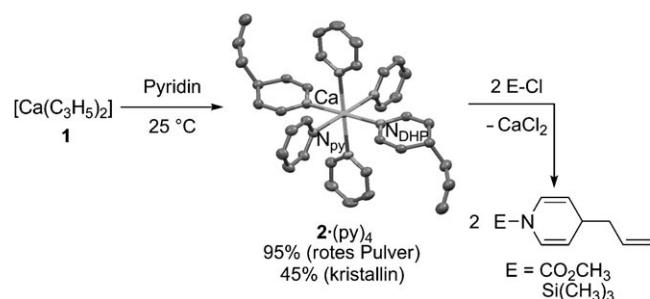


Insertion von Pyridin in die Calcium-Allyl-Bindung: regioselektive Bildung von 1,4-Dihydropyridinen und C-H-Aktivierung**

Phillip Jochmann, Thomas S. Dols, Thomas P. Spaniol, Lionel Perrin, Laurent Maron* und Jun Okuda*

Die selektive Funktionalisierung von Pyridin ist von aktuellem Interesse für die Synthese pharmakologisch aktiver N-Heterocyclen wie Dihydropyridine (DHPs).^[1,2] Während die nukleophile *ortho*-Substitution unter Erhaltung der Aromatizität einfach gelingt, wird die Synthese von DHPs über eine nukleophile Addition durch den Aromatizitätsverlust erschwert. Neben der Hantzsch-Synthese und ähnlichen Methoden^[3] stehen für die Herstellung von 1,2- und 1,4-DHPs Verfahren mit *N*-Acylpyridinium-Verbindungen als Ausgangsmaterialien zur Verfügung.^[2a,4] Grignard-^[5] und Organozinnreagentien^[6] gehen meist 1,2-Additionen ein. 4-substituierte 1,4-DHPs können dagegen mit Organotitanreagentien,^[7] Lithiumdialkylcupraten^[8] und Mischungen aus Grignard- oder Organozinkreagentien mit Kupfersalzen erhalten werden.^[8b,9] Metallorganische Verbindungen der frühen Übergangsmetalle und der f-Block-Elemente reagieren mit Pyridin typischerweise unter Aktivierung einer *ortho*-C-H-Bindung zu den entsprechenden η^2 -(C,N)-Pyridylkomplexen.^[10] Wir berichten hier über die selektive Übertragung der Allylliganden von Bis(allyl)calcium (**1**)^[11] auf die 4-Position von Pyridin sowie die C-H-Aktivierung von *ortho*- und *para*-ständigen Methylgruppen in Picolin und Lutidinen unter thermodynamischer Kontrolle.

Stöchiometrische Mengen von **1** reagieren in THF mit Pyridin quantitativ zu $[\text{Ca}(\text{NC}_5\text{H}_5\text{-4-C}_3\text{H}_5)_2(\text{L})_n]$ (**2**; L = THF, py). Nach der Reaktion mit einem Überschuss an Pyridin konnte die neue Verbindung **2·(py)₄** als rotes Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert und charakterisiert werden (Schema 1). Auf der Grundlage von NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen wird



Schema 1. Bildung des Insertionsprodukts **2·(py)₄** und dessen Reaktion zu N-geschützten 1,4-DHPs. py = Pyridin.

für **2·(py)₄** ein Gleichgewicht zwischen dem *cis*- und *trans*-konfigurierten oktaedrisch koordinierten Komplex in $[\text{D}_8]\text{THF}$ vorgeschlagen. Die Reaktion von **2·(py)₄** mit Elektrophilen E-Cl (E = CO_2CH_3 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) führte zur raschen Bildung der N-geschützten 1,4-DHP-Derivate unter gleichzeitiger Ausfällung von CaCl_2 . Die Molekülstruktur von **2·(py)₄** im Festkörper zeigt einen oktaedrisch koordinierten Komplex mit *trans*-ständigen anionischen $\text{NC}_5\text{H}_5\text{-4-C}_3\text{H}_5$ -Liganden^[12] und vier weiteren Pyridinmolekülen am Calciumzentrum. Die koordinierten NC_5H_5 -Ringfragmente sind leicht durch gleiche (py) oder alternierende C-C-Bindungslängen (1,4-DHP) zu unterscheiden. Diese Struktur konnte mit DFT-Rechnungen reproduziert werden. Der größte Unterschied besteht in einer Verdrehung der *trans*-ständigen Ringe, die π -Packungseffekten zugeschrieben wird.

