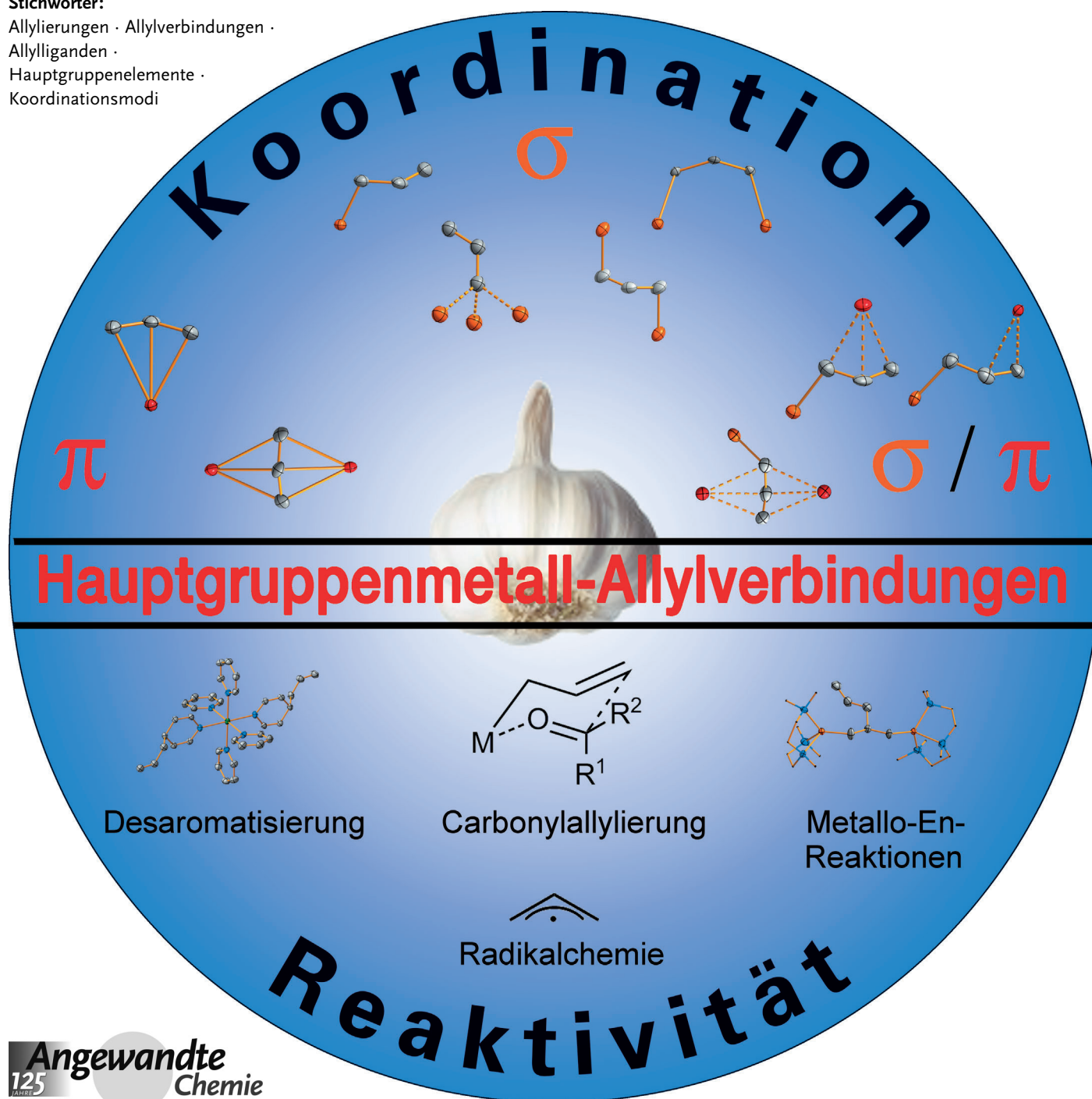


Strukturell definierte Allylverbindungen der Hauptgruppenmetalle: Koordination und Reaktivität

Crispin Lichtenberg und Jun Okuda*

Stichwörter:

Allylierungen · Allylverbindungen ·
Allylliganden ·
Hauptgruppenelemente ·
Koordinationsmodi



Metallorganische Allylverbindungen sind von Bedeutung als Allylierungsreagentien in der organischen Synthese, als Polymerisationskatalysatoren und als flüchtige Metallvorstufen in den Materialwissenschaften. Während die Allylchemie der Lanthanoide und synthese-relevanter Übergangsmetalle wie Palladium gut etabliert ist, bestand für die Allylchemie der Hauptgruppenmetalle Nachholbedarf. Jüngste Erkenntnisse über die Allylkomplexe der Gruppen 1, 2 und 12–16 zeichnen nun ein vollständigeres Bild. Dies beruht auf dem grundlegenden Verständnis der Metall-Allyl-Bindungswechselwirkungen im Festkörper und in Lösung. Außerdem wurden Reaktivitätstrends rational erklärt und neue, allylspezifische Reaktivitätsmuster aufgedeckt. Schlüsselerkenntnisse umfassen 1) die Nutzung unterschiedlicher Metall-Allyl-Wechselwirkungen (stark ionisch bis vorwiegend kovalent), 2) das Nutzen synergetischer Effekte in Heterodimetallverbindungen und 3) die Regulierung der Lewis-Acidität durch Variation der Ladung von Allylkomplexen.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	5337
2. Synthese von Allylmetallverbindungen	5338
3. Struktur von Allylmetallverbindungen	5338
4. Trends im Periodensystem der Elemente	5342
5. Allylspezifische Reaktivitäten	5347
6. Zusammenfassung und Ausblick	5350

1. Einleitung

1844 führte die Wasserdampfdestillation eines Zentners Knoblauch (ca. 56 kg) in 0,2 % Ausbeute (m/m) zur Isolierung der ersten Allylverbindung, die später als Bis(allyl)disulfid identifiziert wurde.^[1] Abgeleitet von der lateinischen Bezeichnung für Knoblauch (*allium sativum*) ist der Begriff „Allyl“ seitdem für die ungesättigte C₃H₅-Gruppe in der chemischen Terminologie etabliert. Allylmetallkomplexe haben sich in den Bereichen der organischen, der metallorganischen und der Koordinationschemie als eine prominente Gruppe von Verbindungen erwiesen. Die Synthese von [Ni(C₃H₅)₂] durch Wilke et al. gab den Anstoß zu frühen Arbeiten an Allylverbindungen der Übergangsmetalle, die hinsichtlich der σ-/π-Koordination des Allylliganden untersucht wurden.^[2] In der Folge wurden auch Allylverbindungen von Hauptgruppenmetallen studiert, vor allem jene von Gruppe-1- und Gruppe-2-Elementen,^[3] von Bor,^[4,5] von Silicium^[5,6] und von Zinn.^[5,7] Allylverbindungen der Gruppe-3-Elemente und der Lanthanoide wurden später detailliert untersucht.^[8]

Insgesamt wurde ein reichhaltiges Arsenal metallorganischer Allyltransferreagentien und Katalysatoren entwickelt, das ein breites Anwendungsspektrum abdeckt.^[9] Metallorganische Allylverbindungen wurden unter anderem als wichtige Intermediate bei Umlagerungsreaktionen^[10] sowie katalysierten Oligo-^[11] und Polymerisationen^[12] erkannt. Sie wurden auch als Initiatoren bei der Polymerisation von Olefinen und cyclischen Estern eingesetzt.^[8a,12a,b,13] Außerdem haben katalysierte und nichtkatalysierte Allyltransferreaktionen einen hohen Stellenwert in der organischen Synthese, z. B. bei chemo- und regioselektiven Reaktionen,^[14] bei diastereo- und enantioselektiven Reaktionen^[15] inklusive der Umpolung des Allylliganden,^[15g,16] bei (Ent-)Schützungen diverser funktioneller Gruppen^[17] sowie bei Tandem-,^[18] Kaskaden-^[19] und Mehrkomponentenreaktionen.^[20]

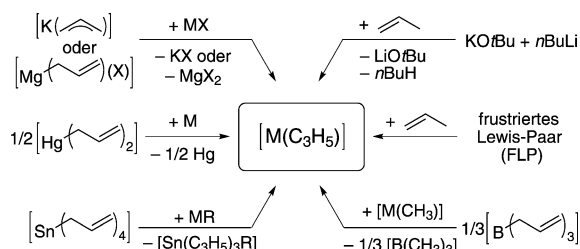
Bei vielen der erwähnten Transformationen finden Allylverbindungen von Hauptgruppenmetallen häufige Verwendung. Oft werden beachtliche Unterschiede in der Chemo-, Regio- und Stereoselektivität in Abhängigkeit vom Metallzentrum beobachtet, sie werden jedoch nicht immer verstanden. Versuche, die Reaktivitätsmuster solcher Reaktionen zu verstehen, werden oft durch die In-situ-Generierung der Allylverbindungen erschwert. Dies bringt mögliche Salzverunreinigungen mit sich, welche die Reaktivität metallorganischer Spezies drastisch beeinflussen können.^[21] Grundlegende Untersuchungen der M-Allyl-Wechselwirkungen (M = Metall) an isolierten Verbindungen sollten dazu beitragen, diesem Mangel an Verständnis Abhilfe zu schaffen. Einige Hauptgruppenmetall-Allylverbindungen, die seit langem als In-situ-Reagentien eingesetzt werden, wurden erst kürzlich isoliert und charakterisiert. Andere wurden erneuten Untersuchungen unterzogen, wodurch sich unsere Auffassung von M-Allyl-Wechselwirkungen in Lehrbuchbeispielen wie Bis(allyl)zink verändert hat. Zudem wurden kürzlich Allylspezies der Hauptgruppenmetalle isoliert, die zuvor kaum Beachtung in der organischen und metallorganischen Chemie gefunden hatten (z. B. jene der schweren Elemente der Gruppe 2), wodurch das Spektrum der Allyltransferreagentien erweitert wurde. Auf Grundlage dieser Untersuchungen wurden neue M-Allyl-Bindungsmodi gefunden. Des Weiteren wurde über neue allylspezifische Reaktivitäten berichtet, z. B. in Metallo-En-Reaktionen, Desaromatisierungen und oxidativ induzierten Kupplungen. Zusätzlich zum konventionellen Ansatz, der Untersuchung neutraler Verbindungen, wurden vermehrt auch geladene Spezies studiert. Zu den letztgenannten zählen wohldefinierte und stark Lewis-acide kationische Verbindungen sowie Heterodimetallverbindungen,

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

deren Eigenschaften hinsichtlich synergetischer Effekte genutzt werden können. Dieser Aufsatz deckt jüngste Fortschritte in der Allylchemie von Hauptgruppenmetallen und Elementen der Gruppe 12 ab. Er ist mit wenigen Ausnahmen, bei denen wichtige Erkenntnisse bisher nur anhand von Derivaten gewonnen wurden, auf homoleptische Verbindungen des Liganden $[C_3H_5]^-$ und deren Lösungsmitteladdukte beschränkt.^[22] Die Bindungssituation dieser Substanzen im Festkörper und in Lösung wird beschrieben. Trends im Periodensystem werden diskutiert, da einige Wissenslücken kürzlich geschlossen wurden, was nun ein umfassenderes Verständnis ermöglicht. Allylspezifische Reaktivitäten werden ebenfalls dargestellt.

