

InCl₃-katalysierte Synthese von 1,2-dimetallierten Verbindungen durch direkte Insertion von Aluminium- oder Zinkpulver**

Tobias D. Blümke, Thomas Klatt, Konrad Koszinowski und Paul Knochel*

Metallorganische Verbindungen, die zwei Kohlenstoff-Metall-Bindungen im selben Molekül tragen (dimetallierte Verbindungen), zeigen häufig interessante Reaktivitäten und bieten einzigartige Anwendungsmöglichkeiten in der Synthese.^[1] Die chemischen Eigenschaften solcher Metallorganyle hängen sowohl von der Art der beiden Metallatome als auch ihrer Entfernung zueinander ab.^[2] Während 1,1-dimetallierte Verbindungen ($n=1, 3-6$)^[3] auf diverse Weisen hergestellt wurden und sich bereits erfolgreich als Kupplungsreagentien^[4] etabliert haben, ist die Herstellung von Verbindungen, die zwei benachbarte Kohlenstoff-Metall-Bindungen tragen ($n=2$), äußerst schwierig. Die Reduktion von Alkinen mit Lithium in der Kälte (-78°C) lieferte 1,2-Dilithioalkeine.^[5] Durch Transmetallierung oder Übergangsmetallkatalysierte Afbangreaktionen von Arinen konnten 1,2-dimetallierte Verbindungen von Bor,^[6] Aluminium,^[7] Zinn^[8] und Silicium^[9] hergestellt werden. Zweifelsohne wäre die Insertion eines Metalls in ein organisches 1,2-Dihalogenid die direkteste Methode zur Erzeugung eines 1,2-Diorganyls, jedoch blieben die meisten bisherigen Versuche erfolglos.^[10] Die thermische Instabilität der intermedial gebildeten β -halogenierten Metallverbindung führt zu Nebenreaktionen und geringer Ausbeute an 1,2-Diorganylen.^[11] Die besten Ergebnisse wurden bisher erzielt durch Zn-Insertion in aromatische Iodide, in polaren Lösungsmitteln,^[12] durch Nutzung von Ultraschall^[13] oder auf elektrochemischem Weg.^[14] Aufgrund der vergleichbaren Elektronegativitäten von Al (1.66) und Zn (1.65)^[15] untersuchten wir die Herstellung von 1,2-dimetallierten Reagentien durch die Insertion von Aluminium. Takai et al.^[16] und andere Gruppen^[17] zeigten kürzlich, dass Aluminium in verschiedene ungesättigte Halogenide inseriert, wenn die Metalloberfläche durch verschiedenste Additive aktiviert wurde. Hierbei erwies sich InCl₃ als besonders effizient.

[*] T. D. Blümke, T. Klatt, Prof. Dr. P. Knochel

Department Chemie, Ludwig Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5-13, Haus F, 81377 München (Deutschland)
E-Mail: paul.knochel@cup.uni-muenchen.de

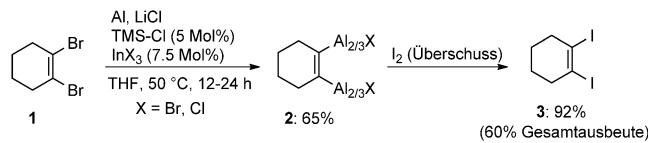
Prof. Dr. K. Koszinowski

Institut für Organische und Biomolekulare Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, dem European Research Council (ERC) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 749) für finanzielle Unterstützung sowie Evonik Industries AG (Hanau) und der BASF AG (Ludwigshafen) für die großzügige Bereitstellung von Chemikalien.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201205169> zu finden.

Ausgehend von diesen Ergebnissen versetzten wir 1,2-Dibromcyclohexen (**1**) mit Al-Pulver (3 Äquiv.), LiCl (3 Äquiv.), 5 % TMS-Cl^[18] und 7.5 % InCl₃ in THF. Innerhalb von 24 h bei 50°C erhielten wir das dimetallierte Reagens **2** in 65 % Ausbeute.^[19,20] Dieses Reagens reagierte in einem zweiten Schritt mit Iod in nahezu quantitativer Ausbeute (92 %) zu 1,2-Diodocyclohexen (**3**) (Schema 1). Sowohl LiCl als auch InCl₃ sind notwendig für die Reaktion zwischen dem Dibromid **1** und Al-Pulver, und bei Abwesenheit je eines der Salze erfolgt keine Reaktion.