Auflösen von **1** in einer 1:1-Mischung aus Pyridin und $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ führte zu einem Produkt, dessen Protonensignale der Hälfte der erwarteten Intensität für die Ring-CH-Signale in **2** entsprechen. Diese Beobachtung schließt einen signifikanten kinetischen Deuteriumeffekt aus und spricht für eine Insertionsreaktion ohne geschwindigkeitsbestimmenden C-H-Bindungsbruch. Verbindung **2** unterliegt einer langsamen Zersetzung nach einer Kinetik erster Ordnung ($k = 0.12 \text{ d}^{-1}$, 0.65 M Lösung in $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$) und bildet ein Intermediat, das nach mehrstündigem Erhitzen zu Propen und einem nicht identifizierten Metallierungsprodukt reagiert.^[13]

Der Mechanismus der Reaktion von **1** mit Pyridin wurde aus NMR-spektroskopischen Experimenten abgeleitet (Schema 2). Die Reaktion beginnt mit der Koordination von Pyridin am Calciumzentrum, die zu Komplex **3** führt.^[14] Die nukleophilen Allylliganden greifen daraufhin die *ortho*-Positionen von zwei Pyridinliganden an, was über den sechsgliedrigen metallacyclischen Übergangszustand **TS1** schnell zur Bildung des *ortho*-allylierten Intermediats **4** führt, das bei 25 °C eine Halbwertszeit von $t_{1/2} = 10 \text{ min}$ zeigt. Letztlich

[*] P. Jochmann, T. S. Dols, Dr. T. P. Spaniol, Prof. Dr. J. Okuda

Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)

Fax: (+49) 241-809-2644

E-Mail: jun.okuda@ac.rwth-aachen.de

Dr. L. Perrin, Prof. Dr. L. Maron

Université de Toulouse et CNRS, INSA, UPS, CNRS
UMR 5215 LPCNO

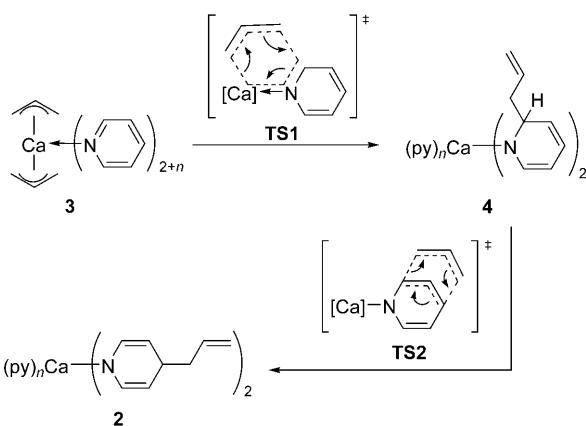
135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse (Frankreich)

Fax: (+33) 561-559-697

E-Mail: laurent.maron@irsamc.ups-tlse.fr

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt durch das Exzellenzcluster „Maßgeschneiderte Kraftstoffe aus Biomasse“. P.J. ist Stipendiat der NRW-Forschungsschule „BrenaRo“. L.P. und L.M. danken „CINES“ und „CALMIP“ für die großzügige Bereitstellung von Rechenzeit. L.M. ist ein Mitglied des „Institut Universitaire de France“. Wir danken V. Leich für seinen experimentellen Beitrag.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201003704> zu finden.