2. Synthese von Allylmetallverbindungen

Die wichtigste Reaktion zur Synthese von Allylverbindungen der Hauptgruppenmetalle ist die Salzeliminierung



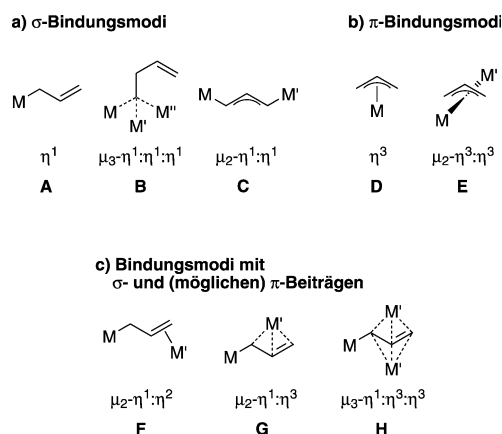
Schema 1. Methoden zur Synthese homoleptischer Allylmetallverbindungen. Der Einfachheit halber ist eine Zielverbindung mit einwertigem Metallzentrum gezeigt; X = Halogenid.

(Schema 1). (Allyl-)Magnesiumhalogenide und Allylkalium sind dabei die meistgenutzten Allyltransferreagentien. Die Grignard-Verbindungen bieten den Vorteil der einfachen Zugänglichkeit, während die Herstellung von Allylkalium einen höheren Synthesaufwand erfordert. Wegen des stark ionischen Charakters zeigt die Kaliumverbindung eine höhere Tendenz zum Allylgruppentransfer, und die resultierenden Kaliumhalogenide lassen sich einfacher abtrennen. Der Metall/Metall-Austausch und die Transmetallierung sind weitere generelle Routen zur Synthese von Allylkomplexen,

werden aber wegen der Toxizität der einzusetzenden Reagentien Tetrakis(allyl)zinn bzw. Bis(allyl)quecksilber weniger genutzt. Sofern der homoleptische Methylkomplex eines Elementes leicht zugänglich ist, kann die entsprechende Allylverbindung unter Umständen durch Transmetallierung mit Tris(allyl)bor erhalten werden. Andere Methoden wie die Direktsynthese oder die Metallierung von Propen sind auf spezielle Beispiele beschränkt. Über die erste Synthese einer Allylverbindung mithilfe eines frustrierten Lewis-Paares (FLP) wurde kürzlich berichtet (siehe Abschnitt 4.4).^[24]

3. Struktur von Allylmetallverbindungen

Das Verständnis der Wechselwirkungen von delokalisierten π -Elektronensystemen mit Metallzentren im gesamten Bereich von ionischen bis hin zu kovalenten Bindungen ist von grundlegendem Interesse in der metallorganischen Chemie. Die Allylgruppe ist das einfachste delokalisierte π -Elektronensystem und damit ein idealer Modellligand für solche Studien. In den vergangenen Jahren wurde eine reichhaltige Koordinationschemie des Allylliganden offenbart (Schema 2), was beachtlich ist, wenn man bedenkt, dass



Schema 2. Strukturell belegte Bindungsmodi des Allylliganden; für C können ein *cis*- und ein *trans*-Isomer realisiert werden.

dieser Ligand aus nur drei Nicht-Wasserstoffatomen besteht. Der Bindungsmodus des Allylliganden wird in erster Linie



Crispin Lichtenberg studierte Chemie an den Universitäten von Marburg und Cambridge. 2009 erhielt er sein Diplom an der Philipps-Universität Marburg unter der Anleitung von Prof. J. Sundermeyer. Als Kekulé-Stipendiat (FCI) arbeitete er von 2010 bis 2013 an seiner Dissertation an der RWTH Aachen unter Anleitung von Prof. J. Okuda. Sein Forschungsinteresse gilt der Koordinationschemie, Reaktivität und katalytischen Anwendung von Allylverbindungen der Hauptgruppenmetalle.



Jun Okuda promovierte 1984 an der RWTH Aachen bei Prof. G. E. Herberich und war Postdoktorand am MIT bei Prof. R. R. Schrock. Nach seiner Habilitation an der TU München hatte er wissenschaftliche Positionen an der State University of New York in Albany, der Universität Marburg und der Universität Mainz inne, bevor er 2003 einen Ruf an den Lehrstuhl für Metallorganische Chemie an der RWTH Aachen annahm. Sein Forschungsinteresse umfasst Ligandendesign für reaktive metallorganische Verbindungen, mechanistische Studien in der homogenen Katalyse und Polymerisationskatalyse.

durch die Grenzorbitale des Metallzentrums bestimmt. Diese werden durch Faktoren wie die Gegenwart und Donorstärke von Neutralliganden und die Ladung des Komplexes beeinflusst. Die Art des Gegenions (sofern vorhanden) kann auch relevant sein. Die Aufklärung der Koordinationschemie einer Verbindung kann auch zum Verständnis ihrer Reaktivität beitragen. Dies wurde im Fall von Allylpalladiumverbindungen erreicht, in denen η^1 -Allylliganden als Nukleophile und η^3 -Allylliganden als Elektrophile reagieren.^[16]

3.1. Struktur im Festkörper

Zur Untersuchung des Bindungsmodus von Allylliganden im Festkörper sind IR-, Raman- und Festkörper-CP-MAS-¹³C-NMR-Spektroskopie eingesetzt worden.^[66,68] Diese analytischen Techniken ermöglichen eine Unterscheidung von Bindungsmodi mit lokalisierten und delokalisierten π -Elektronensystemen. Es können jedoch nur begrenzt Rückschlüsse auf die Art der M-Allyl-Bindung gezogen werden, da Allylliganden mit delokalisierten π -Elektronen eine σ -artige M-C^{Allyl}-Bindung eingehen können (Schema 2; Typ **C**) und Allylliganden mit lokalisierten π -Elektronen an π -artigen M-C^{Allyl}-Bindungen beteiligt sein können (Schema 2; Typ **F–H**). Einkristallstrukturanalysen sind bislang für eine präzise Unterscheidung der acht Bindungsmodi des Allylliganden notwendig, die für Verbindungen von Hauptgruppenmetallen strukturell belegt sind. Rechnungen können zusätzliche, wertvolle Informationen liefern (siehe z. B. Abschnitt 3.1.3).

3.1.1. σ -Bindungsmodi

Drei Bindungsmodi sind literaturbekannt, bei denen ein Allyligand ausschließlich σ -Bindungswechselwirkungen mit dem oder den Zentralatom(en) zeigt. Der archetypische σ -Bindungsmodus ist die η^1 -Koordination (Schema 2; **A**) mit lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen im Allylliganden. In einem eng verwandten Koordinationsmodus verbrückt ein C-Atom eines Allylliganden mit lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen drei Metallzentren (μ_3 - η^1 : η^1 : η^1 ; **B**).^[55b] Eine analoge Verbrückung zweier Metallzentren durch einen Allylliganden im Festkörper ist dagegen noch nicht beschrieben. Stattdessen wird die Verbrückung von zwei Metallzentren durch einen Allylliganden realisiert, indem beide terminalen C-Atome mit jeweils einem Metallzentrum wechselwirken (μ_2 - η^1 : η^1 ; **C**).^[40,55a,60,65] Dabei liegen die π -Elektronen im Allylliganden meist delokalisiert vor.^[25] Ohne Einkristallstrukturanalyse ist dieser Koordinationsmodus daher nicht von anderen, wie etwa der μ_2 - η^3 : η^3 -Koordination, zu unterscheiden (**E**; siehe Abschnitt 3.1.2).^[26] Der Bindungsmodus des Typs **C** kann als *cis*-Isomer realisiert werden, in dem sich die Metallatome auf derselben Seite der durch die drei C-Atome des Allylliganden definierten Ebene befinden, oder als *trans*-Isomer, in dem sich die Metallatome auf unterschiedlichen Seiten dieser Ebene befinden.^[65] Verbindungen, in denen **C** realisiert ist, treten als cyclische Oligomere sowie ein- oder dreidimensionale Koordinationspolymere im Festkörper auf.^[55a,60,65]

3.1.2. π -Bindungsmodi

Die η^3 -Koordination (**D**) ist der archetypische Bindungsmodus, der nur π -artige M-C^{Allyl}-Wechselwirkungen zeigt.^[40,57a] Ebenso liegen im verbrückenden μ_2 - η^3 : η^3 -Kordinationsmodus (**E**) nur M-C^{Allyl}-Bindungen mit π -Charakter vor. **E** führt zu cyclischen Oligomeren^[42] sowie ein-^[43] oder zweidimensionalen^[61] Koordinationspolymeren im Festkörper. Für beide Bindungsmodi, **D** und **E**, werden delokalisierte π -Elektronen im Allylliganden beobachtet. Es können unterschiedliche Ausmaße an Delokalisation realisiert werden, was in unterschiedlich stark ausgeprägter Asymmetrie der M-Allyl-Bindung zum Ausdruck kommt (z. B. Unterschiede in M-C^{terminal}- und C^{Allyl}-C^{Allyl}-Bindungslängen).

