

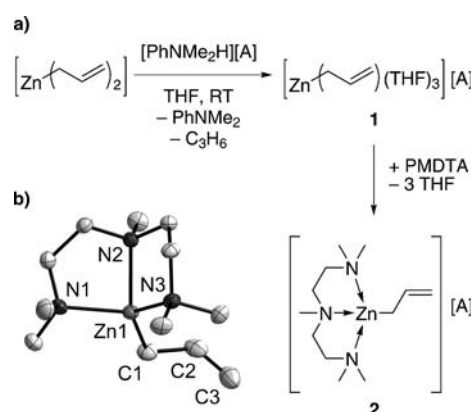
Allylzink-Monokation

Dimerisierung des Allylzink-Kations: selektive Kupplung von Allylanionen in einer Metallo-En-Reaktion**

Crispin Lichtenberg, Thomas P. Spaniol und Jun Okuda*

Kationische metallorganische Verbindungen elektropositiver Elemente sind als Schlüsselintermediate in wichtigen katalytischen Prozessen identifiziert worden, z.B. in der (stereo)selektiven Oligo- und (Co-)Polymerisation von Olefinen.^[1] Außerdem zeigen diese Verbindungen einzigartige Reaktivitätsmuster in stöchiometrischen Reaktionen.^[2] Damit ist das Prinzip der Kationisierung eine etablierte Methode zur Steuerung der Reaktivität von Verbindungen Lewis-acider, drei- und vierwertiger Elemente der Gruppen 3, 4 und 13 sowie der Lanthanoide.^[1–3] Dagegen wurden monokationische metallorganische Komplexe von toxisch unbedenklichen und häufig vorkommenden zweiwertigen Metallen der Gruppen 2 und 12 erst kürzlich beschrieben.^[4–7] Im Fall der Organozinkverbindungen wurden Monokationen bereits als selektive Katalysatoren in der Polymerisation von Lactiden,^[6a,e,7b,d] Lactonen^[6d] und Epoxiden^[6d] sowie in Hydrosilylierungen^[6f] und Hydroaminierungen eingesetzt.^[6f] Wir berichten hier über die Isolierung und vollständige Charakterisierung des Allylzink-Monokations, das – im Gegensatz zu der neutralen Stammverbindung Bis(allyl)zink – eine effektive Kupplung von Allylanionen in einer hochselektiven Metallo-En-Reaktion ermöglicht.

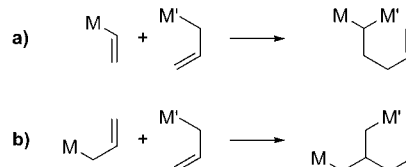
Die Umsetzung von Bis(allyl)zink mit äquimolaren Mengen an $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ führte in quantitativer Ausbeute zu dem Allylzink-Monokation $[\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{THF})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**1**) (Schema 1 a).^[8] Die farblose Verbindung kann zersetzungsfrei über Monate unter Inertbedingungen gelagert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum von **1** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei Raumtemperatur ruft der Allylligand ein A_2MNX -Signalmuster hervor, was einem η^1 -Bindungsmodus entspricht. Die neutrale Stammverbindung Bis(allyl)zink zeigt den η^1 -Bindungsmodus in THF-Lösung erst bei Temperaturen unter -60°C .^[9] Folglich ist die Allylaustauschgeschwindigkeit in der kationischen Verbindung **1** im Vergleich zu Bis(allyl)zink deutlich verringert. Für den Allylaustausch in **1** wird ein intermolekularer Mechanismus angenommen.^[9,10] Bemerkenswerterweise ruft die Umsetzung von Bis(allyl)zink zu Verbindung **1** keine Änderung des Bindungsmodus des Allylliganden von η^1 zu η^3 hervor, was in guter Übereinstimmung mit dem aktuellen Verständnis von Zink-Allyl-Wechselwirkungen ist.^[10] Die THF-Liganden in **1** sind labil, und die



Scheme 1. a) Synthese der Allylzink-Monokationen **1** und **2**; $[\text{A}] = [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. b) Molekülstruktur des Kations von **2** (ohne Wasserstoffatome; Auslenkungsellipsoide auf 50% skaliert). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: Zn1–C1 1.982(3), Zn1–N1 2.113(3), Zn1–N2 2.118(3), Zn1–N3 2.118(3), C1–C2 1.469(5), C2–C3 1.316(5); C1–Zn1–N1 116.13(13), C1–Zn1–N2 120.12(13), C1–Zn1–N3 125.90(13), N1–Zn1–N2 86.91(10), N1–Zn1–N3 111.53(11), N2–Zn1–N3 85.74(10), C1–C2–C3 127.5(4).