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die Reaktion von **1** mit Pyridin ($n=3, 4$). **TS** = Übergangszustand.

führt eine Cope-Umlagerung zur Bildung des 1,4-Insertionsprodukts **2** (Schema 2). Die Umlagerung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Ein Grund hierfür ist die starre Konformation des Allyl- und des Ringfragments beim Durchlaufen des sechsgliedrigen Übergangszustands **TS2** für die 1,3-Umlagerung. Diese Sequenz von allylischen Umlagerungen erinnert an eine Claisen-Umlagerung mit anschließender Cope-Umlagerung, die *ortho*-disubstituierte Allyloxybenzole in 4-Allylcyclohexa-2,5-dienone überführt.^[15]

Das Energieprofil dieser Reaktion wurde durch DFT-Rechnungen nachvollzogen (Abbildung 1). Mit $[\text{Ca}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{py})_3]$ als Referenz ist die Bruttoreaktion zu $\mathbf{2}\text{-}(\text{py})_4$ exotherm ($\Delta_r H^\circ = -27.4$ kcal mol⁻¹). Die erste 1,2-Insertion

zweier Pyridinmoleküle (**TS1**) zu $[\text{Ca}(\text{NC}_5\text{H}_5\text{-2-C}_3\text{H}_5)_2(\text{py})_3]$ (**4** $\text{-}(\text{py})_3$) erfolgt in zwei Schritten mit Aktivierungsbarrieren von $\Delta_r H^\ddagger = 14.3$ (**TS1a**) und 3.4 kcal mol⁻¹ (**TS1b**) ($\Delta_r H^\circ = -7.2$ und -8.6 kcal mol⁻¹) für je einen Allylliganden. Die Koordination durch zwei weitere Pyridindonoren führt zu dem sechsfach koordinierten Komplex **4** $\text{-}(\text{py})_4$ ($\Delta_r H^\circ = -18.9$ kcal mol⁻¹). Im Einklang mit experimentellen Ergebnissen ist die folgende Cope-Umlagerung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der gesamten Reaktion. Diese 1,3-Umlagerung zeigt eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta_r H^\ddagger = 8.5$ kcal mol⁻¹ (27.4 kcal mol⁻¹ relativ zu **4** $\text{-}(\text{py})_4$) für **TS2a** und $\Delta_r H^\ddagger = 5.1$ kcal mol⁻¹ für **TS2b**. Direkte 1,4-Insertion sowie *ortho*-Metallierung wurden als energetisch ungünstig berechnet.

Der vorgeschlagene Mechanismus konnte durch NMR-Experimente bestätigt werden. Bis(allyl)calcium (**1**) reagiert mit je zwei Äquivalenten der methylierten Pyridinderivate 2-, 3- und 4-Picolin (**5**, **7** und **8**) sowie der dimethylierten Pyridinderivate 2,6- und 3,5-Lutidin (**6** und **9**; Schema 3). Der Einfluss freier *ortho*- und *para*-Positionen auf den Ablauf der Insertions-Umlagerungs-Sequenz wird durch die Bildung von metallisierten Produkten deutlich: Für 2-Picolin (**5**), 2,6-Lutidin (**6**) und 4-Picolin (**7**) wurde eine C-H-Aktivierung unter Freisetzung von Propen beobachtet. Die Reaktion mit **5** führte zu einer 2:1-Mischung aus dem C-H-Aktivierungsprodukt Bis(2-pyridylmethyl)calcium (**5act**) und dem 1,4-Insertionsprodukt Calcium-4-allyl-2-methyl-4*H*-pyridin-1-id (**5ins**). In einem Zeitraum von drei Wochen reagierte **5ins** bei Raumtemperatur vollständig zu **5act**. Die Reaktion mit **6** ergab quantitative Mengen von **6act** innerhalb eines Tages.

Im Einklang mit der Cope-Umlagerung als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt zeigte die Reaktion mit 3-Picolin