3.1.3. Bindungsmodi mit σ - und (möglichen) π -Beiträgen

Die μ_2 - η^1 : η^2 -Koordination des Allylliganden (**F**) umfasst eine σ -Wechselwirkung der Allylgruppe mit dem ersten Metallatom M. Wechselwirkungen des Allylliganden mit dem zweiten Metallatom M' kommen durch Donierung von Elektronendichte der C=C-Bindung in leere, M'-zentrierte Orbitale zustande. Nur wenn eine signifikante Rückbindung vorliegt (Donierung von Elektronendichte M'-zentrierter Orbitale in das π^* -Orbital der C=C-Bindung), kann diese M'-Allyl-Bindung als π -Wechselwirkung klassifiziert werden. Dies ist jedoch für Allylkomplexe der Hauptgruppenmetalle noch nicht berichtet worden.^[27] Die C-C-Bindungen des Allylliganden im Koordinationsmodus **F** sind generell lokalisiert. Eine leichte Elongation der koordinierenden C=C-Bindung wurde für M=M'=Zn durch Ab-initio-Rechnungen vorhergesagt, fand jedoch keine experimentelle Bestätigung bei einem Komplex mit M=Ga, M'=K.^[65,76] In einem Fall wurde ein verzerrter Koordinationsmodus des Typs **F** beobachtet und hinsichtlich einer möglichen intermediären μ_2 - η^1 : η^1 -Koordination (**C**) diskutiert.^[66] Während für den Koordinationsmodus **F** also ein π -Beitrag zusätzlich zu den M-Allyl- σ -Wechselwirkungen möglich ist, sind π -Wechselwirkungen im Fall der kürzlich beschriebenen Bindungsmodi **G** (μ_2 - η^1 : η^3) und **H** (μ_3 - η^1 : η^3 : η^3) sicher.^[51,56] Lokalisierte Einfach- und Doppelbindungen im Allylliganden wurden bei den wenigen Beispielen für die Koordinationsmodi **G** und **H** beobachtet. Dies und die Tatsache, dass Einkristallstrukturanalyse bislang die einzige experimentelle analytische Methode zur Identifizierung von **G** und **H** ist, erschweren die Unterscheidung vom Koordinationsmodus des Typs **F**.^[28] Zusätzliche DFT-Rechnungen haben sich als hilfreich für eine zuverlässige Unterscheidung erwiesen.^[51] Allylverbindungen, die Bindungsmodi der Typen **G** und **H** zeigen, bilden Koordinationsoligomere^[56] und -polymere^[51] im Festkörper.

3.2. Struktur in Lösung

Während zahlreiche Koordinationsmodi für Allylliganden im Festkörper bekannt sind, wurden deutlich weniger für Allylkomplexe in Lösung beschrieben. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass viele Wechselwirkungen des Allylliganden mit mehr als einem Metallatom in Lösung labil

sind.^[29] Wenn diese realisiert werden, ist eine experimentelle Klassifizierung aufgrund dynamischer Phänomene und/oder schneller Ligandaustauschreaktionen oft problematisch (siehe Abschnitt 3.3). DFT-Rechnungen sind genutzt worden, um experimentelle Beschränkungen zu umgehen.^[37e] Für die experimentelle Charakterisierung von M-Allyl-Wechselwirkungen von Hauptgruppenkomplexen in Lösung werden vor allem IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie genutzt.^[30] Die beiden erstgenannten Methoden ermöglichen eine Unterscheidung von Allylliganden mit lokalisierten und delokalisierten π -Elektronen wie in Abschnitt 3.1 beschrieben. Die Bande für die asymmetrische Streckschwingung des Allylliganden wird gewöhnlich als spektroskopische Sonde genutzt (lokalisierte π -Elektronen: $\tilde{\nu}$ = 1590–1660 cm^{-1} ; delokalisierte π -Elektronen: $\tilde{\nu}$ = 1450–1580 cm^{-1}).^[68] Detailliertere Informationen können durch NMR-Spektroskopie erhalten werden (siehe auch Abschnitt 3.3). Mit ^1H -NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur können drei Szenarien unterschieden werden:

- 1) Der Allylligand kann einen η^1 -Bindungsmodus mit lokalisierten Einfach- und Doppelbindungen aufweisen, was zu einem A_2MNX -Kopplungsmuster führt (Abbildung 1 a). Die chemische Verschiebung der aliphatischen

Methylengruppe korreliert nicht direkt mit der Elektro-negativität des Metallzentrums und wurde hinsichtlich der diamagnetischen Anisotropie der M-C- und C=C-Bindungen diskutiert.^[93] Die chemischen Verschiebungen des Methinprotons und der olefinischen Methylprotonen werden in geringerem Ausmaß von der Natur des Zentralatoms beeinflusst.

- 2) Die zweite Bindungssituation, die in Lösung detektiert werden kann, ist die η^3 -Koordination. In diesem Fall ist die Rotation um die C-C-Bindungen eingeschränkt, was ein $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$ -Kopplungsmuster bedingt (Abbildung 1 b).
- 3) Die dritte Bindungssituation bezieht sich auf Allylliganden, die fluktuierendes Verhalten zeigen; d.h., die vier Methylprotonen tauschen formal ihre Positionen aus (Diskussion der Mechanismen siehe Abschnitt 3.3). Fluktuierende Prozesse sind sowohl für Verbindungen beschrieben, deren Allylliganden im Grundzustand η^1 -gebunden vorliegen, als auch für solche mit einer η^3 -Koordinationsart als Grundzustand.^[31,57a,68] Wenn diese Austauschphänomene auf der NMR-Zeitskala schnell sind, wird eine Äquivalenz aller Methylprotonen mit dem resultierenden A_4X -Kopplungsmuster beobachtet (Abbildung 1 c). Wenn sie auf einer Zeitskala ablaufen, die in etwa der entsprechenden Auflösung des NMR-Experiments gleichkommt, spiegeln die Spektren Intermediate des Grundzustands (η^1 -Bindung: A_2MNX ; oder η^3 -Bindung: $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$) und des fluktuierenden Verhaltens (A_4X) wider. Im Falle von im Grundzustand η^1 -gebundenen Allylliganden kann dies zu einem äußerst breiten Signal für alle Methylprotonen führen, während das Signal für das Methinproton scharf bleibt (Abbildung 1 d).^[76,85]

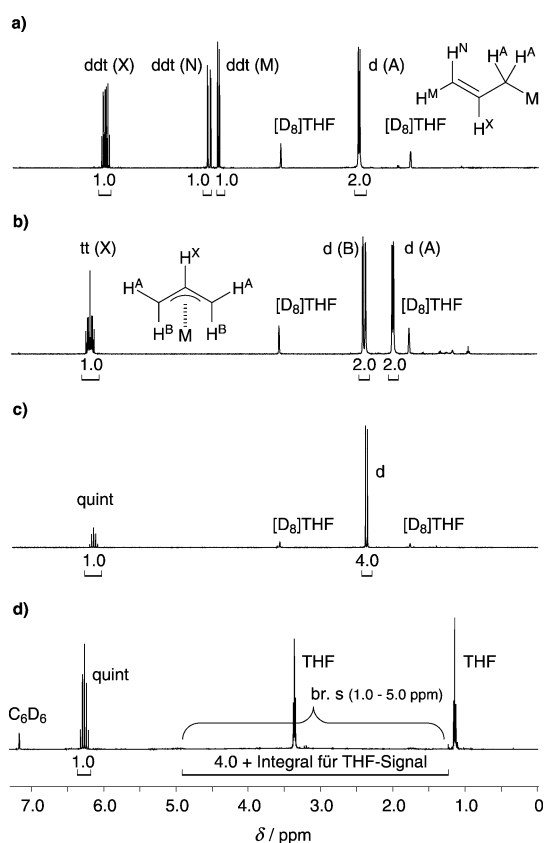


Abbildung 1. ^1H -NMR-Spektren bei Raumtemperatur: Kopplungsmuster von Verbindungen mit a) η^1 -gebundenen Allylliganden (A_2MNX ; Bsp.: $[\text{Bi}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]^{[109]}$); b) η^3 -gebundenen Allylliganden ($\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$; Bsp.: $[\text{K}(\text{C}_3\text{H}_5)]^{[37d]}$); c) fluktuierenden Allylliganden (A_4X ; Bsp.: $[\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]^{[53]}$); d) Allylliganden mit zwischen (a) und (c) intermediärem Koordinationsverhalten (Bsp.: $[\text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_5)_3(\text{thf})]^{[76]}$). Integrale sind auf Werte für einen Allylliganden eingestellt.