Schema 1. Herstellung des Dialuminium-Reagens **2**.^[21] THF = Tetrahydrofuran, TMS = Trimethylsilyl.

Um die Bildung von 1,2-dimetallierten Verbindungen zu bestätigen und zusätzliche Informationen über die Struktur der Intermediaten zu gewinnen, untersuchten wir diese mit Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS).^[22] Diese Experimente zeigten, dass bei der Insertion mehrere Aluminate gebildet werden (Abbildung 1, **A–C**).^[23] Die Hauptkomponente (Abbildung 1, **A**) hat die Summenformel

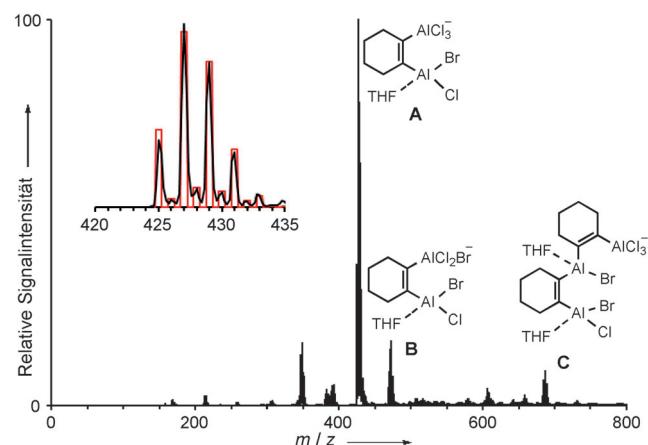
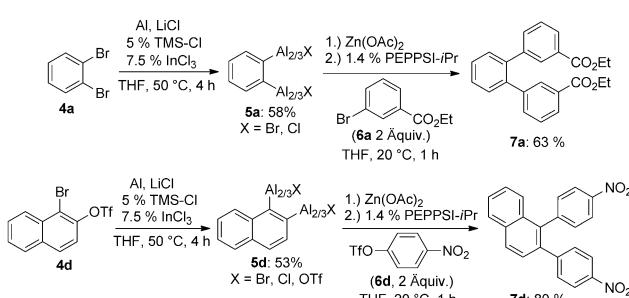


Abbildung 1. Negatives ESI-Massenspektrum einer ca. 10 mM Lösung der bei der Reaktion von **1** mit Al-Pulver, LiCl und InCl₃ gebildeten Produkte in THF (*m/z*-Verhältnis der häufigsten Isotopologe: **A**: 427 [$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Al}_2\text{BrCl}_4\text{O}^-$], **B**: 473 [$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Al}_2\text{Br}_2\text{Cl}_3\text{O}^-$], **C**: 687 [$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Al}_3\text{Br}_2\text{Cl}_4\text{O}_2^-$]). Einschub: gemessenes (Linie, schwarz) und simuliertes (Balken, rot) Isotopenmuster von **A**.

$[C_{10}H_{16}Al_2BrCl_4O]^-$ ($m/z = 427$).^[24] Das simulierte Isotopenmuster stimmt gut mit dem gemessenen Spektrum überein.

Der Strukturvorschlag des Aluminats beruht auf den gemessenen m/z -Werten und der Analyse von kollisionsinduzierten Fragmentierungsmustern (CID). Erstaunlicherweise bleibt ein Aluminiumatom in der dimetallierten Verbindung ungeladen und wird durch THF komplexiert, was durch Einsatz von deuteriertem THF bestätigt werden konnte.^[25] Der Austausch eines Chlorids durch ein Bromid führt zu der strukturverwandten Spezies **B**.^[26] Zudem wurde eine dimere Struktur nachgewiesen (Abbildung 1, **C**).