Reaktion von **1** mit Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) führte in 99 % Ausbeute zu $[\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{PMDTA})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**2**) (Schema 1 a). Die Molekülstruktur von **2** wurde in einer Einkristallstrukturanalyse untersucht. **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z=2$. Das Zinkatom befindet sich in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrie ohne direkte Bindungswechselwirkungen mit dem Gegenion (Schema 1 b). Der Allylligand zeigt einen η^1 -Bindungsmodus. Die Zn–C-Bindung ist verglichen mit entsprechenden Bindungen in neutralen Allylzinkverbindungen verkürzt, was auf die erhöhte Lewis-Acidität der kationischen Verbindung **2** zurückgeführt wird.^[11]

Neutrale Allylzinkspezies sind Schlüsselkomponenten in Metallo-En-Reaktionen von Allyl- mit Vinylanionen (Gaudemar/Normant(G/N)-Kupplung, Schema 2 a).^[12–15] Bei dieser Reaktion wird eine selektive C–C-Bindungsknüpfung mit dem Erhalt zweier synthetisch wertvoller M–C-Bindun-



Scheme 2. Allgemeines Reaktionsschema der Addition a) einer Allylmetall- an eine Vinylmetallverbindung und b) einer Allylmetall- an eine Allylmetallverbindung.

[*] Dipl.-Chem. C. Lichtenberg, Dr. T. P. Spaniol, Prof. Dr. J. Okuda
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
E-Mail: jun.okuda@ac.rwth-aachen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt (Kekulé-Stipendium für C.L.).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201203698> zu finden.

gen kombiniert. Über die Isolierung und Charakterisierung der dimetallierten Produkte sowie detaillierte experimentelle Studien zur Ermittlung kinetischer und thermodynamischer Parameter dieser Reaktion wurde noch nicht berichtet. Außerdem ist die Substratbreite bezüglich der En-Komponente noch auf Vinylmetall- und Allenylmetallverbindungen begrenzt.

Eine Ausnahme hierzu stellen Allylzinkreagentien dar, die in extrem langsamen (108 Tage Reaktionszeit) oder unselektiven (10% Dimerbildung) Reaktionen dimerisieren (Schema 2b).^[16] Dabei sind radikalische Alkylkupplungen unter Bildung von Zn^0 die wichtigsten Nebenreaktionen. Produkte dieser Reaktion wurden bislang nicht isoliert.

Vor diesem Hintergrund setzten wir uns die Untersuchung der Reaktivität des Lewis-sauren Allylzink-Monokations **1** in Metallo-En-Reaktionen zum Ziel. **1** ist bei Raumtemperatur in THF-Lösung stabil. Zugabe eines aromatischen Kohlenwasserstoffs wie Toluol oder Benzol zu reinem **1** ergab eine Emulsion, aus der das Dimerisierungsprodukt **3** langsam in Form eines farblosen Feststoffs ausfiel (Schema 3). Ließ man **3** mit H_2O oder D_2O reagieren, so wurde das erwartete (deuterierte) 4-Methyl-1-penten (**4**) bzw. 5,5'-[D_2]-**4** erhalten, wie Analytik per NMR-Spektroskopie und GC/MS zeigte. Bemerkenswert sind weiterhin die 100%ige Markownikow-Selektivität der Dimerisierung von **1** und die quantitative Ausbeute an isoliertem dimetalliertem Produkt **3**. Dies ist die erste definierte Metallo-En-Reaktion, in der die metallierte En-Komponente weder eine Vinylmetall- noch eine Allenylmetallverbindung ist. Das Bis-(PMDTA)-Derivat der Verbindung **3**, $[\{\text{Zn}(\text{PMDTA})\text{CH}_2\}_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ (**5**), wurde für eine Einkristallstrukturanalyse synthetisiert (Abbildung 1). **5** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z=2$. Beide Zinkatome befinden sich in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrie ohne direkte Bindungswechselwirkungen mit den Gegenionen. Die Zn-C-Bindungen in **5** sind etwas kürzer als jene in **2**, was auf die stärkere Elektronendonatorwirkung der Alkylgruppen in **5** verglichen mit der Allylgruppe **2** zurückgeführt wurde. Entsprechend sind die Zn-N-Abstände in **5** etwas größer als in **2**. Verbindung **5** ist das erste Produkt einer Metallo-En-Reaktion zwischen zwei metallorganischen Verbindungen, das isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte.