Die Identifizierung des Grundzustands der Allylkoordination für Verbindungen mit fluktuierendem Verhalten erfolgt gewöhnlich mithilfe von Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie. Wenn die Austauschrate bei tiefen Temperaturen noch zu hoch ist, um eine Identifizierung des Koordinationsmodus im Grundzustand zu ermöglichen, oder wenn diese Information bei höheren Temperaturen gewonnen werden soll, kann Saunders' Isotopenstörtechnik angewendet werden.^[37a-c] Dazu muss die zu untersuchende Verbindung an einem Allylterminus monodeutert sein. Dies macht die beiden Methylenkohlenstoffatome per ^{13}C -NMR-Spektroskopie unterscheidbar (ein Singulett, ein 1:1:1-Triplett). Die Deuterierung bewirkt zudem einen so genannten statischen Isotopeneffekt, $\Delta\delta_{\text{stat}}$, der eine leichte Hochfeldverschiebung (ca. δ = 0.4 ppm) des Signals für das C-Atom der deuterierten Methylengruppe hervorruft. Dies sind die einzigen relevanten Veränderungen des ^{13}C -NMR-Spektrums der deuterierten im Vergleich zur undeuterierten Verbindung, wenn der Grundzustand der Allylkoordination η^3 ist (Abbildung 2 a). Es kommt jedoch ein weiterer Effekt zum Tragen, wenn der Grundzustand der Allylkoordination η^1 ist: Das in Abbildung 2 b gezeigte Gleichgewicht liegt wegen der verglichen mit der C-H-Bindung geringeren Nullpunktschwingungsenergie der C-D-Bindung auf der linken Seite (CHD-Gruppe bevorzugt als olefinische Methyleneinheit). Dies verursacht eine Tieffeldverschiebung des ^{13}C -NMR-Signals für die CHD-Gruppe (und eine Hochfeldverschiebung des Signals für die

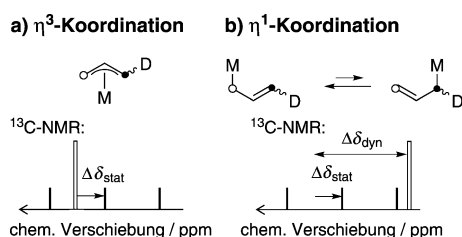
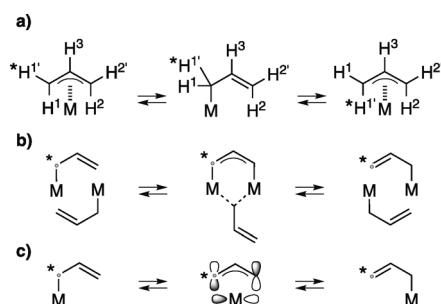


Abbildung 2. Saunders' Isotopenstörtechnik zur Bestimmung des Koordinationsmodus fluktuierender Allylliganden im Grundzustand; Szenarien für a) η^3 -Koordination und b) η^1 -Koordination mit schematischer Darstellung der Methylenregion der ^{13}C -NMR-Spektren (Signale für CH_2 - und CHD -Gruppen sind mit weißer bzw. schwarzer Füllung gezeigt).

CH_2 -Gruppe). Dieser dynamische Isotopeneffekt, $\Delta\delta_{\text{dyn}}$, überkompensiert den statischen Isotopeneffekt. Somit ist eine Unterscheidung zwischen dem η^1 - und dem η^3 -Bindungsmodus als Grundzustand der Allylkoordination in fluktuierenden Systemen möglich. Für η^3 -Bindungsmodi sind sowohl Fälle mit perfekt symmetrischer als auch solche mit asymmetrischer π -Koordination diskutiert worden.^[37a-c,e]

3.3. Dynamik und Mechanismen des Allylaustauschs

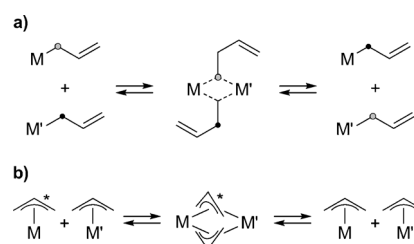
Der erste Vorschlag zur mechanistischen Erklärung des fluktuierenden Verhaltens von Allylliganden wurde vor mehr als fünfzig Jahren gemacht und gründet auf NMR-Spektren von Allylpalladiumchlorid-Verbindungen.^[32] Er umfasst intramolekulare π - σ - π - (oder σ - π - σ -) Umlagerungen und ist daher nur für Verbindungen plausibel, die π -artige M-Allyl-Wechselwirkungen eingehen können (Schema 3a).^[33] Die freie Rotation um die C-C-Einfachbindung in der σ -Form ist das Schlüsselmerkmal für diesen Mechanismus. Die Isolierung sowohl von η^1 - als auch von η^3 -Allylverbindungen der (Erd-)Alkalimetalle Li,^[40,41] Mg^[51,56] und Ca^[57a,59,60] macht diesen Mechanismus für diese Komplexe plausibel. Ein zweiter Mechanismus wurde diskutiert, da einige Hauptgruppenelemente keine π -Wechselwirkungen mit Allylliganden einzugehen scheinen (Schema 3b).^[65,68] Folglich umfasst dieser bimolekulare Mechanismus nur σ -artige M-Allyl-



Schema 3. Mechanismen zur Erklärung des fluktuierenden Verhaltens von Allylliganden („strukturverändernder“ Allylaustausch); a) unimolekularer Mechanismus unter Beteiligung von M-Allyl- π -Wechselwirkungen; b) bimolekularer Mechanismus mit ausschließlich σ -artigen M-Allyl-Wechselwirkungen; c) [1,3]-sigmatrope Umlagerung (relevant für Halbmetalle).

Wechselwirkungen, und ein Übergangszustand mit einem μ_2 - η^1 : η^1 -Koordinationsmodus wurde vorgeschlagen (siehe Schema 2, C). Für die experimentelle Unterscheidung dieser beiden Mechanismen ist die Bestimmung der Molekularität der Allylaustauschreaktion notwendig.^[68] Die Aktivierungsparameter solcher Reaktionen sind mit VT-NMR-Spektroskopie (VT = variable Temperatur) in Kombination mit Linienformanalysen bestimmt worden. Kleine Werte für die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger zeigen einen geordneten Übergangszustand an, wurden jedoch kontrovers hinsichtlich der Molekularität des Allylaustauschs interpretiert.^[80–82,109] Ein dritter Mechanismus im Zusammenhang mit dem fluktuierenden Verhalten von Allylliganden ist die thermisch induzierte suprafaciale [1,3]-sigmatrope Umlagerung (Schema 3c). Diese kann für Halbmetalle relevant sein und geht mit einer Inversion des Stereozentrums an M einher (wenn zutreffend). Dies wurde im Detail nur für Allylsiliciumverbindungen untersucht (siehe Abschnitt 4.5).^[97,98]

Die oben beschriebenen Prozesse können als „strukturverändernd“ bezeichnet werden, da sie mit der Veränderung der chemischen Umgebung von zwei oder vier Methylenprotonen einhergehen. Aufgrund dieser Eigenschaft können diese Prozesse mithilfe von analytischen Techniken wie der NMR-Spektroskopie beobachtet werden. Ferner sind auch „strukturerhaltende“ Allylaustauschprozesse möglich; dabei kommt es zum Austausch von Allylliganden, ohne dass die chemische Umgebung der Protonen verändert wird. Dies bedeutet, dass solche Austauschprozesse nicht NMR-spektroskopisch detektiert werden können. Zwei grundlegend verschiedene Mechanismen sind für den „strukturerhaltenden“ Allylaustausch möglich: Dieser Prozess kann zum einen über einen Übergangszustand mit Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen (oder verwandten Bindungssituationen) mit M-Allyl- σ -Wechselwirkungen verlaufen (Schema 4a).^[34]



Schema 4. Plausible σ -artige (a)^[34] und π -artige Mechanismen (b)^[35] für „strukturerhaltenden“ Allylaustausch.

Zum anderen können Allylliganden auch über einen Übergangszustand mit verbrückender μ_2 - η^3 : η^3 -Koordination ausgetauscht werden (Schema 4b).^[35] Dies bringt einen Austausch der mit dem Metallzentrum wechselwirkenden Seite des Allylliganden mit sich: Vor dem Austausch koordiniert der Allylligand mit der einen Seite an ein Metallatom, nach dem Austausch mit der anderen. Über diese „strukturerhaltenden“ Austauschmechanismen für Allylverbindungen ist noch nicht berichtet worden. Belege für ihre Realisierbarkeit können jedoch aus Festkörperstrukturen eines kleinen Clusters mit Allylliganden in verbrückendem μ_3 - η^1 : η^1 : η^1 -Koordi-

nationsmodus^[55b] und eines cyclischen Tetramers mit $\mu_2\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3$ -Allylliganden^[42] abgeleitet werden.

4. Trends im Periodensystem der Elemente

Zur Generalisierung von Trends im Periodensystem der Elemente (PSE) bezüglich Allylmetallverbindungen ist es hilfreich, zwischen π - und σ -gebundenen Allylliganden zu unterscheiden (Abbildung 3). Auf der einen Seite zeigen be-

1	2		13	14	15	16
Li σ, π	Be		B σ	C	N	O
Na π	Mg σ, π	12	Al σ	Si σ	P	S
K π	Ca σ, π	Zn σ	Ga σ	Ge σ	As σ	Se
Rb π	Sr π	Cd σ	In σ	Sn σ	Sb σ	Te
Cs π	Ba σ	Hg σ	Tl σ	Pb σ	Bi σ	Po

■ vollständig charakterisiert
 ■ charakterisiert
 ■ nicht charakterisiert
 σ, π Art der beobachteten Wechselwirkungen
 □ Heterodimetallkomplexe und/oder kationische Spezies sind charakterisiert

Abbildung 3. Ausschnitt aus dem PSE mit (Halb-)Metallen, die in diesem Übersichtsartikel behandelt werden. Die Abbildung bezieht sich auf homoleptische Allylkomplexe und deren Lösungsmitteladdukte.

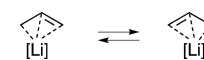
kannte Verbindungen der Alkali- sowie der schweren Erdalkalimetalle zumeist π -gebundene $(\text{C}_3\text{H}_5)^-$ -Gruppen. Diese Tendenz nimmt mit zunehmendem ionischem Charakter der M-C-Wechselwirkungen zu, d. h., sie nimmt für die Gruppen 1 und 2 des PSE von oben nach unten und von rechts nach links zu. Entsprechend folgen die Allylaustauschraten im Sinne einer π - σ - π -Umlagerung (Schema 3a) dem entgegengesetzten Trend. Auf der anderen Seite zeigen Verbindungen der (Halb-)Metalle der Gruppen 12–16 M-Allyl- σ -Wechselwirkungen, was mit dem kovalenteren Charakter der M-C-Bindung zu begründen ist. In diesen Fällen nehmen die Allylaustauschraten in der Regel von oben nach unten im PSE zu, was mit den in gleicher Richtung abnehmenden M-C-Bindungsstärken korreliert.^[36]

Kürzlich wurden bemerkenswerte Fortschritte bei der Herstellung und Charakterisierung von homoleptischen Allylkomplexen und ihren Lösungsmitteladdukten gemacht. Noch nicht isolierte Verbindungen weisen Probleme hinsichtlich ihrer Löslichkeit (Ba), Stabilität (Pb), Toxizität (Be, Tl, Pb) oder Kombinationen derselben auf.

