, wobei der Angriff des Nucleophils vor allem am

[*] M. Holzwarth, A. Dieskau, Prof. Dr. B. Plietker
Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart
Fax: (+49) 711-6856-4289
E-Mail: bernd.plietker@oc.uni-stuttgart.de
M. Tabassam
Institute of Chemistry, University of the Punjab
Lahore-54590 (Pakistan)
[**] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Studienstiftung des Deutschen Volkes (Stipendium für A.D.), der Dr.-Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung und der Higher Education Commission of Pakistan (Stipendium für M. T.) für die großzügige finanzielle Unterstützung.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200901930> zu finden.



Schema 2. Synthese der definierten π -Allyl-Fe-Komplexe 5–7.

Tabelle 1: Stöchiometrische Allylierungen.^[a]



Fe-Komplex	R ¹	R ²	Produkt	A:B ^[b]	Ausbeute [%] ^[b]
5	H	H	8	–	68
6	CH ₃	H	9	79:21	59
7	CH ₃	CH ₃	4	96:4	65

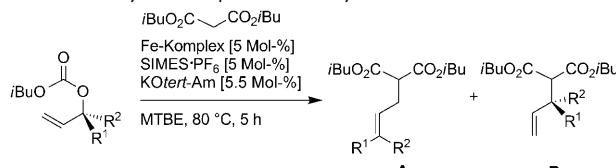
[a] Alle Reaktionen wurden im 1-mmol-Maßstab in MTBE (1 mL) unter Stickstoff durchgeführt. [b] Gaschromatographisch bestimmt.

sterisch weniger gehinderten Kohlenstoffatom des Allylliganden erfolgte. Die Regioselektivitäten werden durch zusätzliche Liganden nicht beeinflusst. Lediglich die Reaktivität und Stabilität der Komplexe wird deutlich verändert. So konnte in Gegenwart von PPh_3 zwar der Phosphankomplex 5' (siehe Schema 4) in guter Ausbeute als luft- und feuchtigkeitsstabilier Feststoff isoliert werden, leider erwiesen sich jedoch seine NHC-Addukte als thermisch instabil und konnten bislang nicht isoliert oder in stöchiometrischen Reaktionen verwendet werden.

Mit dem Wissen um den Regioselektivitätsverlauf der stöchiometrischen Allylierungen wendeten wir uns der Frage zu, ob die präformierten π -Allyl-Fe-Komplexe auch katalytisch aktiv sind. Dazu wurden zunächst die den Allylkomplexen entsprechenden Allylcarbonate unter den von uns bereits zuvor ausgearbeiteten Bedingungen mit und ohne Zugabe des arylsubstituierten NHC-Liganden SIMES (= 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden) umgesetzt (Tabelle 2).

Die präformierten π -Allyl-Eisen-Komplexe konnten durch den SIMES-Liganden in potente Katalysatoren für die allylische Substitution überführt werden. Die Regioselektivitäten der Reaktionen stimmen gut mit den beobachteten Werten der stöchiometrischen Reaktionen überein (vgl. Tabelle 1 und 2). In der Folge wurden unterschiedlich substituierte π -Allyl-Fe-Komplexe hergestellt und hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in der allylischen Substitution von Allylcarbonat 1 evaluiert (Tabelle 3). Erfreulicherweise erwies sich eine Reihe von π -Allyl-Fe-Komplexen als aktive Prækatalysatoren. Nach zahlreichen Optimierungsversuchen gelang letztendlich die allylische Substitution des Modellsubstrats 16 mit einer gegenüber dem ursprünglichen Verfahren deutlich verringerten Katalysatorbeladung von nur 1 Mol-% des Allylkomplexes 7 (Schema 3).