Um ein besseres mechanistisches Verständnis der Dimerisierung von **1** zu erlangen, wurde die Reaktion unter homogenen Bedingungen in CD_2Cl_2 als schwach koordinieren-

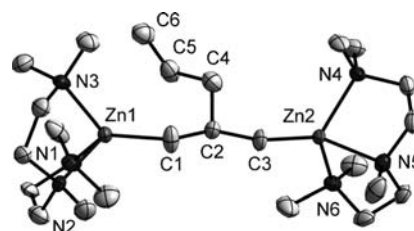
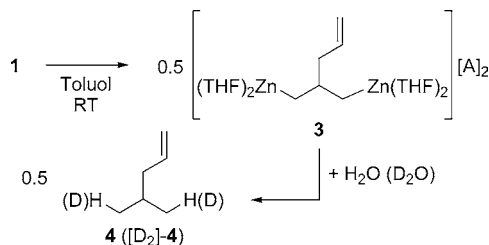


Abbildung 1. Molekülstruktur des Dikations von **5** (ohne Wasserstoffatome; Auslenkungsellipsoide auf 50% skaliert). Es finden sich 1.5 Äquivalente CH_2Cl_2 und 0.5 Äquivalente Pentan pro Formeleinheit, die jeweils keine direkten Wechselwirkungen mit **5** aufweisen und daher nicht gezeigt sind. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zn1-C1 1.964(4), Zn1-N1 2.133(3), Zn1-N2 2.183(3), Zn1-N3 2.152(3), Zn2-C3 1.961(4), Zn2-N4 2.117(3), Zn2-N5 2.143(3), Zn2-N6 2.120(3), C1-C2 1.506(6), C2-C3 1.541(6), C2-C4 1.527(6), C4-C5 1.500(7), C5-C6 1.311(7); C1-Zn1-N1 128.64(17), C1-Zn1-N2 113.74(16), C1-Zn1-N3 118.90(18), N1-Zn1-N2 82.63(13), N1-Zn1-N3 110.67(14), N2-Zn1-N3 84.32(12), C3-Zn2-N4 122.42(16), C3-Zn2-N5 121.13(16), C3-Zn2-N6 120.68(17), N4-Zn2-N5 84.03(14), N4-Zn2-N6 111.50(13), N5-Zn2-N6 85.30(13).

dem Solvens durchgeführt und NMR-spektroskopisch verfolgt. In einer insgesamt langsamen Reaktion wurden 50% Umsatz nach 1 d und ein chemisches Gleichgewicht nach 9 d bei 88% Umsatz beobachtet (Abbildung 2, links). Dies legte einen reversiblen Charakter der Dimerisierung von **1** nahe. In der Tat nahm das Monomer/Dimer-Verhältnis bei erhöhten Temperaturen (50 °C) zu und erreichte nach einigen Tagen bei Raumtemperatur wieder den ursprünglichen Wert. Dieser Prozess ist reversibel (Abbildung 2, rechts). Die Reversibilität der Dimerisierung von **1** wurde bei höheren Temperaturen auch in THF als einem polaren Solvens beobachtet.^[17] Eine Analyse der kinetischen Daten der Reaktion in CD_2Cl_2 zeigte, dass das Monomer-Dimer-Gleichgewicht eine Hinreaktion zweiter Ordnung (Dimerisierung) und eine Rückreaktion zweiter Ordnung (Monomerbildung) umfasst. Geschwindigkeitskonstanten von $k_{\text{hin}} = (4.1 \times 10^{-4} \pm 1.7 \times 10^{-6}) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{rück}} = (8.7 \times 10^{-6} \pm 3.6 \times 10^{-8}) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ wurden für diesen Prozess bestimmt (siehe die Hintergrundinformationen).^[18] Die Reversibilität von Metallo-En-Reaktionen spielt eine entscheidende Rolle für die α/γ -Selektivität dieser Transformationen.^[12c] Die thermodynamischen Parameter dieser Reaktion, $\Delta H^\ominus = -(49.3 \pm 2.0) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ominus = -(103 \pm 7) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, wurden anhand einer Van't-



Schema 3. Dimerisierung von **1** zu **3** in einer Metallo-En-Reaktion und Reaktion des dianionischen Kohlenwasserstoff-Fragments mit H_2O (D_2O) zu **4** (5,5'-[D_2]-**4**).

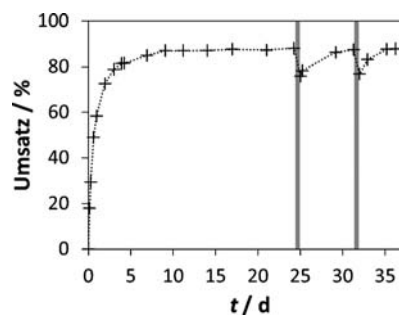


Abbildung 2. Zeit-Umsatz-Kurve für die reversible Dimerisierung von **1** zu **3** in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur; graue Balken zeigen Heizperioden an (50 °C).