Die Synthese von **2** konnte auf eine Vielzahl aromatischer 1,2-Dibromide der Struktur **4** erweitert werden (Tabelle 1). So lieferte die Reaktion von 1,2-Dibrombenzol (**4a**) mit Al (3 Äquiv.), LiCl (3 Äquiv.) und 7.5% InCl₃ in THF die erwartete Dialuminiumverbindung **5a** in 58% Ausbeute^[20] (50°C, 4 h). Auch in diesem Fall zeigte ESI-MS, dass mehrere Aluminate gebildet wurden.^[25] Das entsprechende 1,2-dimetallierte Reagens **5a** reagierte in Gegenwart von Zn(OAc)₂ mit 3-Bromethylbenzoat (**6a**) in einer Pd-katalysierten Kreuzkupplung mit 1.4% PEPPSI-iPr^[27] zum Diester **7a** in 63% Ausbeute (Schema 2).^[28] Ebenfalls lieferten 3,4-Di-



Schema 2. Herstellung der 1,2-dimetallierten Reagentien **5a** und **5d** und anschließende Kreuzkupplungsreaktionen.

bromtoluol (**4b**) und 3,4-Dibrom-*o*-xylo (4c) in 54–61% Ausbeute die entsprechenden 1,2-dimetallierten Reagenzien.^[20] Nach Transmetallierung mit Zn(OAc)₂ ergaben eine Allylierung (10% CuCN·2LiCl)^[29] mit 2-(Brommethyl)-ethylacrylat^[30] (**6b**) und eine Liebeskind-Srogl-Acylierung^[31] (1.4% PEPPSI-iPr) mit dem Thioester **6c** das Bis(acrylat) **7b** und das heterocyclische Diketon **7c** in 70–93% Ausbeute (Tabelle 1, Einträge 1 und 2).

Erstaunlicherweise reagierten einfach zugängliche, aromatische *ortho*-Bromtriflate^[32] unter den gleichen Reaktionsbedingungen ebenfalls zu 1,2-dimetallierten Reagenzien. So führte das Naphthalin-Derivat **4d** zum dimetallierten **5d** in 53% Ausbeute (4 h, 50°C).^[20] Eine Pd-katalysierte Kreuzkupplung mit 4-Nitrophenyltriflat (**6d**) in Gegenwart von Zn(OAc)₂ ergab das Dinitro-substituierte Terphenyl **7d** in 80% Ausbeute (Schema 2). ESI-MS konnte erneut die Bildung verschiedener Aluminate nachweisen.^[25] Auch weitere elektronenreiche aromatische Triflate (**4e–g**) bildeten bei der Insertion 1,2-Dialuminiumverbindungen in 50–60% Ausbeute.^[20] Nach Transmetallierung mit Zn(OAc)₂ konnten diese Reagentien in Cu- oder Pd-katalysierten Reaktionen zu

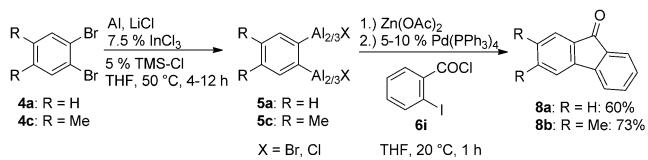
Tabelle 1: InCl₃-katalysierte Al-Insertion in Substrat **4** und anschließende Funktionalisierung zu Produkten **7**.

Nr.	Substrat	Zeit ^[a] Ausb. ^[b]	Elektrophil ^[c]	Produkt ^[d]
1		12 h 54 %		
2		12 h 61 %		
3		12 h 51 %		
4		12 h 58 %		
5		12 h 55 %		
6		12 h 66 %		
7		8 h 40 %		
8		6 h 38 %		
9		6 h 45 %		

[a] Reaktionszeit für vollständigen Umsatz bei 50°C. [b] GC-Ausbeute von iodolierten Proben. [c] Bis zu 200% Elektrophil wurde eingesetzt. [d] Ausbeute der isolierten Produkte. [e] 1.4% PEPPSI-iPr wurde eingesetzt. [f] 10% CuCN·2 LiCl wurde zugegeben. [g] Insertionsreaktion ohne LiCl.

den difunktionalisierten aromatischen Produkten (**7e–g**) in 64–87 % Ausbeute umgesetzt werden (Tabelle 1, Einträge 3–5). Im Fall von elektronenarmen aromatischen Triflaten (**4h–k**) führte die allgemeine Arbeitsvorschrift jedoch zur Bildung von Arinen, und dimetallierte Reagentien wurden nicht gebildet. Wurde die Insertion allerdings ohne LiCl durchgeführt, konnten die gewünschten Insertionsprodukte (50 °C, 6–12 h) erhalten werden, wenn auch in etwas niedrigeren Ausbeuten (38–66 %).^[20] Auch in diesem Fall führten Cu-vermittelte oder Pd-katalysierte Reaktionen zu *ortho*-funktionalisierten Aromaten (**7h–k**) in 44–84 % Ausbeute (Tabelle 1, Einträge 6–9).