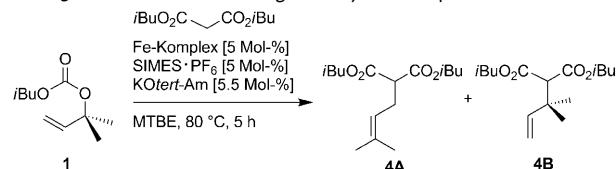
Tabelle 2: π -Allyl-Fe-Komplexe als Katalysatoren.^[a]



Nr.	Carbonat	Kat.	Ligand	A:B ^[b]	Ausb. [%] ^[c]
1	10 ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{H}$)	5	–	–	Spuren
2	10 ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{H}$)	5	SIMES	–	86
3	11 ($\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}$)	6	–	n.b.	< 10
4	11 ($\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}$)	6	SIMES	78:22	78
5	1 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$)	7	–	–	12
6	1 ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$)	7	SIMES	94:6	89

[a] Alle Reaktionen wurden im 1-mmol-Maßstab in MTBE (1 mL) unter Stickstoff durchgeführt. KOTert-Am = $\text{KOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, Kalium-2-methyl-2-butoxid. [b] Bestimmt durch GC-Integration. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt.

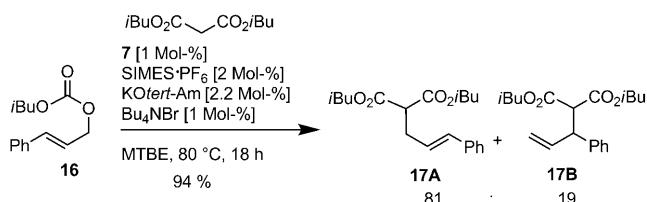
Tabelle 3: Relative Aktivität einiger π -Allyl-Fe-Komplexe.^[a]



Nr.	Katalysator	4A:4B ^[b]	Ausbeute [%] ^[b]
1	5	94:6	84
2	6	93:7	94
3	12	94:6	89
4	13	93:7	42
5	14	94:6	84
6	15	94:6	69
7	7	94:6	95

[a] Alle Reaktionen wurden im 1-mmol-Maßstab in MTBE (1 mL) unter Stickstoff durchgeführt. [b] Bestimmt durch GC-Integration mit *n*-Dodekan als internem Standard.

Das optimierte Protokoll ist auf die Alkylierung anderer Allylcarbonate übertragbar. Unabhängig von der Konstitu-



Schema 3. Die durch **7** und SIMES katalysierte allylische Substitution.

on des Ausgangsmaterials wurden identische Regioisomergemische als Produkt erhalten. Dabei entsteht die neue C-C-Bindung bevorzugt am sterisch weniger gehinderten Kohlenstoffatom im Allylliganden (Tabelle 4).

Tabelle 4: Alkylierung unterschiedlich substituierter Allylcarbonate.^[a]

Nr.	Carbonat		Produkt (A:B) ^[b]			Ausb. [%] ^[c]	
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵		
1 ^[d]	H	H	H	H	H	8	81
2 ^[e]	H	H	H	CH ₃	H	9 (76:24)	93
3	CH ₃	H	H	H	H	9 (26:74)	82
4 ^[e]	H	H	CH ₃	H	H	18	94
5	H	H	H	Ph	H	17 (80:20)	89
6	Ph	H	H	H	H	17 (19:81)	84
7 ^[d]	CH ₃	H	H	CH ₃	H	19	96
8	Ph	H	H	CH ₃	H	20 (6:94)	93
9	CH ₃	H	H	Ph	H	20 (95:5)	81
10	H	H	H	CH ₃	CH ₃	4 (6:94)	95
11	CH ₃	CH ₃	H	H	H	4 (96:4)	97
12					21 (96:4)	77	
13					21 (96:4)	82	
14					22 (98:2)	94	
15 ^[d]	H	H	H	CH ₂ OBn	H	23 (94:6)	85
16 ^[d]	H	BnOCH ₂	H	H	H	23 ^[f] (4:96)	89

[a] Alle Reaktionen wurden im 1-mmol-Maßstab in MTBE (1 mL) unter Stickstoff durchgeführt. [b] Bestimmt durch GC-Integration. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt. [d] 2.5 Mol-% **7**, 5 Mol-% SIMES·PF₆ und 2.5 Mol-% Bu₄NBr. [e] 5 Mol-% **7**, 10 Mol-% SIMES·PF₆ und 5 Mol-% Bu₄NBr. [f] Das (Z)-konfigurierte Produkt wurde als einziges Doppelbindungsisomer erhalten.