Hoff-Auftragung im Bereich von 23 bis 40 °C ermittelt (siehe die Hintergrundinformationen).^[19]

Das Methallylzink-Monokation $[\text{Zn}(\eta^1\text{-CH}_2(\text{CMe})\text{CH}_2)(\text{THF})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**6**) wurde synthetisiert, um zu überprüfen, ob die Dimerisierung von Allylzink-Monokationen auf die Stammverbindung **1** beschränkt ist. Bei Zugabe von Toluol dimerisierte **6** glatt in einer langsamen Reaktion mit 100 %iger Markownikow-Selektivität. Das Dimer $[\text{Zn}_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{THF})_6][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2$ (**7**) wurde in 94 % Ausbeute isoliert. Im Gegensatz zum Monomer/Dimer-Paar **1/3** unterliegt **6** in CH_2Cl_2 Zersetzungsreaktionen, und **7** kann unter harschen Bedingungen in THF quantitativ in das Monomer **6** gespalten werden. Die Dimerisierung von Allylzink-Monokationen scheint also ein allgemeiner Reaktionspfad zu sein. Dabei haben kleine Veränderungen am Substitutionsmuster des Allylliganden einen signifikanten Einfluss auf das Monomer-Dimer-Gleichgewicht.

Die Reaktivität von **1** in der Addition an einen metallierten Kohlenwasserstoff (Dimerisierung von **1**) sollte mit der Reaktivität von **1** in der Addition an Olefine verglichen werden. Dazu wurde **1** mit verschiedenen Olefinen umgesetzt (Tabelle 1). Die Reaktion von **1** mit Styrol als einem aktivierten Olefin führte nach Erreichen von Gleichgewichtsbedingungen zu einer Mischung aus **1**, **3** und **8-Ph** (Nr. 1). Der Einsatz eines Überschusses des Olefins führte mit > 96 % Selektivität zur Bildung von **8-Ph** (Nr. 2). Wurde **1** bei erhöhter Temperatur mit einem Überschuss an Styrol umgesetzt, erhielt man Polystyrol in quantitativer Ausbeute (Nr. 3, Blindlauf: Nr. 4). Die Reaktion von **1** mit einem Überschuss an Propen als einem nichtaktivierten Olefin führte bei Raumtemperatur zu einer Mischung von **3** und **8-Me**, bei 50 °C dagegen ausschließlich zu **8-Me** (Nr. 5, 6). Bei weiterer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80 °C wurde nach langen Reaktionszeiten Oligopropen in geringen Ausbeuten erhalten (Nr. 7, 8). Mit 1-Hexen wurde keine Oligomerisierung, sondern die quantitative Bildung des bemerkenswert stabilen Additionsprodukts **8-nBu** beobachtet (Nr. 9). Insgesamt

ist die Dimerisierung von **1** gegenüber der Addition von **1** an Olefine begünstigt. Letztere Reaktion kann jedoch durch den Einsatz eines Überschusses an Olefin erzwungen werden. Die stärker Lewis-acide kationische Verbindung **1** zeigte sich gegenüber dem neutralen Bis(allyl)zink in Reaktionen mit nicht aktivierten Olefinen überlegen.^[20,21] Die Additionsreaktionen verliefen in allen Fällen mit 100 %iger Markownikow-Selektivität, was in Einklang mit Literaturberichten ist.^[20]

Die Dimerisierung von **1** steht im Zusammenhang mit der Produktion von 4-Methylpenten (**4**), das als Monomer in der Synthese von (Co-)Polymeren mit exzellenten optischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften eingesetzt wird.^[22] Derzeit wird **4** im industriellen Maßstab durch die alkalimetallkatalysierte Dimerisierung von Propen unter heterogenen Bedingungen hergestellt.^[23] Über den Mechanismus dieser industriell relevanten Reaktion ist wenig bekannt. Allylalkalimetall-Spezies – isoelektronisch mit **1** – könnte eine Schlüsselrolle zukommen.^[23] Folglich ist die Dimerisierung von **1** eine geeignete Modellreaktion für den Schritt der C-C-Bindungsbildung in der alkalimetallkatalysierten Synthese von 4-Methylpenten. Sie zeigt, dass ein Mechanismus im Sinne einer Metallo-En-Reaktion möglich und die Beteiligung von Radikalspezies^[23b] nicht notwendig ist. Obwohl die Dimerisierung von $[\text{M}(\text{C}_3\text{H}_5)]^z$ ($\text{M} = \text{Alkalimetall}$, $z = 0$; $\text{M} = \text{Zn}$, $z = +1$) bereitwilliger abläuft, legen Reaktionen von **1** mit Olefinen nahe, dass unter den Bedingungen der alkalimetallkatalysierten Propendimerisierung die Carbometallierung von Propen durch $[\text{M}(\text{C}_3\text{H}_5)]^z$ der wahrscheinlichere Schritt für die C-C-Bindungsknüpfung sein sollte.