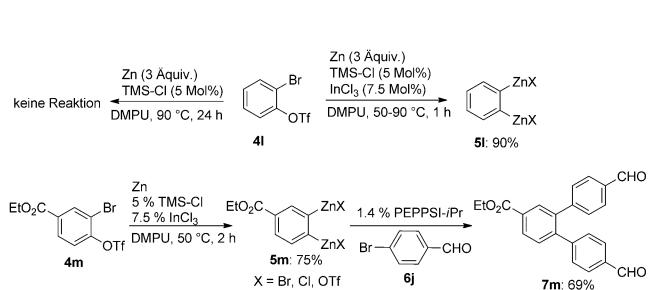
Darüber hinaus konnten Cyclisierungen mit diesen 1,2-dimetallierten Reagentien erzielt werden. Das Dialuminium-Reagens **5a** reagierte sequentiell mit 2-Iodbenzoylchlorid (**6i**) in der Gegenwart von Zn(OAc)₂ und 5–10 % [Pd(PPh₃)₄] in einer Acylierung und anschließenden Kreuzkupplung zu 9H-Fluorenon (**8a**; 60%; 20 °C, 1 h; Schema 3). In gleicher Weise führte dimetalliertes **5c** nach Ringschluss zum Fluorenon-Derivat **8b** in 73 % Ausbeute (Schema 3). Nachdem sich InCl₃ als effektiver Katalysator zur Herstellung von 1,2-Dialuminiumverbindungen erwiesen hatte, untersuchten wir, ob auf diese Weise ebenso 1,2-Dizinkverbindungen hergestellt werden können.



Schema 3. Herstellung der dimetallierten Reagentien **5a** und **5c** und anschließende Acylierungs-Kreuzkupplungs-Sequenz zur Bildung der 9H-Fluorenon-Derivate **8a** bzw. **8b**.

Ausgehend von 2-Bromphenyltriflat (**4l**) in *N,N'*-Dimethylpropylenharnstoff (DMPU) zeigte sich, dass die Zugabe von 7.5 % InCl₃ zum 1,2-Dizinkreagens **5l** (50 °C, 1 h) in 90 % Ausbeute^[20] führte, während bei Abwesenheit von InCl₃ keine Insertion in **4l** erfolgte, auch nicht bei erhöhter Temperatur (Schema 4).^[33]

Erstaunlicherweise konnten sogar hochfunktionalisierte 1,2-Dizinkverbindungen durch diese InCl₃-katalysierte Reaktion unter milden Reaktionsbedingungen hergestellt werden. Das funktionalisierte Triflat **4m** reagierte mit Zn-



Schema 4. Reaktion der Bromtriflate **4l** und **4m** mit Zn-Pulver in Abwesenheit und Gegenwart von InCl₃.

Pulver (3 Äquiv.) und 7.5 % InCl₃ und lieferte ein Ester-substituiertes 1,2-Dizinkreagens **5m** (50 °C, 2 h) in 75 % Ausbeute^[20] in DMPU. Kreuzkupplung mit 4-Brombenzaldehyd (**6j**, 1.4 %, PEPPSI-iPr)^[27] führte zu dem hochfunktionalisierten Terphenyl **7m** in 69 % Ausbeute (Schema 4). Selbst ein Methylester (**4n**) konnte unter diesen Reaktionsbedingungen (50 °C, 2 h) umgesetzt werden, und das funktionalisierte dimetallierte Reagens lieferte nach Negishi-Kreuzkupplung^[34] mit Ethyl-3-brombenzoat (**6a**) den Triester **7n** in 61 % Ausbeute (Tabelle 2, Eintrag 1). Ketone und Aldehyde wurden unter diesen Bedingungen im Allgemeinen nicht toleriert. Jedoch wurde der geschützte Aldehyd **4o** mit Zn-Pulver in Gegenwart von 7.5 % InCl₃ umgesetzt und führte zum 1,2-Dizinkreagens in 60 % Ausbeute.^[20] Negishi-Kreuzkupplung^[34] und anschließende Entschützung lieferten den Aldehyd **7o** in 60 % Ausbeute (Tabelle 2, Eintrag 2). Sogar

Tabelle 2: InCl₃-katalysierte Zn-Insertion in Substrat **4** und anschließende Funktionalisierung zu Produkten **7**.