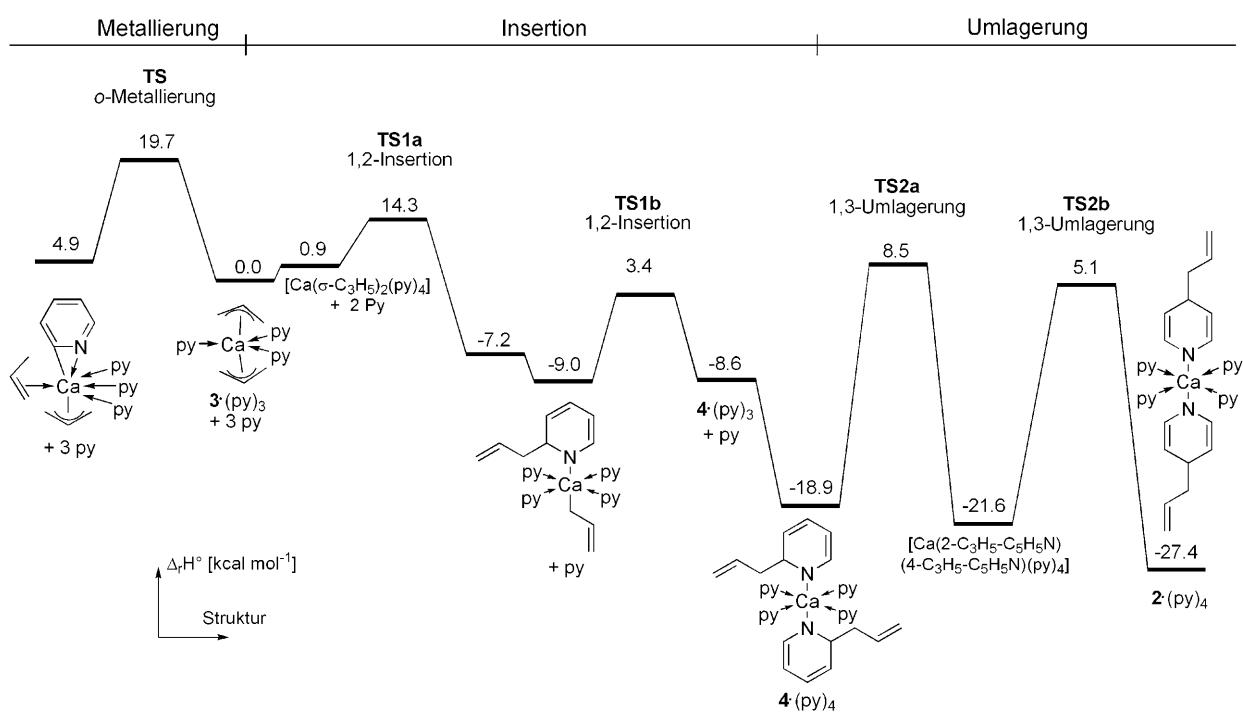
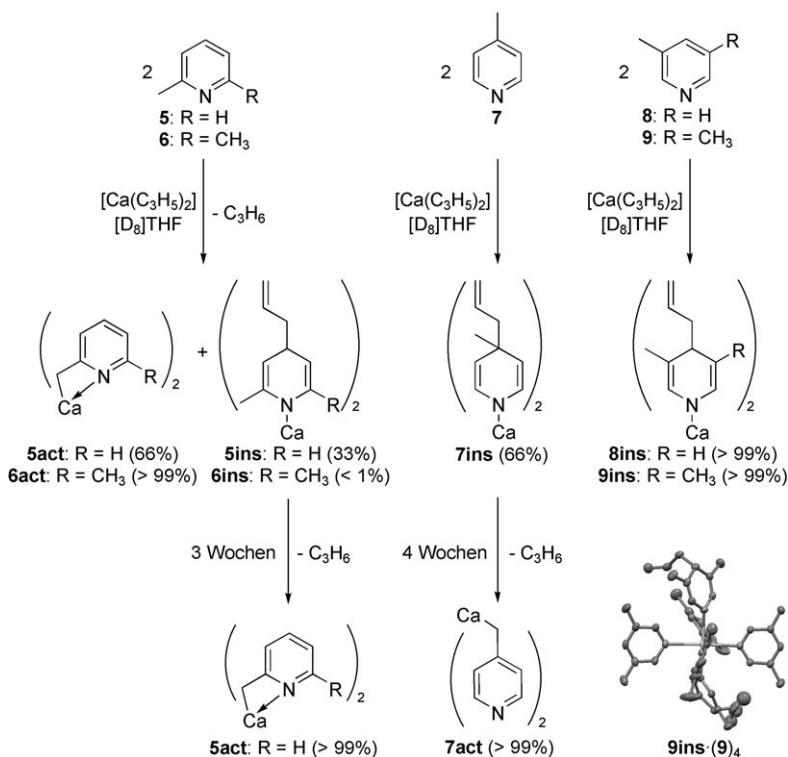


Abbildung 1. Enthalpieprofil für die Reaktion von Bis(allyl)calcium mit Pyridin: 1,2-Insertion, anschließende 1,3-Umlagerung und alternative o-Metallierung. Siehe die Hintergrundinformationen für Details der DFT-Rechnungen.