Zusammenfassend haben wir anhand von thermodynamischen und kinetischen Daten gezeigt, dass Allylzink-Monokationen eine effiziente und hochselektive metallvermittelte Kupplung von Allylanionen ermöglichen. Die Dimerisierung des Allylzink-Monokations **1** und Reaktionen von **1** mit Olefinen können als Modellsysteme für den Schritt der C-C-Bindungsknüpfung in der alkalimetallkatalysierten Synthese von 4-Methylpenten dienen.

Tabelle 1: Reaktionen von **1** mit Olefinen.

$$\begin{array}{c}
 \text{1} \xrightarrow[\text{CD}_2\text{Cl}_2]{n \text{ } \text{R-CH=CH}_2} \left[\text{Zn} \left(\text{C}_4\text{H}_7\text{-}2\text{-C}_4\text{H}_7 \right) (\text{THF})_x \right] [\text{A}] + \text{3} + \text{Oligomer/ Polymer} \\
 \text{8-R} \\
 x = 2\text{-}3; [\text{A}] = [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]
 \end{array}$$

Nr.	R	Bedingungen			Produktverteilung [%]			
		n	T [°C]	t [d]	1	3	8-R	andere
1	Ph	1	23	5	11	60	29	n.d. ^[e]
2	Ph	100	23	0.2	n.d. ^[e]	< 4 ^[a]	> 96 ^[a]	n.d. ^[e]
3	Ph	100	50	4.5	n.d. ^[e]	n.d. ^[e]	n.d. ^[e]	> 99(PS) ^[b]
4	Ph	–	50	4.5	–	–	–	n.d. ^[e]
5	Me	50	23	0.1	n.d. ^[e]	17 ^[a]	83 ^[a]	n.d. ^[e]
6	Me	50	50	0.6	n.d. ^[e]	n.d. ^[e]	> 99 ^[a]	n.d. ^[e]
7	Me	1000	80	5.0	n.d. ^[e]	< 0.01	n.d. ^[e]	1(OP) ^[c]
8	Me	1500	80	5.0	n.d. ^[e]	< 0.01	n.d. ^[e]	4(OP) ^[d]
9	nBu	100	80	5.0	n.d. ^[e]	n.d. ^[e]	> 99 ^[a]	n.d. ^[e]

[a] Umsatz basierend auf der eingesetzten Menge an **1**. [b] PS = Polystyrol, $M_n = 2.23 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 3.30. [c] OP = Oligopropen, $M_n = 3.26 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.05$. [d] OP = Oligopropen, $M_n = 4.14 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 14.7$. [e] n.d. = nicht detektiert.

Experimentelles

1: Eine Lösung von $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (200 mg, 0.25 mmol) in THF (1.0 mL) wurde einer Lösung von Bis(allyl)zink (37 mg, 0.25 mmol) in THF (0.5 mL) tropfenweise zugegeben. Die resultierende farblose Lösung wurde unter vermindertem Druck auf ein Volumen von 0.5 mL eingeeengt. Bei Zugabe von Pentan (4.0 mL) fiel ein farbloser Niederschlag aus, der durch Filtration gesammelt, mit Pentan ($3 \times 2.0 \text{ mL}$) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 251 mg, 0.25 mmol, quantitativ.

¹H-NMR (400.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 1.46$ (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 0.8 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$) 1.76–1.79 (m, 12H, $\beta\text{-THF}$), 3.60–3.63 (m, 12H, $\alpha\text{-THF}$), 4.45 (ddt, $^2J_{\text{HH}} = 2.3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 9.8 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 0.8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}^{\text{cisH}^{\text{trans}}}$), 4.69 (ddt, $^2J_{\text{HH}} = 2.3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 16.8 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}^{\text{cisH}^{\text{trans}}}$), 6.12 ppm (ddt, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 9.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 16.8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$). ¹H-NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.47$ (br s, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$) 2.03–2.07 (m, 12H, $\beta\text{-THF}$), 3.93–3.97 (m, 12H, $\alpha\text{-THF}$), 4.52 (br s, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}^{\text{cisH}^{\text{trans}}}$), 4.73 (br d, $^3J_{\text{HH}} = 15.6 \text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}^{\text{cisH}^{\text{trans}}}$), 6.03–