Nr.	Substrat	Zeit ^[a] Ausb. ^[b]	Elektrophil ^[c]	Produkt ^[d]
1	4n	2 h 70 %	6a	7n : 61 % ^[e]
2	4o	2 h 60 %	6k	7o : 60 % ^[e]
3	4p	2 h 57 %	6f	7p : 55 % ^[e]
4	4q	2 h 45 %	6l	7q : 69 % ^[e]
5	4r	2 h 59 %	6b	7r : 61 % ^[f]
6	4s	2 h 59 %	6m	7s : 72 % ^[g]

[a] Reaktionszeit für vollständigen Umsatz bei 50 °C. [b] GC-Ausbeute von iodolierten Proben. [c] Bis zu 200 % Elektrophil wurde eingesetzt. [d] Ausbeute der isolierten Produkte. [e] 1.4 % PEPPSI-iPr wurde eingesetzt. [f] 10 % CuCN-2 LiCl wurde zugegeben. [g] 5 % [Pd(PPh₃)₄] wurde eingesetzt.

Dimetallreagentien, die eine Cyano- oder zwei Estergruppen tragen, konnten einfach hergestellt werden und lieferten hochfunktionalisierte Terphenyle (**7p,q**) in 55–69% Ausbeute, nach entsprechenden Kreuzkupplungen (Tabelle 2, Einträge 3 und 4). Darüber hinaus konnten auch aromatische Dibromide durch Insertion von Zn in Gegenwart von 7.5% InCl₃ zu den entsprechenden Dimetallreagentien umgesetzt werden. Hier lieferten 1,2-Dibrombenzol (**4a**) oder das elektronenreiche 3,4-Dibromanisol (**4r**) dimetallierte Reagentien, die zu den entsprechenden 1,2-disubstituierten Aromaten **7r,s** in 61–72% Ausbeute umgesetzt wurden (Tabelle 2, Einträge 5 und 6).

Wir vermuten, dass die Bildung der dimetallierten Reagentien über ein intermediär gebildetes Arin verläuft, da bekanntlich weder Aluminium noch Zink in Kohlenstoff-Triflat-Bindungen inserieren. Diese Hypothese wird dadurch gestützt, dass 1,2-Dibromcyclopenten ausschließlich das monometallierte Reagens bildet (es erfolgt keine Eliminierung zum gespannten Cyclopentin). Wir gehen davon aus, dass das Triflat, wie üblich, als Abgangsgruppe fungiert^[35] und das dabei generierte Arin durch niedervalentes Zink oder Aluminium an der Metalloberfläche abgefangen wird, um das entsprechende 1,2-Dimetallreagens zu bilden. Bei allen Experimenten wurden Arin-abgeleitete Nebenprodukte beobachtet.

Zusammenfassend wurde gefunden, dass eine katalytische Menge InCl₃ die Insertion von Aluminium- oder Zinkpulver beschleunigt und die Herstellung von 1,2-dimetallierten Verbindungen unter milden Bedingungen ermöglicht. Diese 1,2-Dimetallreagentien reagieren in Cu- oder Pd-katalysierten Reaktionen zu *ortho*-difunktionalisierten Aromaten, die in der pharmazeutischen Forschung oder den Materialwissenschaften Anwendung finden könnten. Die Reaktivität solcher metallorganischen Verbindungen kann zur Synthese von Fluoren-Derivaten genutzt werden.

Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Synthese **8b**: LiCl (254 mg, 6 mmol), InCl₃ (33 mg, 0.15 mmol) und Al-Pulver (162 mg, 6 mmol) wurden in einen mit Argon gefüllten Schlenk-Kolben gegeben, gefolgt von THF (4 mL) und internem Standard. 3,4-Dibrom-*o*-xytol (**4c**, 417 mg, 2 mmol) wurde zugefügt und die Reaktionsmischung 12 h bei 50°C gerührt. Iodolyse zeigte eine Ausbeute von 51% an dimetalliertem Reagens. Nach Absetzen des Aluminiumpulvers wurde die Lösung in einen neuen Kolben überführt. [Pd(PPh₃)₄] (88 mg, 0.076 mmol) und 2-Iodbenzoylchlorid (**6i**, 850 mg, 3 mmol) wurden zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 20°C gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (Isohexan) wurde **8b** als gelber Feststoff (158 mg, 73%) erhalten.