(**7**) zu **7ins** am ersten Tag nur einen Umsatz von 66 %. Nach vier Wochen bei Raumtemperatur war **7ins** vollständig in **7act** und Propen umgewandelt. Die Transformationen der anfänglich gebildeten Insertionsprodukte **5ins** und **7ins** zu den jeweiligen metallierten Produkten **5act** und **7act** folgen einer Kinetik erster Ordnung mit Halbwertszeiten von $t_{1/2} = 11\text{ d}$ (**5ins**) und $t_{1/2} = 10\text{ d}$ (**7ins**). In Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Mechanismus haben Methylgruppen in 3- und 5-Stellung keinen Einfluss auf die 1,4-Insertion. Die quantitative Bildung der Insertionsprodukte **8ins** und **9ins** konnte innerhalb eines Tages beobachtet werden. Lösungen von **8ins** und **9ins** zeigten nach tagelangem Stehen bei Raumtemperatur keine Veränderungen. **9ins** konnte in Form des oktaedrisch koordinierten 3,5-Lutidin-Addukts **9ins·(9)₄** kristallisiert werden.^[12]

Bei der Reaktion von **1** mit 4-*tert*-Butylpyridin in $[\text{D}_8]\text{THF}$ wurde innerhalb von vier Tagen das *ortho*-Metallierungsprodukt Bis(4-*tert*-butylpyridin-2-yl)calcium (**10act**) in quantitativen Mengen gebildet. Diese Beobachtung wird damit erklärt, dass eine sterische Abschirmung der 4-Position die 1,3-Umlagerung blockiert. Dies bedeutet ein Gleichgewicht zwischen den Ausgangsstoffen, den allylierten Spezies und dem metallierten Komplex **10act**. Während die Insertionsprodukte unter kinetischer Kontrolle gebildet werden, verschiebt der 4-*tert*-Butyl-Substituent das Gleichgewicht zugunsten des thermodynamisch stabileren *ortho*-Metallierungsprodukts.

Grundsätzlich ergibt die Insertion von Pyridin in die polare Allyl-Calcium-Bindung regioselektiv 1,4-Dihydropyridine. Methylsubstituenten am Pyridinring resultieren in ki-

netisch kontrollierter 1,4-Insertion und konkurrierender C-H-Aktivierung der Methylgruppen unter thermodynamischer Kontrolle. Offensichtlich weisen Organocalciumverbindungen^[16] eine bislang unbekannte Balance zwischen Nukleophilie und Basizität auf.