6.14 ppm (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$). ^1H NMR (400.1 MHz, $[\text{D}_5]\text{Pyridin}/[\text{H}_5]\text{Pyridin}$ (1:1)): δ = 1.60–1.63 (m, 12 H, β -THF), 1.96 (br d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.5 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 3.63–3.67 (m, 12 H, α -THF), 4.60 (br d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.3 Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}^{\text{cisH}^{\text{trans}}}$), 4.88 (br d, $^3J_{\text{HH}}$ = 17.1 Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}^{\text{cisH}^{\text{trans}}}$), 6.50 ppm (m, 1 H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 13.35 (s, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 26.48 (s, β -THF), 68.37 (s, α -THF), 106.12 (s, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 125.31 (br s, *ipso*- C_6F_5), 137.25 (dm, $^1J_{\text{CF}}$ = 248.0 Hz, *m*- C_6F_5), 139.26 (dm, $^1J_{\text{CF}}$ = 243.6 Hz, *p*- C_6F_5), 142.25 (s, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 149.29 ppm (dm, $^1J_{\text{CF}}$ = 242.8 Hz, *o*- C_6F_5). ^{11}B -NMR (128.4 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = -16.59 ppm (s). Anal. (%) für $\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{BF}_{20}\text{O}_3\text{Zn}$ (1001.80 g mol $^{-1}$): ber.: Zn 6.53, gef.: Zn 6.42.

3: Toluol (0.60 mL) wurde zu **1** (50 mg, 50 μmol) gegeben, wobei eine Emulsion erhalten wurde. Nach 36 h Rühren lag eine farblose Suspension vor. Das Volumen der flüssigen Phase wurde unter vermindertem Druck auf die Hälfte reduziert. Nach Zugabe von Pentan (3.0 mL) wurde der farblose Feststoff durch Filtration gesammelt, mit Pentan (3 \times 1.5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 47 mg, 25 μmol , quantitativ.

^1H -NMR (400.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 0.51 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 12.8 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 2 H, $\text{CH}^1\text{H}^2(\text{CHR})\text{CH}^1\text{H}^2$), 0.66 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 12.8 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.5 Hz, 2 H, $\text{CH}^1\text{H}^2(\text{CHR})\text{CH}^1\text{H}^2$), 1.76–1.79 (m, 16 H, β -THF), 1.93 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 2.12 (m, 1 H, $\text{CH}_2(\text{CHR})\text{CH}_2$), 3.60–3.63 (m, 16 H, α -THF), 4.94–5.01 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 5.83 (ddt, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 10.2 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 16.9 Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$) ppm. ^1H -NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.27 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 12.9 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.8 Hz, 2 H, $\text{CH}^1\text{H}^2(\text{CHR})\text{CH}^1\text{H}^2$), 0.58 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 12.9 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.3 Hz, 2 H, $\text{CH}^1\text{H}^2(\text{CHR})\text{CH}^1\text{H}^2$), 1.86–1.97 (m, 1 H, $\text{CH}_2(\text{CHR})\text{CH}_2$), 2.03 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.5 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 2.06–2.09 (m, 16 H, β -THF), 3.97–4.01 (m, 16 H, α -THF), 5.18 (ddt, $^2J_{\text{HH}}$ = 2.8 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 17.8 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 1.3 Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}^{\text{cisH}^{\text{trans}}}$), 5.55 (br dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 2.8 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.8 Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}^{\text{cisH}^{\text{trans}}}$), 5.84 ppm (ddt, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.8 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 17.8 Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$). ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = 21.66 (s, $\text{CH}_2(\text{CHR})\text{CH}_2$), 26.49 (s, β -THF), 37.29 (s, $\text{CH}_2(\text{CHR})\text{CH}_2$), 51.05 (s, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 68.38 (s, α -THF), 115.87 (s, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 125.35 (br s, *ipso*- C_6F_5), 137.20 (dm, $^1J_{\text{CF}}$ = 241.0 Hz, *m*- C_6F_5), 139.28 (dm, $^1J_{\text{CF}}$ = 245.4 Hz, *p*- C_6F_5), 139.87 (s, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 149.28 ppm (dm, $^1J_{\text{CF}}$ = 239.3 Hz, *o*- C_6F_5). ^{13}C NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): δ = 18.85 (s, $\text{CH}_2(\text{CHR})\text{CH}_2$), 25.85 (s, β -THF), 37.31 (s, $\text{CH}_2(\text{CHR})\text{CH}_2$), 51.17 (s, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 72.47 (s, α -THF), 117.76 (s, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$), 125.43 (br s, *ipso*- C_6F_5), 136.87 (dm, $^1J_{\text{CF}}$ = 239.3 Hz, *m*- C_6F_5), 138.80 (dm, $^1J_{\text{CF}}$ = 248.8 Hz, *p*- C_6F_5), 148.71 (dm, $^1J_{\text{CF}}$ = 237.6 Hz, *o*- C_6F_5), 151.60 ppm (s, $\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$). ^{11}B -NMR (128.4 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): δ = -13.00 (s) ppm. ^{11}B -NMR (128.4 MHz, CD_2Cl_2): δ = -16.67 ppm (s). Anal. (%) für $\text{C}_{70}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{F}_{40}\text{O}_4\text{Zn}_2$ (1859.40 g mol $^{-1}$): ber.: Zn 7.03, gef.: Zn 6.96.