Damit konnten wir erstmals nachweisen, dass 1) π -Allyl-Fe-Komplexe in Gegenwart von NHC-Liganden katalytisch aktive Intermediate sind und dass 2) die von uns beobachteten Regioselektivitätsverläufe der Katalysen in Gegenwart des SIMES-Liganden die Konsequenz des nucleophilen Angriffs an einen π -Allyl-Fe-Komplex sind.

Ein breites Spektrum unterschiedlichster Pränucleophile kann unter den gegebenen Reaktionsbedingungen in guten

bis exzellenten Ausbeuten allyliert werden (Tabelle 5). Dabei wird eine Reihe funktioneller Gruppen toleriert. Orientierende Voruntersuchungen ergaben, dass neben den Isobutyl- auch Methyl- und *tert*-Butylcarbonate als Abgangsgruppen verwendet werden können (Tabelle 5, Nr. 8, 9 und 11). Gerade letztere ist von Bedeutung, da so unerwünschte Umesterungen^[19] als Nebenreaktionen weitestgehend unterdrückt werden. Allerdings ist die Reaktivität der Boc-ge- schützten Allylalkohole etwas geringer. Des Weiteren ist mit dem Allyl-Fe-Komplex **7** wegen dessen guter Löslichkeit und kürzerer Induktionszeit bei einer Katalysatorbeladung von 1 Mol-% bei ähnlichen Reaktionszeiten die Ausbeute besser als mit TBAFe (Tabelle 5, Nr. 1–3, 5, 6, 10, 12–14). Bei einer Katalysatorbeladung von 2.5 Mol-% dagegen sind beide Prækatalysatoren in der Allylierung problematischer Substrate ähnlich hoch aktiv (Tabelle 5, Nr. 4, 7–9, 11).

Der Monophosphankomplex **5** ist zwar katalytisch inaktiv, hat aber unter präparativen Gesichtspunkten den Vorteil, als Feststoff besser handhabbar zu sein. In einem abschließenden Experiment wurde deshalb versucht, auch diesen Komplex durch Zusatz von SIMES als Ligand für die Katalyse zu aktivieren, was erfreulicherweise gelang. Zwar sind die Umsatzzahlen bei gleicher Reaktionszeit geringer als beim Komplex **7**, doch die Regioselektivität wird durch den Ligandenwechsel nicht verändert (Schema 4).

Wir berichteten hier über die erstmalige Verwendung strukturell definierter π -Allyl-Eisen-Komplexe als stabile Prækatalysatoren in der allylischen Substitution. Durch Zusatz des N-heterocyclischen Carbenliganden SIMES gelang die Aktivierung der eigentlich inaktiven Metallkomplexe, die sich gegenüber dem TBAFe/SIMES-System durch eine bessere Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln und eine damit verbundene kürzere Induktionszeit auszeichnen, was eine Reduktion der

Katalysatorbeladung zum Teil auf 1 Mol-% ermöglichte. Durch den Vergleich der Regioselektivitäten der stöchiometrischen und der katalytischen Alkylierung konnte zudem das Durchlaufen eines π -Allyl-Mechanismus in Gegenwart des SIMES-Liganden nachgewiesen werden. Die hier vorgestellten Untersuchungen bilden eine fundierte Grundlage zur Weiterentwicklung dieser Reaktion zu einer dynamisch-kinetischen asymmetrischen allylischen Substitution.