Experimentelles

2·(py)₄: a) **1** (63 mg, 0.52 mmol) wurde in Pyridin (1.0 mL, 0.98 g, 12.4 mmol) gelöst. Nach Abkühlen der Lösung wurden rote Kristalle erhalten, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten (138 mg, 0.23 mmol, 45 %).^[12] b) **1** (40 mg, 0.33 mmol) wurde in THF (0.8 mL) gelöst. Dann wurde eine Lösung von Pyridin (155 mg, 196 mmol) in THF (0.2 mL) tropfenweise zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 30 min gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde **2·(py)₄** als dunkelrotes Pulver erhalten (188 mg, 32 mmol, 95 %). Weiteres Trocknen im Vakuum führte unter Verlust von Pyridinliganden zu einem viskosen Produkt **2·(py)_n** ($n = 1-1.5$) sowie zur Bildung von Verunreinigungen. ¹H-NMR (400 MHz, $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$, 25 °C): $\delta = 8.71$ (m, 8 H, o-CH^{py}), 7.55 (m, 4 H, p-CH^{py}), 7.19 (m, 8 H, m-CH^{py}), 6.50 (d, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 4 H, o-CH^{DHP}), 6.22 (m, 2 H, CH^{Allyl}), 5.18 (d, ³J(H,H) = 17.5 Hz, 2 H, =CH₂^{trans,Allyl}), 5.13 (d, ³J(H,H) = 10.3 Hz, 2 H, =CH₂^{cis,Allyl}), 4.34 (dd, ³J(H,H) = 2.3, 6.5 Hz, 4 H, m-CH^{DHP}), 4.02 (br, 2 H, p-CH), 2.48 ppm (t, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 4 H, -CH₂^{allyl}). ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, $[\text{D}_5]\text{Py}$, 25 °C): $\delta = 149.9$ (o-CH^{py}), 141.7 (o-CH^{DHP}), 138.6 (CH^{Allyl}), 135.5 (p-CH^{py}), 123.5 (m-CH^{py}), 112.3–110.8 (=CH₂^{Allyl}), 90.1–95.1 (m-CH^{DHP}), 55.8 (-CH₂^{Allyl}), 42–36 ppm (p-CH^{DHP}). ¹H-NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25 °C): $\delta = 8.56$ (m, 8 H, o-CH^{py}), 7.66 (tt, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 4 H, p-CH^{py}), 7.26 (m, 8 H, m-CH^{py}), 6.09–6.17 (br, 4 H, o-CH^{DHP}), 5.84 (br, 2 H, CH^{Allyl}), 4.89 (d, ³J(H,H) = 10.1 Hz, 2 H, =CH₂^{trans,Allyl}), 4.87 (d, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 2 H, =CH₂^{cis,Allyl}), 3.82–3.97 (br, 4 H, m-CH^{DHP}), 3.39 (br, 2 H, p-CH^{DHP}), 2.04 ppm (br, 4 H, -CH₂^{allyl}). ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25 °C): $\delta = 150.8$ (o-CH^{py}), 136.2 (p-CH^{py}), 124.3 (m-CH^{py}), 140.2 (o-CH^{DHP}), 138.7 (CH^{allyl}), 114.4/113.5 (=CH₂^{allyl}), 98.4/94.8 (m-CH^{DHP}), 50.7/49.7 (-CH₂^{allyl}), 36.9/36.1 ppm (p-CH^{DHP}).

9ins·(9)₄: a) **1** (63 mg, 0.52 mmol) wurde in 3,5-Dimethylpyridin (1.0 mL, 0.94 g, 8.8 mmol) gelöst. Nach Abkühlen der Lösung wurden rote Kristalle erhalten, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten (185 mg, 0.24 mmol, 47 %).^[12] ¹H-NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25 °C): $\delta = 8.18$ (m, 8 H, o-CH⁹), 7.30 (m, 4, p-CH⁹), 6.10 (s, 4 H, o-CH^{DHP}), 5.99 (m, 2 H, CH^{Allyl}), 4.73–4.97 (m, 4 H, =CH₂^{Allyl}), 3.33 (t, ³J(H,H) = 3.8 Hz, 2 H, p-CH^{DHP}), 2.24 (br, 28 H, CH₃⁹, -CH₂^{Allyl}), 1.50 ppm (br, 12 H, CH₃^{DHP}). ¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 25 °C): $\delta = 148.32$ (o-CH⁹), 140.44 (CH^{Allyl}), 137.36 (p-CH⁹), 136.06 (o-CH^{DHP}), 133.01 (m-C⁹), 113.64 (=CH₂^{Allyl}), 100.28 (m-C^{DHP}), 46.32 (-CH₂^{Allyl}), 37.90 (p-CH^{DHP}), 20.64 (CH₃^{DHP}), 18.19 ppm (CH₃⁹).

Für weitere experimentelle Details, NMR-spektroskopische Daten für **5ins**, **7ins**, **8ins**, **10ins**, **5act**–**7act**, **10act**, kinetische Daten sowie Details der DFT-Rechnungen siehe die Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 17. Juni 2010

Online veröffentlicht am 10. September 2010

Stichwörter: Allylliganden · Calcium · C-C-Kupplungen · C-H-Aktivierung · Dichtefunktionalrechnungen