4.1. Gruppe 1 (Li–Cs)

Die Untersuchung der Alkalimetall-Allylverbindungen repräsentiert eine detaillierte Fallstudie der Allylbindung in Lösung.^[37] Saunders' Isotopenstörtechnik hat in Kombination

mit VT-NMR-Experimenten, kryoskopischen Messungen und DFT-Rechnungen gezeigt, dass Allyllithium in THF-Lösung als Dimer mit asymmetrischer η^3 -Koordination und partiell lokalisierten C-C-Bindungen vorliegt (Schema 5).^[37] Diese Bindungssituation ist einzigartig für Al-



Schema 5. Asymmetrische η^3 -Koordination in $[\{\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{thf})_2\}_2]$ in THF-Lösung.

lylverbindungen von Lithium. Die höheren Homologen der Alkalimetalle zeigen eine symmetrische η^3 -Koordination der $(\text{C}_3\text{H}_5)^-$ -Gruppe in Lösung.^[37a,c,d] Die Rotationsbarriere des Allylliganden (vgl. Schema 3a) nimmt in THF mit steigender Ordnungszahl des Alkalimetalls zu.^[37d,38] Wie erwartet zeigt der ionische Charakter der M-Allyl-Wechselwirkungen den gleichen Trend.^[38] Obwohl Allylverbindungen der Alkalimetalle isoliert und im Detail NMR-spektroskopisch analysiert worden sind,^[39] wurden lediglich Lithiumkomplexe vollständig charakterisiert. Die Allylliganden in $[\text{Li}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{L})]$ zeigen im Festkörper $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ - ($\text{L} = \text{TMEDA}$)^[40] und η^3 -Koordinationsmodi ($\text{L} = \text{PMDTA}$)^[41] in Abhängigkeit von der Zähigkeit des Neutralliganden. Für die höheren Homologen Na–Cs können rein π -artige M-Allyl-Wechselwirkungen erwartet werden, wie für die analogen Spezies mit bis(silylierten) Allylliganden beobachtet wurde.^[42–45] Allylverbindungen der Alkalimetalle können wegen der hohen Brønsted-Basizität der relevanten metallorganischen Vorstufen durch Deprotonierung von Propen erhalten werden.^[38a,39b,46] Im Falle eines Propenderivats, $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\{\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_{10})\}$, ist sogar die dilithiierte Spezies zugänglich.^[47] Metall/Metall-Austausch und Transmetallierung sind weitere verlässliche Routen zu Allylspezies der Gruppe 1, erfordern jedoch den Einsatz der toxischen Reagentien $[\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$ bzw. $[\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$. Der Halogen/Metall-Austausch und die Direktsynthese führen zu Nebenreaktionen im Sinne der Wurtz-Kupplung. Der hohe ionische Charakter der Alkalimetallverbindungen macht sie zu potenten Transmetallierungsreagentien,^[3,15d] was auch häufig für die Synthese von Heterodimetallverbindungen eingesetzt wurde (siehe Abschnitte 4.2–4.4). Allerdings werden sie normalerweise durch die einfacher zugänglichen Allyl-Grignard-Reagentien ersetzt, wenn möglich (vgl. Abschnitt 4.2).

4.2. Gruppe 2 (Be–Ba)

Ein Versuch der Synthese von Bis(allyl)beryllium ist literaturbekannt, die Verbindung wurde jedoch bislang nicht in Reinform isoliert.^[48] DFT-Rechnungen sagen eine geringe Energiedifferenz zwischen η^1 - und η^3 -Bindungsmodi für $[\text{Be}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{X}]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Br}$) in Abwesenheit neutraler Liganden voraus. Das Diethyletheraddukt der verwandten Bis(trimethylsilyl)allyl-Verbindung, $[\text{Be}(\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH})\text{CHSiMe}_3)_2(\text{Et}_2\text{O})]$, wurde vollständig charakterisiert und zeigt η^1 -gebundene Allylliganden.^[49]

Das höhere Homologe, Bis(allyl)magnesium, wurde bereits früh isoliert,^[50] aber seine Festkörperstruktur ist noch ungeklärt. Erst kürzlich wurde das Lewis-Base-Addukt dieser Verbindung per Einkristallstrukturanalyse untersucht. Es zeigt die erwartete η^1 -Koordination der Allylliganden (Ab-

bildung 4a).^[51,52] Generell sind σ -Wechselwirkungen mit Allylliganden in Magnesiumverbindungen dominierend, sowohl in Lösung (mit fluktuierendem Verhalten der Allylliganden auch bei tiefen Temperaturen) als auch im Festkörper

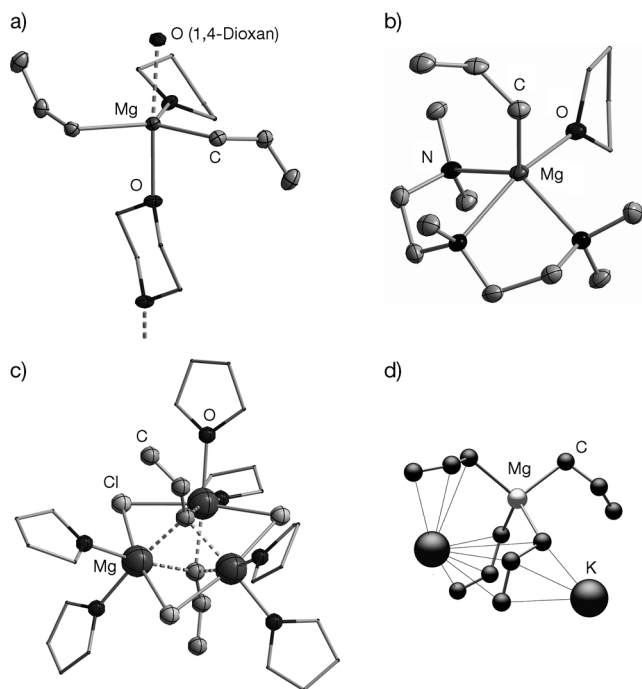


Abbildung 4. Molekülstrukturen von a) $[\text{Mg}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{thf})(\mu\text{-}1,4\text{-Dioxan})]$,^[51] b) dem Kation aus $[\text{Mg}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{thf})(\text{pmdta})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$,^[51] c) dem kationischen Cluster $[\{\text{Mg}(\mu\text{-Cl})(\text{thf})_2\}_3(\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_2]^+$,^[55b] d) dem Fragment $[\text{K}_2(\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_4)]$ mit einem $\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^3:\eta^3$ -Allylliganden, das Teil von $[\text{K}_2\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_4(\text{thf})_n]$ ist (isoliert: $n=2$; berechnet: $n=3$).^[51] Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit (a,b); Kugel-Stab-Modell (c).

per.^[37a,53,54] Wenn auch heteroleptische Verbindungen in Betracht gezogen werden, decken Allylmagnesiumkomplexe eine große Bandbreite an Bindungsmodi mit Mg-Allyl- σ -Wechselwirkungen ab, inklusive Beispielen für $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ - und $\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^1$ -Koordination (z. B. Abbildung 4c).^[55] In der Abwesenheit von Donorsolventien hingegen sind auch π -Wechselwirkungen in Allylmagnesiumverbindungen möglich, wie experimentell für das Dimer $[\text{Mg}(\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH})\text{CHSiMe}_3)_2]$ ($\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^3$ -Koordination) und mit DFT-Rechnungen für die Stammverbindung $[\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ gezeigt wurde.^[56] Aktuelle Entwicklungen berücksichtigen auch die rationale Synthese geladener Allylmagnesiumverbindungen, d. h. kationischer (Abbildung 4b), anionischer und dianionischer Spezies. Zusätzlich zu neuen Reaktivitäten (siehe Abschnitte 5.2 und 5.4) offenbarte die Charakterisierung dieser Komplexe auch einen neuartigen Bindungsmodus des Allylliganden im Festkörper, nämlich die $\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^3:\eta^3$ -Koordination (Abbildung 4d; vgl. Schema 2, H). Insgesamt zeigen Magnesiumkomplexe die größte Strukturdiversität aller Allylverbindungen der Hauptgruppenelemente. Die Gründe hierfür sind wahrscheinlich die einzigartige Balance zwischen kovalenten und ionischen Bindungsanteilen sowie die Tatsache, dass Komplexe mit Ladungen von +1 bis –2 und Clusterverbindungen zugänglich sind.

Detaillierte Studien von Allylverbindungen der schwereren Erdalkalimetalle wurden erst kürzlich publiziert. Im Unterschied zu seinem leichteren Magnesiumhomologen zeigt Bis(allyl)calcium eine η^3 -Koordination der Allylliganden in Gegenwart von Donorliganden, sowohl in Lösung als auch im Festkörper (Abbildung 5a).^[57] In Allylcalciumver-

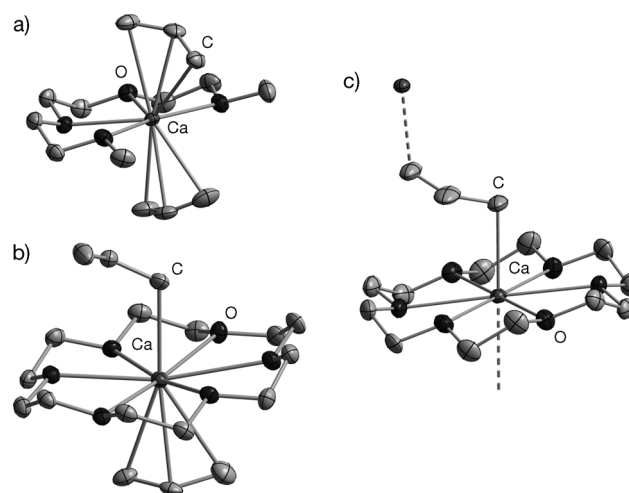


Abbildung 5. Molekülstrukturen von a) $[\text{Ca}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{triglyme})]$,^[57a] b) $[\text{Ca}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)([18]\text{c-}6)]$,^[59] c) dem kationischen Teil von $[\text{Ca}(\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)([18]\text{c-}6)][\text{Zn}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_3]$.^[60] Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

bindungen mit unsymmetrisch substituierten Allylliganden (Butenyl oder Hexenyl) wird im Festkörper eine asymmetrische η^3 -Koordination beobachtet.^[58] ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten dieser Komplexe lassen auf eine ähnliche Bindungssituation in Lösung schließen. Mit [18]Krone-6 ([18]c-6) als Neutralligand am Metallzentrum ist auch eine σ -Koordination von Allylliganden an Calcium möglich. Dies wurde für das thermisch instabile $[\text{Ca}(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)([18]\text{c-}6)]$ ^[59] und das monokationische $[\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5)([18]\text{c-}6)][\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ gezeigt, das im Festkörper als lineares Koordinationspolymer mit verbrückendem $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$ -Allylliganden vorliegt (Abbildung 5b,c).^[60] Die erstgenannte Spezies ist bislang die einzige Allylverbindung der Hauptgruppenmetalle, die zwei grundlegend unterschiedliche Koordinationsmodi des Allylliganden an einem Metallzentrum zeigt.