Tabelle 5: Allylierung von Pränucleophilen.^[a]

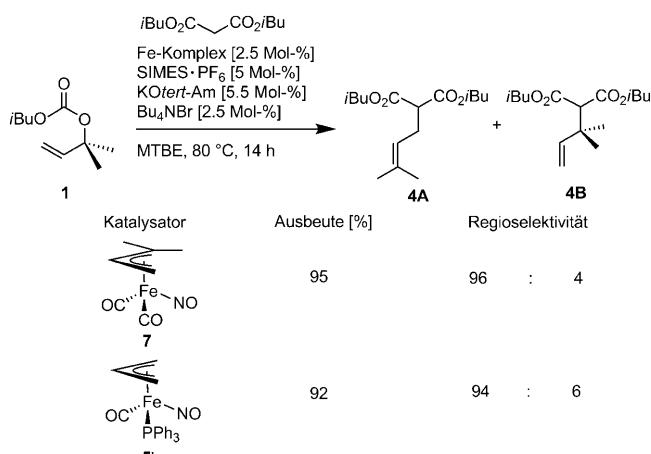
Nr.	Nucleophil	Produkt (A:B) ^[b]	Ausbeute [%] ^[c,d]		
				EWG ¹	EWG ²
1	EWG ¹	EWG ²			
1	CO ₂ iBu	CO ₂ iBu	4 (94:6)	95 (81)	
2	CO ₂ iBu	COCH ₃	24 (93:7)	78 (63)	
3	CO ₂ iBu	COPh	25 (96:4)	82 (74)	
4 ^[e]	CO ₂ iBu	SO ₂ Ph	26 (96:4)	58 (53)	
5	CO ₂ iBu	CN	27 (64:36)	79 (74)	
6	SO ₂ Ph	CN	28 (82:18)	85 (83)	
7 ^[e]	CN	CN	29 (7:93)	96 (92)	
8 ^[e,f]	CO ₂ Me	N=CPh ₂	30 (58:42)	67 (65)	
9 ^[e,g]	(EtO) ₂ P=O	CO ₂ Et	31 (98:2)	91 (90)	
10		32 (82:18)	75 (64)		
11 ^[e,f]		33 (97:3)	78 (81)		
12		34 (99:1)	70 (61)		
13		35 (95:5)	74 (56)		
14		36 (97:3)	78 (61)		

[a] Alle Reaktionen wurden im 1-mmol-Maßstab in MTBE (1 mL) unter Stickstoff durchgeführt. [b] Bestimmt durch GC-Integration. [c] Ausbeute an isoliertem Produkt. [d] Werte in Klammern sind die Ausbeuten bei Verwendung von TBAFe als Präkatalysator. [e] 2.5 Mol-% 7, 5 Mol-% SIMES·PF₆ und 2.5 Mol-% Bu₄NBr. [f] Das Methoxycarbonat CH₂=CHCO₂CH₃ wurde eingesetzt. [g] Das *tert*-Butoxycarbonat CH₂=CHCO₂iBu wurde eingesetzt.

Experimentelles

Synthese von (π -Allyl)dicarbonylnitrosyleisen-Komplexen (allgemeine Arbeitsvorschrift): In einem 100-mL-Schlenk-Rohr wurde $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ (1.65 g, 4 mmol) in Dichlormethan (40 mL) unter Stickstoff gelöst und auf 0°C gekühlt. Das Allylhalogenid (4 mmol) wurde langsam zugetropft und die Reaktionsmischung 3 h bei 0°C gerührt. Anschließend wurde im Vakuum eingeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel unter Stickstoff mit Dichlormethan/Petrolether (1:1) als Laufmittel gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der π -Allyl-Eisen-Komplex als tiefrotes Öl erhalten.

Eingegangen am 9. April 2009,
veränderte Fassung am 3. Juli 2009
Online veröffentlicht am 22. August 2009



Schema 4. „Wiederbelebung“ des katalytisch inaktiven Komplexes 5'.