CCDC-880470 (**2**) und -880471 (**5**) 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.

Eingegangen am 13. Mai 2012

Online veröffentlicht am 3. Juli 2012

Stichwörter: 4-Methylpentene · Allylzink-Monokation · Carbometallierungen · Lewis-Säuren · Metallo-En-Reaktion

- [1] Übersichtsartikel: a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170; b) G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223–1252; c) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283–315; d) G. W. Coates, P. D. Hustad, S. Reinartz, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2340–2361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2236–2257; e) R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325–387;

f) P. M. Zeimentz, S. Arndt, B. R. Elvidge, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2404–2433.

- [2] a) M. B. Harney, R. J. Keaton, J. C. Fetting, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3420–3432; b) M. U. Kramer, D. Robert, S. Arndt, P. M. Zeimentz, T. P. Spaniol, A. Yahia, L. Maron, O. Eisenstein, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9265–9278; c) A. Yahia, M. U. Kramer, J. Okuda, L. Maron, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2789–2793; d) C. Lichtenberg, D. Robert, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2010**, *29*, 5714–5721; e) T. Klis, D. R. Powell, L. Wojtas, R. J. Wehmschulte, *Organometallics* **2011**, *30*, 2563–2570; f) C. Lichtenberg, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2254–2262.
- [3] a) D. A. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 407–430; b) S. Dagorne, D. A. Atwood, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4037–4071.
- [4] Ausgewählte Beispiele von Organomagnesium-Monokationen: a) A. D. Pajerski, M. Parvez, H. G. Richey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2660–2662; b) R. M. Fabicon, A. D. Pajerski, H. G. Richey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9333–9334; c) H. Viebrock, U. Behrens, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1364–1365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1257–1259; d) B. J. Ireland, C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Organometallics* **2010**, *29*, 1079–1084; e) A. Jaenschke, J. Paap, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 461–469.
- [5] Vollständig charakterisierte Organocalcium-Monokationen: a) K. C. Jayaratne, L. S. Fitts, T. P. Hanusa, V. G. Young, *Organometallics* **2001**, *20*, 3638–3640; b) K. Yan, B. M. Upton, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15110–15111; c) C. Lichtenberg, P. Jochmann, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5872–5875; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5753–5756.
- [6] Vollständig charakterisierte Organozink-Monokationen: a) C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8404–8406; b) D. A. Walker, T. J. Woodman, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2001**, *20*, 3772–3776; c) M. A. Chilleck, T. Braun, B. Braun, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12902–12905; d) M. D. Hannant, M. Schormann, M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4071–4073; e) C. A. Wheaton, P. G. Hayes, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3861–3869; f) R. J. Wehmschulte, L. Wojtas, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11300–11302; g) M. Haufe, R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, A. C. Filippou, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 263–266.
- [7] Organozink-Monokationen oder Organozink-Kationen in Kontaktionenpaaren: a) H. Tang, M. Parvez, H. G. Richey, Jr., *Organometallics* **2000**, *19*, 4810–4819; b) C. A. Wheaton, B. J. Ireland, P. G. Hayes, *Organometallics* **2009**, *28*, 1282–1285; c) R. M. Fabicon, A. D. Pajerski, H. G. Richey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6680–6681; d) H. Sun, J. S. Ritch, P. G. Hayes, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8063–8072; e) E. Wissing, M. Kaupp, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, *13*, 2349–2356.
- [8] Reaktionen von Bis(allyl)zink mit Lewis-Säuren wie BPh_3 oder $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{THF})]$ (vgl. Lit. [2d]) oder schwächeren Brønsted-Säuren wie $[\text{NEt}_3\text{H}][\text{BPh}_4]$ führten nicht zum gewünschten Allylzink-Monokation, unabhängig von der Anwesenheit neutraler Chelatliganden wie Diglyme. Disproportionierung von Bis(allyl)zink zu einem Ionenpaar in Anwesenheit neutraler Chelatliganden (wie für eine äquimolare Mischung von ZnEt_2 und ZnPh_2 berichtet, Lit. [7c]) wurde auch nicht beobachtet.
- [9] E. G. Hoffmann, H. Nehl, H. Lehmkuhl, K. Seevogel, W. Stempfle, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1364–1377.
- [10] C. Lichtenberg, J. Engel, T. P. Spaniol, U. Englert, G. Raabe, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, DOI: 10.1021/ja303480a.
- [11] H. Yasuda, Y. Ohnuma, A. Nakamura, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1101–1111.
- [12] Ausgewählte Beispiele: a) M. Gaudemar, C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C **1971**, *273*, 1669–1673; b) Y. Frangin, M. Gaudemar, C. R. Seances Acad. Sci. Ser. C **1974**, *278*, 885–887; c) M. Bel-