Eingegangen am 2. Juli 2012

Online veröffentlicht am 5. September 2012

Stichwörter: 1,2-Dimetallierte Verbindungen · Aluminium · Kreuzkupplungen · Zink

[1] a) F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 990; K. Fujita, Y. Ohnuma, H. Yasuda, H. Tani, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, 201; b) *Handbook of*

Functionalized Organometallics (Hrsg.: P. Knochel), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; c) O. Baron, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3133; d) I. Marek, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2887; e) I. Marek, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9463; f) M. Sada, S. Komagawa, M. Uchiyama, M. Kobata, T. Mizuno, K. Utimoto, K. Oshima, S. Matsubara, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17452; g) H. Yoshino, N. Toda, M. Kobata, K. Ukai, K. Oshima, K. Utimoto, S. Matsubara, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 721; h) R. E. Mulvey, V. L. Blair, W. Clegg, A. R. Kennedy, J. Klett, L. Russo, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 588; i) V. L. Blair, L. M. Carrella, W. Clegg, B. Conway, R. W. Harrington, L. M. Hogg, J. Klett, R. E. Mulvey, E. Rentschler, L. Russo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6208; j) D. R. Armstrong, W. Clegg, P. Garcia-Alvarez, A. R. Kennedy, M. D. McCall, L. Russo, E. Hevia, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8333.

- [2] a) P. Knochel, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1039; b) C. E. Tucker, S. Achyutha Rao, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5446; c) J. J. Eisch, A. Piotrowski, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2043; d) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611; e) S. H. Pine, R. Zahler, P. A. Evans, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3270; f) S. H. Pine, G. S. Shen, H. Hoang, *Synthesis* **1991**, *165*; g) P. Knochel, N. Jeong, M. J. Rozema, M. C. P. Yeh, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6474; h) P. Knochel, S. Achyutha Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6146.
- [3] a) M. S. Sell, M. V. Hanson, R. D. Rieke, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 2379; b) L. Zhu, R. M. Wehmeyer, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1445; c) S. Achyutha Rao, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4591; d) F. M. Piller, P. Appukutan, A. Gavryushin, M. Helm, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 6802; e) J. Dabdoub, V. B. Dabdoub, A. C. M. Baroni, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9694; f) J. Y. Corey, K. A. Frankler, J. Braddock-Wilking, N. P. Rath, *Organometallics* **2010**, *29*, 5708; g) C. B. Rauhut, V. A. Vu, F. F. Fleming, P. Knochel, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1187.
- [4] D. Seebach, P. Knochel, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 261.
- [5] a) A. Maercker, U. Girreser, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 8019; b) A. Maercker, U. Girreser, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 718; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 667; c) A. Maercker, M. Kemmer, H. Wang, D.-H. Dong, M. Szwarc, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2136.
- [6] a) H. Yoshida, K. Okada, S. Kawashima, K. Tanino, J. Ohshita, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1763; b) J. J. Eisch, B. W. Kotowicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *761*.
- [7] J. J. Eisch, K. Mackenzie, H. Windisch, C. Krüger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *153*.
- [8] a) H. Yoshida, K. Tanino, J. Ohshita, A. Kunai, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5052; b) H. Yoshida, K. Tanino, J. Ohshita, A. Kunai, *Chem. Commun.* **2005**, *5678*; c) ein weiterer Zugang zu Dizinnreagentien: T. N. Mitechell, K. Böttcher, P. Bleckmann, B. Costisella, C. Schwittke, C. Nettelbeck, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *2413*.
- [9] H. Yoshida, J. Ikadai, M. Shudo, J. Ohshita, A. Kunai, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6638.
- [10] a) M. A. G. M. Tinga, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, E. Horn, H. Kooijman, W. J. J. Smeets, A. L. Smeets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2808; b) G. Wittig, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 245; c) F. A. Hart, F. G. Mann, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3939; d) S. A. Rao, M. Periasamy, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1583.
- [11] a) L. S. Chen, C. J. Chen, C. Tamborski, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 283; b) G. Wittig, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 731; c) *Grignard Reagents. New Developments* (Hrsg.: H. G. Richey, Jr.), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [12] M. Amano, A. Saiga, R. Ikegami, T. Ogata, K. Tagaki, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8667.