- [1] a) S. Goldmann, J. Stoltfuß, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1587–1605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1559–1578; b) L. Prokai, K. Prokai-Tatrai, N. Bodor, *Med. Res. Rev.* **2000**, *20*, 367–416; c) M. Schlosser, F. Mongin, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1161–1172; d) Y.-G. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1357–1366.
- [2] a) R. Lavilla, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2002**, 1141–1156; b) S. Visentin, B. Rolando, A. D. Di Stilo, R. Fruttero, M. Novara, E. Carbone, C. Roussel, N. Vanthuyne, A. Gasco, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 2688–2693; c) M. Litvic, I. Cepanec, M. Filipan, K. Kos, A. Bartolincic, V. Druskovic, M. M. Tibi, V. Vinkovic, *Heterocycles* **2005**, *65*, 23–35.
- [3] a) B. Das, K. Suneel, K. Venkateswarlu, B. Ravikanth, *Chem. Pharm. Bull.* **2008**, *56*, 366–368; b) J. Jiang, J. Yu, X.-X. Sun, Q.-Q. Rao, L.-Z. Gong, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2492–2496; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2458–2462; c) V. Sivamurugan, A. Vinu, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Heterocycl. Chem.* **2006**, *17*, 267–271.
- [4] J. Bräckow, K. T. Wanner, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2395–2404.
- [5] a) R. Yamaguchi, Y. Nakazono, M. Kawanisi, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1801–1804; b) H. Gilman, J. Eisch, T. Soddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1245–1249; c) W. L. C. Veer, S. Goldschmidt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1946**, *65*, 796–798.
- [6] R. Yamaguchi, M. Moriyasu, M. Yoshioka, M. Kawanisi, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3507–3512.
- [7] D. L. Comins, J. D. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3297–3300.
- [8] a) E. Piers, M. Soucy, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 3563–3564; b) P. Mangeney, R. Gosmini, S. Raussou, M. Commercon, A. Alexakis, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1877–1888.
- [9] a) D. L. Comins, A. H. Abdullah, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4315–4319; b) K. Akiba, Y. Iseki, M. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1994–1999; c) X. Wang, A. M. Kauppi, R. Olsson, F. Almqvist, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4586–4592; d) M. J. Shiao, K. H. Liu, L. G. Lin, *Synlett* **1992**, 655–656.
- [10] a) M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203–219; b) B.-H. Deelman, W. M. Stevens, J. H. Teuben, M. T. Lakin, A. L. Spek, *Organometallics* **1994**, *13*, 3881–3891; c) P. L. Diaconescu, *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1388–1405; d) S. Arndt, B. R. Elvidge, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2006**, *25*, 793–795; e) J. D. Scollard, D. H. McConville, J. J. Vittal, *Organometallics* **1997**, *16*, 4415–4420; f) H. Sugiyama, G. Aharonian, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, P. H. M. Budzelaar, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12268–12274.
- [11] P. Jochmann, T. S. Dols, T. P. Spaniol, L. Perrin, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5825–5829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5715–5719.
- [12] CCDC-780948 (**2**·(py)₄) und CCD-780949 (**9ins**·(**9**)₄) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [13] Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte breite Signale für alle Spezies. Gemeinsam mit einem Anstieg des Integralverhältnisses der Signale für aromatische/olefinische Protonen von 2:1 auf 11:1 (9 h bei 70°C) deuten diese Beobachtungen auf einen H-D-Austausch, ähnlich wie in Lit. [10b] beschrieben, hin.
- [14] Obwohl die Bildung von [Ca(σ-C₃H₅)₂] keineswegs ausgeschlossen werden kann (die berechnete Wechselwirkung zwischen dem Allylliganden am Calciumzentrum und der 2-Position eines *cis*-koordinierten Pyridinmoleküls könnte die Einleitung der 1,2-Insertion bedeuten), zeigte das ¹H-NMR-Spektrum nicht den σ-Allylkomplex (**4f** in Lit. [11]), sondern **2**·([D₅]py). Das ¹³C-NMR-Spektrum von **2**·([D₅]py) in [D₅]Pyridin enthält drei Triplets bei δ = 140.84 (¹J(C,D) = 21 Hz), 94.70 (¹J(C,D) = 23 Hz) und 35.97 ppm (¹J(C,D) = 19 Hz) für die Ringkohlenstoffatome.
- [15] a) H. Conroy, R. Firestone, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2290–2297; b) S. Blechert, *Synthesis* **1989**, 71–82; c) N. S. Barta, G. R. Cook, M. S. Landis, J. R. Stille, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7188–7194.
- [16] a) S. Harder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3852–3876; b) A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *Proc. R. Soc. A* **2010**, *466*, 927–963.