Die Isolierung von Bis(allyl)strontium und Bis(allyl)barium wurde in Patenten beschrieben, aber die Verbindungen wurden nur spektroskopisch analysiert.^[57b,c] Kürzlich wurde die Herstellung von $[\text{Sr}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ über eine andere Syntheseroute, nämlich die Reaktion von $[\text{K}(\text{C}_3\text{H}_5)]$ mit verschiedenen Strontiumvorstufen, neuerlich untersucht. Dies führte unabhängig von der eingestellten Stöchiometrie zum At-Komplex $[\text{KSr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$.^[61] Das THF-Addukt $[\text{KSr}(\text{C}_3\text{H}_5)_3(\text{thf})_3]$ liegt im Festkörper als Koordinationspolymer vor, in dem die Allylliganden $\mu_2\text{-}\eta^3:\eta^3$ -Bindungsmodi aufweisen. Vergleichbare Beobachtungen wurden für die verwandte Bariumverbindung $[\text{KBa}_2(\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH})\text{CHSiMe}_3)_5(\text{thf})]$ beschrieben.^[62]

Verbindungen der Gruppe 2 zeigen wegen des breiten Spektrums an M-C-Wechselwirkungen, die von vorwiegend kovalent bis stark ionisch reichen, ein empfindliches Gleich-

gewicht zwischen σ - und π -Koordination des Allylliganden. Die Allylbindungsmodi können weiterhin von der Gegenwart und Art von Neutralliganden sowie der Ladung der Komplexe beeinflusst werden. Auch wenn homoleptische Allylverbindungen von Beryllium und Barium noch nicht vollständig charakterisiert wurden, lässt sich doch klar der Trend erkennen, dass σ -Wechselwirkungen für die leichteren Erdalkalielelemente bevorzugt werden und π -Wechselwirkungen für die höheren Homologen dominieren.

4.3. Gruppe 12 (Zn–Hg)

Bis(allyl)zink^[63] bietet in der organischen Synthese eine wertvolle Alternative zu Allyl-Grignard-Reagentien, da es in einigen Fällen divergierende Selektivitäten zeigt.^[63b,64] Für die sublimierbare Verbindung wurde lange eine η^3 -Koordination der Allylliganden im Festkörper angenommen, bis Einkristallstrukturanalysen jüngst einen μ_2 - η^1 : η^1 -Bindungsmodus offenbarten (Abbildung 6a).^[65] Dies legt nahe, dass

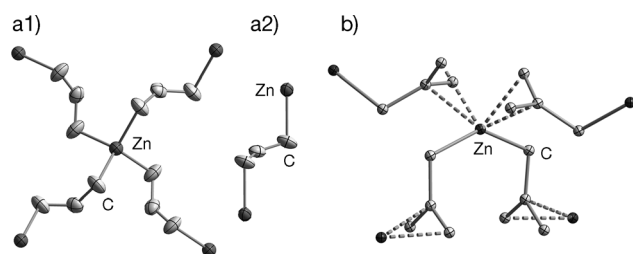


Abbildung 6. Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen von a1) $[\text{Zn}(\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ mit Blick auf die *trans*- μ_2 - η^1 : η^1 -Allylkoordination (a2),^[65] und b) $[\text{Zn}(\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-CH}_2\text{(CMe)CH}_2)_2]$.^[66] Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Zn-Allyl- π -Wechselwirkungen generell nicht begünstigt sind. Für die eng verwandte Verbindung Bis(methallyl)zink wurde eine verzerrte μ_2 - η^1 : η^2 -Koordination der Allylliganden im Festkörper beobachtet und im Rahmen einer möglichen intermediären μ_2 - η^1 : η^1 -Koordination diskutiert (Abbildung 6b).^[66] σ -Artige Koordinationsmodi wurden für Bis(allyl)zink anhand von Ab-initio-Rechnungen auch für die Gasphase vorhergesagt.^[65] In Lösung zeigen die Allylliganden fluktuierendes Verhalten bei Raumtemperatur, aber ein η^1 -Bindungsmodus wird bei tiefen Temperaturen beobachtet.^[67,68,150] Zn-Allyl- σ -Wechselwirkungen wurden auch für monokationische^[69] und monoanionische^[60,150] Allylzinkverbindungen im Festkörper gefunden. In Lösung entsprechen die Allylaustauschraten der Reihenfolge kationisch < neutral < anionisch. Im Fall der Tris(allyl)zinkate wurde auch bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch noch dynamisches Verhalten beobachtet.^[60,150]

Der Mechanismus des Allylaustauschs wurde für Bis(allyl)zink detaillierter untersucht: Die Reaktion zeigt eine Kinetik zweiter Ordnung, was auf einen intermolekularen Allylaustauschmechanismus schließen lässt (vgl. Schema 3b).^[68] Diese Interpretation wird durch die Tatsache gestützt, dass M-Allyl- π -Wechselwirkungen in Allylzinkspezies vermieden werden.^[65] Bis(allyl)zink ist in Lösung thermisch

instabil. Die Degradation erfolgt bei Temperaturen $\geq 100^\circ\text{C}$ vorwiegend über Radikalkupplung der Allylliganden zu 1,5-Hexadien, die mit der Bildung von Zn^0 einhergeht.^[70,71] Bei niedrigeren Temperaturen von $30\text{--}50^\circ\text{C}$ unterliegt Bis(allyl)zink einer Oligomerisation im Sinne einer Metallo-En-Reaktion.^[63b] Dieser Reaktionstypus wurde anhand des Allylzink-Monokations im Detail untersucht (siehe Abschnitt 5.3.2).^[69] Generell ist Bis(allyl)zink reaktiver als Di(alkyl)zinkreagentien, wie z. B. an der schnellen und glatten Bildung von Acrylsäure aus der Reaktion von Bis(allyl)zink mit CO_2 mit nachfolgender wässriger Aufarbeitung ersichtlich ist.^[63a]

Bis(allyl)cadmium ist ein pyrophorer Feststoff, der sich oberhalb von 0°C unter Bildung von Cd^0 zersetzt und sogar unterhalb von 0°C lichtempfindlich ist.^[72] Die Verbindung liegt in Benzol monomer vor. In THF zeigen die Allylliganden sogar bei -100°C noch dynamisches Verhalten. Es wird angenommen, ist jedoch nicht belegt, dass in Bis(allyl)cadmium eine Bindungssituation vorliegt, die jener in $[\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ ähnelt.^[72] Bis(allyl)cadmium zeigt eine höhere Reaktivität als andere Di(organo)cadmiumverbindungen. Es reagiert bei -20°C in THF mit CO_2 , wobei nach wässriger Aufarbeitung wie erwartet Acrylsäure erhalten wird. Der Einsatz von Bis(allyl)cadmium in der (metall)organischen Chemie ist jedoch wegen seiner Toxizität und geringen Stabilität stark begrenzt.^[73]

Bis(allyl)quecksilber ist eine destillierbare Flüssigkeit.^[74] Für die Allylliganden wird in Lösung und in Reinform ein η^1 -Bindungsmodus beobachtet.^[75] In THF bei Temperaturen bis 108°C wurde kein fluktuierendes Verhalten detektiert. Auf der Grundlage NMR-spektroskopischer Studien wurde vorgeschlagen, dass der Allylaustausch vorwiegend intermolekular abläuft. Es ist davon auszugehen, dass die Verbindung lichtempfindlich ist,^[72] was allerdings in der Literatur nicht beschrieben wird.^[74,75] Bis(allyl)quecksilber ist prinzipiell ein zuverlässiges Allyltransferreagens für die Herstellung von Allylverbindungen der Gruppen 1 und 2 in Transmetallierungsreaktionen, wird jedoch wegen der hohen Toxizität von Organoquecksilberspezies nur sehr begrenzt eingesetzt.

4.4. Gruppe 13 (B–Tl)

Von den Allylkomplexen der Elemente der Gruppe 13 wurde bislang lediglich Tris(allyl)bor als homoleptische Verbindung isoliert. Im Fall des Aluminiumkongeners wurden entsprechende Versuche durch metallorganische Oligomerisation erschwert, d. h. durch die Carbaluminierung der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung eines Allylliganden durch eine Allylaluminiumspezies.^[48] Es wird angenommen, dass ähnliche Prozesse auch für die Lewis-Base-Addukte der höheren Homologen relevant sind. Dies wird z. B. durch die Beobachtung gestützt, dass $[\text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_5)_3(\text{thf})]$ im Donorlösungsmittel THF eine deutlich höhere Stabilität zeigt als in Benzol, was auf intermolekulare Zersetzungswege schließen lässt.^[76] Für die Komplexe $[\text{M}(\text{C}_3\text{H}_5)_3(\text{L})]$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) nimmt die thermische Stabilität in der Reihenfolge $\text{B} \approx \text{Al} > \text{Ga} > \text{In}$ ab. Die Tendenz des Allylliganden, fluktuierendes Verhalten zu zeigen, nimmt dagegen in der Reihenfolge $\text{B} \approx \text{Al} < \text{Ga} < \text{In}$ zu.^[77] In

Additionsreaktionen mit organischen Substraten sind die Allylverbindungen der Gruppe 13 reaktiver als andere Tris-(organo)spezies der Triele (siehe Abschnitte 5.1 und 5.2).