- lassoued, Y. Frangin, M. Gaudemar, *Synthesis* **1977**, 205–208; d) P. Knochel, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1039–1042; e) K. Suzuki, T. Imai, S. Yamanoi, M. Chino, T. Matsumoto, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2578–2580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2469–2471; f) M. Nakamura, K. Hara, T. Hatakeyama, E. Nakamura, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3137–3140; g) N. Bernard, F. Chemla, F. Ferreira, N. Mostefai, J.-F. Normant, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3139–3147; h) A. Levin, I. Marek, *Chem. Commun.* **2008**, 4300–4302; i) L. Labaudinière, J. Hanaizi, J.-F. Normant, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6903–6908; j) J.-F. Normant, J. C. Quirion, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3959–3962; k) J.-F. Normant, J. C. Quirion, A. Alexakis, Y. Masuda, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3955–3958.
- [13] Übersichtsartikel: a) J.-F. Normant, I. Marek, J.-M. Lefrançois, *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 1857–1864; b) I. Marek, J.-F. Normant, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3241–3267; c) I. Marek, J.-F. Normant in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: P. J. Stang, J. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 271–337; d) J. F. Normant, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 640–644.
- [14] a) I. Marek, P. R. Schreiner, J. F. Normant, *Org. Lett.* **1999**, 1, 929–931; b) A. Hirai, M. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8665–8666; c) A. Hirai, M. Nakamura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11791–11798.
- [15] E. Nakamura, K. Kubota, G. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5457–5458.
- [16] a) H. Lehmkuhl, I. Döring, R. McLane, H. Nehl, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 221, 1–6; b) H. Lehmkuhl, I. Döring, H. Nehl, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 221, 7–11.
- [17] Erhitzen einer 0.02-molaren Probe von **3** in $[D_8]$ THF auf 70 °C (19 h), 100 °C (19 h) oder 140 °C (22 h) in einem NMR-Röhrchen (geschlossenes System) ergab molare Verhältnisse **3**/**1** von 1.0:0.1, 1.0:8.7 bzw. 1.0:22.1 (siehe auch die Hintergrundinformationen).
- [18] Abhängig vom jeweiligen Metallzentrum wurden für Metallo-En-Reaktionen metallorganischer Allylverbindungen mit nichtmetallierten En-Komponenten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung zwischen $1.3 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $1.7 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ermittelt. Gleichgewichtsreaktionen wurden nicht gefunden: W. J. Kinart, E. Sineć, I. Tylak, C. M. Kinart, *Phys. Chem. Liq.* **2000**, 38, 193–201.
- [19] Eine Reaktionsenergie von $-25.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ wurde für die G/N-Kupplung von Allylzinkchlorid mit Vinylzinkchlorid berechnet (Lit. [14c]).
- [20] H. Lehmkuhl, I. Döring, H. Nehl, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 221, 123–130.
- [21] Bezüglich der Allylzinkierung von Olefinen siehe auch: K. Kubota, S. Mori, M. Nakamura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13334–13334.
- [22] a) TPX, Mitsui Chemicals, Inc. <http://www.mitsuichemicals.com/tpx.htm>; b) G. Xu, D. Cheng, *Macromolecules* **2001**, 34, 2040–2047; c) L. J. Irwin, J. H. Reibenspies, S. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16716–16717; d) S. Gendler, S. Groysman, Z. Goldschmidt, M. Shuster, M. Kol, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, 44, 1136–1146; e) Y. Suzuki, T. Yasumoto, K. Mashima, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13017–13025.
- [23] a) K. Weissmehl, H.-J. Arpe in *Industrial Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley-VCH, New York, **2003**; b) A. W. Shaw, C. W. Bittner, W. V. Bush, G. Holzman, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 3286–3289.