Stichwörter: Allylliganden · Eisen · Homogene Katalyse · Nucleophile · Regioselektivität

- [1] a) *Iron Catalysis in Organic Synthesis* (Hrsg.: B. Plietker), Wiley-VCH, Weinheim, 2008; b) A. Correa, O. García Manchano, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1108; c) B. D. Sherry, A. Fürstner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1500; d) C. Bolm, J. Legros, J. Le Pailh, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6217.
- [2] Aktuelle Beispiele zur Fe-Katalyse: a) W. M. Czaplik, M. Mayer, A. Jacobi von Wangelin, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 616; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 607; b) M. Carril, A. Correa, C. Bolm, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4862; c) G. Cahiez, V. Habiak, C. Duplais, A. Moyeux, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4442; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4364; d) L. K. Ottesen, F. Ek, R. Olsson, *Org. Lett.* **2006**, 8, 1771; e) R. B. Bedford, M. Betham, D. W. Bruce, A. A. Danopoulos, R. M. Frost, M. Hird, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1104; f) B. Scheiper, M. Bonnekessel, H. Krause, A. Fürstner, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 3943; g) M. Nakamura, K. Matsuo, S. Ito, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3686; h) C. Duplais, F. Bures, I. Sapountzis, T. J. Korn, G. Cahiez, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2968; i) T. Nagano, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2004**, 6, 1297; j) A. Fürstner, A. Leitner, M. Mendez, H. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13856; k) M. Tamura, J. J. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1487; l) O. Bistri, A. Correa, C. Bolm, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 596; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 586; m) A. Correa, M. Carril, C. Bolm, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2880; n) A. Correa, M. Carril, C. Bolm, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 10919; o) A. Correa, S. Elmore, C. Bolm, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 3527; p) A. Correa, C. Bolm, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 391; q) A. Correa, C. Bolm, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9018; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8862. r) In einer kürzlich erschienenen Koorespondenz wurde auf Probleme bei der Verwendung nicht definierter, verunreinigter Eisensalze in der Katalyse hingewiesen, siehe: S. L. Buchwald, C. Bolm, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5586. Die hier verwendeten Komplexe wurden ausgehend von hochreinem, frisch destilliertem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ hergestellt.
- [3] Zwei wichtige Beispiele für die Notwendigkeit, definierte Fe-Komplexe zu verwenden: a) für Kreuzkupplungen: A. Fürstner, R. Martin, H. Krause, G. Seidel, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8773; b) für Reduktionen: C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5816; C. P. Casey,