- [13] K. Takagi, Y. Shimoishi, K. Sakaki, *Chem. Lett.* **1994**, 2055.
[14] H. Fillon, C. Gosmini, J.-Y. Nédélec, J. Périchon, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 3843.
[15] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, Boca Raton, **2009**.
[16] a) K. Takai, Y. Ikawa, *Org. Lett.* **2002**, 4, 1727; b) K. Takai, T. Ueda, T. Hayashi, T. Moriwake, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7049.
[17] a) T. D. Blümke, Y.-H. Chen, Z. Peng, P. Knochel, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 313; b) T. D. Blümke, Z. Peng, P. Mayer, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8695; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8516; c) T. D. Blümke, K. Groll, K. Karaghiosoff, P. Knochel, *Org. Lett.* **2011**, 13, 6440; d) K. Uneyama, N. Kamaki, A. Moriya, S. Torii, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5396; e) H. Tanaka, T. Nakahara, H. Dhiman, S. Torii, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4161; f) H. Tanaka, K. Inoue, U. Pokorski, M. Taniguchi, S. Torii, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3023; g) S. Saito in *Science of Synthesis*, Vol. 7 (Hrsg.: H. Yamamoto), **2004**, S. 5.
[18] a) K. Takai, T. Kakiuchi, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2671; b) K. Takai, T. Ueda, N. Ikeda, T. Ishiyama, H. Matsushita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 347; c) X.-L. Zhang, Y. Han, W.-T. Tao, Y.-Z. Huang, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1995**, 189.
[19] Mit InBr_3 anstatt InCl_3 ist die Reaktion schneller (12 h, 50°C).
[20] Die Ausbeute wurde durch Iodolyse und anschließende GC-Analyse bestimmt.
[21] Die Al-Insertion führt üblicherweise zu einer Mischung von RAIX_2 und R_2AlIX , kombiniert zu $\text{R}_3\text{Al}_2\text{X}_3$ (abgekürzt $\text{RAI}_{2/3}\text{X}$).
[22] a) J. E. Fleckenstein, K. Koszinowski, *Organometallics* **2011**, 30, 5018; b) A. Putau, K. Koszinowski, *Organometallics* **2011**, 30, 4771; c) K. Koszinowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6032; d) K. Koszinowski, P. Böhner, *Organometallics* **2009**, 28, 771.
[23] ESI-MS detektiert nur geladene Verbindungen.
[24] Das m/z -Verhältnis ist für das häufigste Isotopolog angegeben.
[25] Siehe Hintergrundinformationen.
[26] Die Experimente geben keinen Aufschluss darüber, an welches der beiden Aluminiumzentren das Bromid gebunden ist. Wahrscheinlich liegt eine Mischung vor.
[27] a) M. G. Organ, S. Calimsiz, M. Sayah, K. H. Hoi, A. J. Lough, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2419; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2383; b) C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4743; c) J. Nasielski, N. Hadei, G. Achonduh, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, A. Lough, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 10844.
[28] Die sequentielle Kupplung mit zwei verschiedenen Elektrophilen ergab keine zufriedenstellenden Ergebnisse.
[29] P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2390.
[30] a) J. Villiéras, M. Rambaud, *Synthesis* **1982**, 924; b) J. Villiéras, M. Rambaud, *Org. Synth.* **1988**, 66, 220.
[31] a) J. Srogl, G. D. Allred, L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12376; b) H. Prokopcová, C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2276.
[32] D. E. Frantz, D. G. Weaver, J. P. Carey, M. H. Kress, U. H. Dolling, *Org. Lett.* **2002**, 4, 4717–4718.
[33] Ohne InCl_3 inseriert Zink nur in aromatische Iodtriflate; siehe Lit. [11].
[34] E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 340.
[35] a) T. Matsumoto, T. Sohma, H. Yamaguchi, S. Kurata, K. Suzuki, *Synlett* **1995**, 263; b) T. Hamura, Y. Ibusuki, K. Sato, T. Matsumoto, Y. Osamura, K. Suzuki, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3551.