Tris(allyl)bor ist eine luftempfindliche, destillierbare, farblose Flüssigkeit (Sdp. = 62–65 °C bei $p = 20$ mbar).^[78] Anhand von Elektronenbeugungsexperimenten in der Gasphase und quantenchemischen Rechnungen wurden der erwartete η^1 -Koordinationsmodus der Allylliganden sowie eine schwache Pyramidalisierung des Boratoms aufgezeigt.^[79] In flüssiger Phase weisen die Allylliganden einen η^1 -Bindungsmodus auf, wie durch NMR-spektroskopische Analysen bei –40 °C nachgewiesen wurde. Bei höheren Temperaturen wird jedoch fluktuierendes Verhalten beobachtet.^[80] Die Aktivierungsparameter des Allylaustauschs wurden bestimmt ($\Delta G^{\ddagger, 298} = (61.65 \pm 3.08) \text{ kcal mol}^{-1}$),^[81] und ein intramolekularer Mechanismus wurde vorgeschlagen. Allerdings lassen die negative Aktivierungsentropie dieses Prozesses und die Tatsache, dass die Austauschrate im Fall von $[\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)_3(\text{Py})]$ bei Verdünnung abnimmt,^[82] einen intermolekularen Mechanismus plausibel erscheinen.

Stabile Lewis-Base-Addukte von Tris(allyl)aluminium, $[\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_5)_3(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{THF}$, OPPh_3 usw.), sowie monokationische und monoanionische Derivate wurden isoliert und vollständig charakterisiert.^[83] Die Allylliganden aller dieser Spezies zeigen η^1 -Koordinationsmodi in Lösung (ohne fluktuierendes Verhalten bei Raumtemperatur) und im Festkörper. Während Allylverbindungen der Elemente der Gruppe 13 normalerweise ausgehend von aktivierten Olefinen (z. B. Allylhalogeniden oder anderen Allylmetallverbindungen) hergestellt werden, wurde kürzlich über die Synthese einer Allylaluminiumspezies aus einem nichtaktivierten Olefin und einem frustrierten Lewis-Paar (FLP) berichtet. Die Deprotonierung von Isobuten mit einem P/Al-basierten FLP führte zum Ionenpaar $[\text{P}(\text{tBu})_3\text{H}][(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Al}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$, das einen Allylliganden mit verbrückendem $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -Bindungsmodus in Lösung und im Festkörper aufweist.^[84]

Die Untersuchung von Lewis-Base-Addukten von Tris(allyl)gallium offenbarte Unterschiede zu den Aluminiumkongeneren bezüglich der Thermostabilität und der Allylaustauschraten (siehe oben).^[76] Beide Merkmale sind stark lösungsmittelabhängig. Die Allylliganden in den neutralen Verbindungen sowie in kationischen und anionischen Derivaten zeigen im Festkörper und in Lösung ausschließlich Ga-Allyl- σ -Wechselwirkungen. Für ein Kaliumtetrakis(allyl)gallat wurde im Festkörper ein verbrückender $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ -Koordinationsmodus beobachtet (Abbildung 7). Dies zeigt, dass sich das Gegenion in der Festkörper-Koordinationschemie „nicht-unschuldig“ bezüglich der $(\text{C}_3\text{H}_5)^-$ -Einheit verhält. Auch auf die Reaktivität von Tetrakis(allyl)gallaten in Lösung hat das jeweilige Gegenion einen Einfluss (siehe Abschnitt 5.1).

Indium ist das schwerste Element der Gruppe 13, für das Lewis-Base-Addukte von Tris(allyl)verbindungen isoliert und vollständig charakterisiert wurden.^[85] Die Allylliganden zeigen bei Raumtemperatur fluktuierendes Verhalten in Lösung. Im Festkörper und bei tiefen Temperaturen in Lösung wurde ein η^1 -Koordinationsmodus detektiert. Kationische und anionische Derivate von Tris(allyl)indium haben auch Erwähnung gefunden.^[85, 86] Tris(methallyl)indium kann

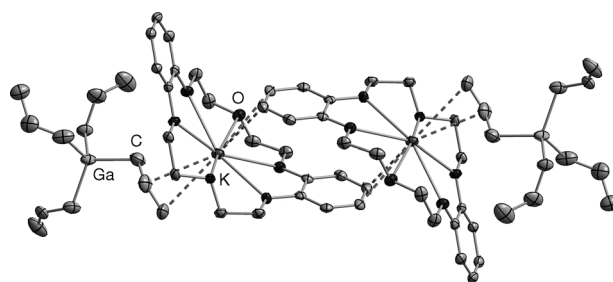


Abbildung 7. Dimer $[(\text{K}(\text{dibenzo}[18]\text{c-6}))][\text{Ga}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]_2$ ^[76] mit Allylliganden in einem Ga- und K-verbrückenden $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ -Bindungsmodus. Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

sogar frei von neutralen Donorliganden hergestellt werden. Im Festkörper zeigt einer der Methallylliganden einen verbrückenden $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$ -Koordinationsmodus, der in Lösung nicht erhalten bleibt. Allylindium(I)-Spezies sind kontrovers hinsichtlich ihrer Rolle in indiumvermittelten Allylierungen diskutiert worden.^[87] Über die Isolierung solcher Verbindungen wurde jedoch bislang nicht berichtet.

Homoleptische Allylverbindungen von Thallium(I) oder -(III) sind bislang nicht beschrieben. Dies ist überraschend, wenn man bedenkt, dass die einfach zugängliche Cyclopentadienylverbindung $[\text{Tl}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ ein zuverlässiges Cyclopentadienyl-Transferreagens ist.^[88] Dagegen sind Methyl(allyl)thalliumverbindungen wie $[\text{Tl}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{Cl})]$ hergestellt worden und zeigen η^1 -gebundene Allylliganden in Lösung.^[89]

4.5. Gruppe 14 (Si–Pb)

Homoleptische Allylverbindungen von Silicium,^[90] Germanium^[91] und Zinn^[92] sind destillierbare Flüssigkeiten. Sie zeigen nur eine mäßige Luftempfindlichkeit,^[93] was von Vorteil für den Einsatz in der organischen Synthese ist. In allen drei Fällen liegen die Allylliganden in den Reinstoffen und in Lösung η^1 -gebunden vor.^[93, 94, 95] Die entsprechenden ^1H -NMR-Spektren sind im Bereich von –60 bis 150 °C invariant. Massenspektrometrische Studien offenbarten unterschiedliche Fragmentierungsmuster für $[\text{M}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$ ($\text{M} = \text{Si}$, Ge , Sn), was auf die in der Reihenfolge $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$ abnehmende Stabilität der M-C-Bindung zurückgeführt wurde.^[96] Der umgekehrte Trend ($\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$) kann für die Tendenz dieser Verbindungen, Allylaustauschreaktionen einzugehen, erwartet werden. Für Silane wurde gezeigt, dass der Allylaustausch im Sinne einer unimolekularen [1,3]-sigmatropen Umlagerung und erst bei hohen Temperaturen von 275–500 °C (abhängig von den Bedingungen) abläuft (siehe Schema 3c).^[97] Bei dieser Reaktion kommt es zur Inversion des Stereozentrums am Siliciumatom, wie durch den Einsatz optisch aktiver Allylsilane gezeigt wurde.^[98] Im Unterschied dazu läuft der Allylaustausch in Stannanen auch unterhalb von Raumtemperatur ab, wie anhand der Isomerisierung von Trimethyl(butenyl)zinnverbindungen in Substanz gezeigt wurde.^[99] Lewis-Basen oder -Säuren beschleunigen diesen Prozess.^[99, 100] Von den Tetrakis(allyl)komplexen der Elemente der Gruppe 14 liegt lediglich für eine Heterodimetall-

Siliciumverbindung eine Einkristallstrukturanalyse vor: $[\text{Cu}_5\text{Cl}_5(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Si}]$ weist ausschließlich $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-}$ gebundene Allylliganden auf (Abbildung 8).^[101]

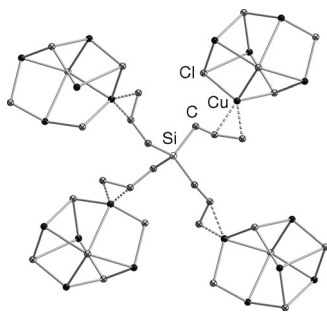


Abbildung 8. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von $[\text{Cu}_5\text{Cl}_5(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Si}]$, das als dreidimensionales Koordinationspolymer vorliegt.^[101] Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Allylbleiverbindungen sind deutlich weniger stabil als ihre leichteren Homologen, was bisher die Isolierung von Tetraakis(allyl)blei verhindert hat. Die Zersetzungswege umfassen vermutlich die radikalische Kupplung von Allylliganden. Dies wurde z. B. für $[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ beobachtet, das zu Pb^0 , 1,5-Hexadien und $[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ disproportioniert.^[102] Lediglich Bleikomplexe mit einem einzigen Allylliganden, wie $[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_3\text{H}_5)]$, sind als isolierbare Verbindungen beschrieben worden.^[103]

In Verbindungen der Gruppe 14 der allgemeinen Formel $[\text{M}(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{X}]$ ($\text{M} = \text{Si-Pb}$, $\text{X} = \text{H, Me, C}_3\text{H}_5$ usw.), wurden experimentelle und/oder theoretische Belege für eine Schwächung der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung des Allylliganden gegenüber der entsprechenden Bindung in Vinylderivaten gefunden.^[95,104] Dies wurde im Sinne des so genannten β -Effekts interpretiert, also der Wechselwirkung zwischen $\sigma_{\text{M-X}}$ - und $(\pi_{\text{C}=\text{C}})^*\text{-Orbitalen}$.^[104,105]