- H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2499; S. C. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13794.
- [4] Für Pd-katalysierte allylische Substitutionen siehe: a) B. M. Trost, C. Lee in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: I. Ojima), Wiley-VCH, New York, **2000**, S. 593; b) A. Pfaltz, M. Lautens in *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Heidelberg, **1999**, S. 833; c) Z. Lu, S. Ma, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 258; d) B. M. Trost, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5813; e) B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921; f) T. Graening, H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2684; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2580; g) G. Helmchen, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 203; h) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395.
- [5] Für Mo-katalysierte allylische Substitutionen siehe: a) B. M. Trost, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14548; b) A. V. Malkov, L. Gouriou, G. C. Lloyd-Jones, I. Starý, V. Langer, P. Spoor, V. Vinader, P. Kočovský, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6910; c) G. C. Lloyd-Jones, S. W. Krska, D. L. Hughes, L. Gouriou, V. D. Bonnet, K. Jack, Y. Sun, R. A. Reamer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 702; d) B. M. Trost, K. Dogra, I. Hachiya, T. Emura, D. L. Hughes, S. Krska, R. A. Reamer, M. Palucki, N. Yasuda, P. J. Reider, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2009; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1929; e) F. Glorius, A. Pfaltz, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 141.
- [6] Für W-katalysierte allylische Substitutionen siehe: a) A. V. Malkov, I. R. Baxendale, D. J. Mansfield, P. Kočovsky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2001**, 1234; b) A. V. Malkov, I. R. Baxendale, D. Dvok, D. J. Mansfield, P. Kočovsky, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2737; c) G. C. Lloyd-Jones, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 462; d) H. Frisell, B. Åkermark, *Organometallics* **1995**, *14*, 561.
- [7] Für Ru-katalysierte allylische Substitutionen siehe: a) M. Kawatsura, F. Ata, S. Wada, S. Hayase, H. Unob, T. Itoh, *Chem. Commun.* **2007**, 298; b) M. Kawatsura, F. Ata, S. Hayase, T. Itoh, *Chem. Commun.* **2007**, 4283; c) C. Bruneau, J.-L. Renaud, B. Demerseman, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5178; d) I. Fernández, R. Hermatschweiler, P. S. Pregosin, A. Albinati, S. Rizzato, *Organometallics* **2006**, *25*, 323; e) R. Hermatschweiler, I. Fernández, F. Breher, P. S. Pregosin, L. F. Veiros, M. J. Calhorda, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4471; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4397; f) M. D. Mbaye, B. Demerseman, J.-L. Renaud, L. Toupet, C. Bruneau, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5220; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5066; g) B. M. Trost, P. L. Fraisse, Z. T. Ball, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1101; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1059; h) Y. Morisaki, T. Kondo, T.-A. Misudo, *Organometallics* **1999**, *18*, 4742.
- [8] Für Ir-katalysierte allylische Substitutionen siehe: a) S. Ueno, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1928; b) S. Spiess, C. Welter, G. Franck, J.-P. Taquet, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7764; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7652; c) G. Helmchen, A. Dahnz, P. Dübon, M. Schelwies, R. Weihofen, *Chem. Commun.* **2007**, 675; d) D. Markovic, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11680; e) Y. Yamashita, A. Gopalarathnam, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7508; f) D. J. Weix, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7720; g) M. J. Pouy, A. Leitner, D. J. Weix, S. Ueno, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3949; h) S. Shekhar, B. Trantow, A. Leitner, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11770; i) R. Takeuchi, S. Kezuka, *Synthesis* **2006**, 3349.
- [9] Für Rh-katalysierte allylische Substitutionen siehe: a) D. K. Leahy, P. A. Evans in *Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions* (Hrsg.: P. A. Evans), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 191; b) F. Menard, T. M. Chapman, C. Dockendorff, M. Lautens, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4569; c) B. A. Ashfeld, K. A. Miller, A. J. Smith, K. Tran, S. F. Martin, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1661; d) B. A. Ashfeld, K. Miller, S. F. Martin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1321; e) P. A. Evans, J. E. Robinson, K. K. Moffett, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3269; f) P. A. Evans, L. J. Kennedy, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2213; g) P. A. Evans, D. K. Leahy, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5012; h) P. A. Evans, J. D. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5581.
- [10] J. L. Roustan, J. Y. Merour, F. Houlihan, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3721.
- [11] a) Y. Xu, B. Zhou, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 974; b) B. Zhou, Y. Xu, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4419.
- [12] B. Plietker, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1497; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1469.
- [13] B. Plietker, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6053.
- [14] B. Plietker, A. Dieskau, K. Möws, A. Jatsch, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 204; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 198.
- [15] Für eine Übersicht über stöchiometrische Anwendungen der hier genutzten Fe-Komplexe siehe: B. Plietker, A. Dieskau, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 775.
- [16] a) G. S. Silverman, S. Strickland, K. M. Nicholas, *Organometallics* **1986**, *5*, 2117; b) S. J. Ladoulis, K. M. Nicholas, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, C13; c) B. Åkermark, M. P. T. Sjoegren, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2641.
- [17] a) S. Nakanishi, M. Yasui, N. Kihara, T. Takata, *Chem. Lett.* **1999**, *8*, 843; b) S. Nakanishi, S. Memita, T. Takata, K. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 403; c) K. Itoh, Y. Otsuji, S. Nakanishi, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5211.
- [18] U. Eberhardt, G. Mattern, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1531.
- [19] S. Magens, M. Ertelt, A. Jatsch, B. Plietker, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 53.