4.6. Gruppe 15 (As–Bi)

Die homoleptischen Allylkomplexe der Gruppe 15 der allgemeinen Formel $[\text{M}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ ($\text{M} = \text{As},^{[106]} \text{Sb},^{[107]} \text{Bi}$)^[108,109,110c] sind destillierbare Flüssigkeiten, die in der metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung und verwandten Prozessen eingesetzt werden (siehe Abschnitt 5.5).^[110] Der Hauptzersetzungsweg ist die radikalische Kupplung von Allylliganden zu 1,5-Hexadien, wobei zugleich M^0 gebildet wird.^[109,110b] Die Allylliganden zeigen η^1 -Bindungsmodi in flüssiger Phase,^[94,106,109] und ein schwacher β -Effekt wurde für As- und Sb-Derivate vorgeschlagen (vgl. Abschnitt 4.5).^[111] Es ist kein dynamisches Verhalten der Allylliganden für die homoleptischen Verbindungen beschrieben, obschon Hochtemperaturszenarien nicht untersucht wurden. Im Fall von Butenyl- und Prenyldihalogenarsinen und -stibinen wurden jedoch Umlagerungsreaktionen beobachtet. Dabei entsprechen solche Verbindungen mit dem $[\text{MX}_2]$ -Fragment am geringer substituierten Allylterminus den thermodynamisch stabileren Isomeren.^[111] In halo-

genierten oder kationischen Allylbismutderivaten, $[\text{Bi}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{I})]$ und $[\text{Bi}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{THF})_2]^+$, zeigen die Allylliganden fluktuierendes Verhalten in Lösung.^[109] Im letztgenannten Fall ist die Aktivierungsentropie deutlich größer als die von nachweislich intermolekularen Allylaustauschprozessen, weshalb ein intramolekularer Mechanismus vorgeschlagen wurde. Im Festkörper wurde anhand von Einkristallstrukturanalysen eine η^1 -Koordination der Allylliganden für die Heterodimetallkomplexe $[\text{PdX}_2\{\text{As}(\text{C}_3\text{H}_5)_3\}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$),^[112] das homoleptische $[\text{Bi}(\text{CH}_2(\text{CMe})\text{CH}_2)_3]$ ^[109] und das kationische $[\text{Bi}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{thf})_2]^+$ ^[109] aufgezeigt (Abbildung 9). In keinem dieser Fälle wurden intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung des Allylliganden mit einem Metallzentrum beobachtet.^[113]

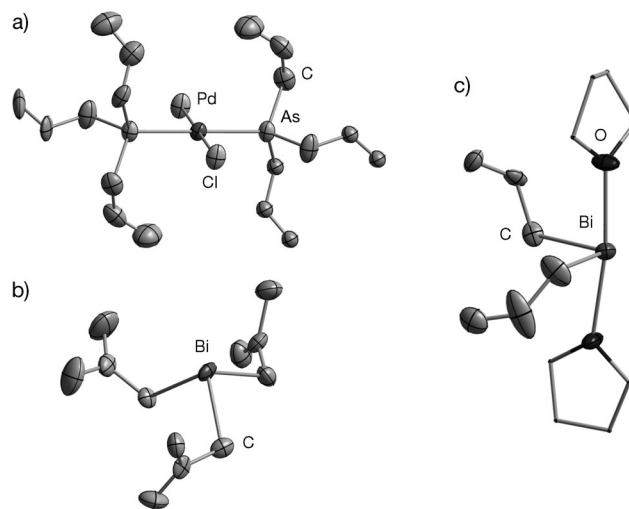


Abbildung 9. Molekülstrukturen von a) $[\text{PdCl}_2\{\text{As}(\text{C}_3\text{H}_5)_3\}_2]$,^[112] b) $[\text{Bi}(\text{CH}_2(\text{CMe})\text{CH}_2)_3]$ ^[109] und c) dem kationischen Teil von $[\text{Bi}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{thf})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_4]$.^[109] Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

4.7. Gruppe 16 (Te)

Bis(allyl)tellur(II)^[114] ist eine lichtempfindliche, destillierbare Flüssigkeit mit η^1 -gebundenen Allylliganden, die in der metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung eingesetzt wird (siehe Abschnitt 5.5).^[115] Fluktuierendes Verhalten der Allylliganden wurde nicht beobachtet. Auch bei höheren Temperaturen wurden bei Studien an Bis(butenyl)tellur keine Anzeichen für einen Allylaustausch detektiert.^[116] Die thermische Zersetzung von Bis(allyl)tellur verläuft über radikalische Kupplung der Allylliganden, wobei Te^0 und 1,5-Hexadien erhalten werden.^[114,116] Die homoleptische Verbindung mit Tellur in der Oxidationsstufe + IV, Tetrakis(allyl)tellur, ist instabil hinsichtlich der Disproportionierung zu $[\text{Te}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$, 1,5-Hexadien und Te^0 .^[117] Allerdings können heteroleptische Verbindungen wie $[\text{Te}(\text{C}_3\text{H}_5)_2(\text{X})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) und $[\text{Te}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{Ph})_2][\text{BF}_4]$ isoliert werden.^[118] In solchen Verbindungen wird eine η^1 -Koordination der Allylliganden beobachtet, wie anhand von Einkristallstrukturanalysen gezeigt wurde.^[118a,b]

5. Allylspezifische Reaktivitäten^[119]

Eine einzigartige und wohlbekannte Eigenschaft von Allylmetallverbindungen ist ihre Fähigkeit, über beide C-Termini mit Elektrophilen zu reagieren. Dabei ermöglicht eine Reaktion über den γ -Terminus eine simultane Lewis-Säure-Aktivierung des Substrats in einem cyclischen, sechsgliedrigen Übergangszustand.^[120] Für manche Substrate führt dies zu niederenergetischen Reaktionspfaden, die nur für Allylverbindungen zugänglich sind. In diesem Abschnitt werden solche Reaktionen zusammen mit neuen Konzepten für Allylierungsreaktionen vorgestellt. Ferner werden Allylverbindungen als Reagentien in der metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung und in der Polymerchemie kurz diskutiert.

5.1. Allylierung von Aldehyden, Ketonen und Iminen

Die Allylierung von Aldehyden, Ketonen und Iminen ist von großer Bedeutung in der organischen Synthese.^[4a, 6a, 7, 14a, b, 15a–f, i, 20] Der Einfluss der Ladung eines Allylkomplexes auf seine Reaktivität wurde in einer Serie wohldefinierter kationischer, neutraler und anionischer Allylaluminium- und Allylgalliumverbindungen untersucht.^[76, 83a] Die Allylierung von Benzophenon entspricht in ihren Reaktionsgeschwindigkeiten der Reihenfolge kationisch \approx neutral \gg anionisch, was die Bedeutung der Lewis-Säure-Aktivierung und/oder Präkoordination von Substraten aufzeigt (Tabelle 1, Nr. 1–6). Die Neutralverbindung erwies sich in

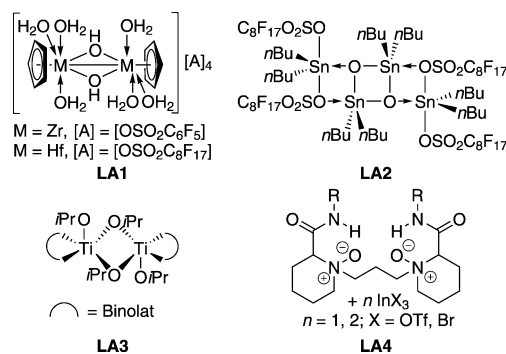
Tabelle 1: Allylierung von Benzophenon mit wohldefinierten kationischen, neutralen und anionischen Allylkomplexen von Al und Ga.

$$\text{M} \left[\text{E} \left(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \right)_n (\text{thf})_m \right] [\text{A}] \xrightarrow[\text{THF, RT}]{n \text{ Ph}_2\text{CO}} \text{M} \left[\text{E} \left(\text{O} \left(\text{Ph} \right)_2 \text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n \right) (\text{thf})_m \right] [\text{A}]$$

Nr.	M	E	n	m	A	t [h]	Umsatz [%]	Sel. [%]
1	–	Al	2	2	BPh ₄	0.17	> 99	90
2	–	Al	3	1	–	0.17	> 99	> 99
3	K	Al	4	0	–	9	> 99	> 99
4	–	Ga	2	2	B(C ₆ F ₅) ₄	0.17	50	> 99
5	–	Ga	3	1	–	0.17	> 99	> 99
6	K	Ga	4	0	–	53	50	> 99
7	PPh ₄	Ga	4	0	–	53	75	> 99

beiden Fällen als effektivstes Reagens (Tabelle 1, Nr. 2 und 5). Für anionische Galliumverbindungen wurde gezeigt, dass die Art des Gegenions die Zahl der übertragenen Allylgruppen beeinflusst ($\text{K}^+ < [\text{PPh}_4]^+$; Tabelle 1, Nr. 6 und 7).^[76]

$[\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$ ist hochtoxisch, wird aber weiterhin für die Allylierung Lewis-Säure-aktivierter Carbonylverbindungen eingesetzt, da es kommerziell erhältlich ist und unter Atmosphärenbedingungen gehandhabt werden kann. Dabei umfassen jüngere Entwicklungen die Erprobung neuer Lewis-Säuren in solchen Reaktionen, z. B. Metalloccenderivate der Gruppe 4 $[\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_n][\text{OSO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}]_2 \cdot (\text{THF})_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$; $n = 2, 3$)^[121] und $[(\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})_3)_2(\mu_2\text{-OH})_2][\text{A}]_4 \cdot (\text{L})_6$ (**LA1**; Schema 6; $[\text{A}] = \text{Gegenion}$; $\text{L} = \text{Lösungsmittelmole-}$

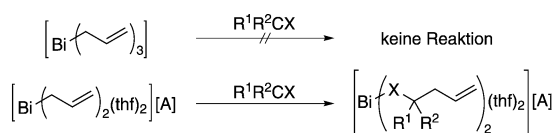


Schema 6. Lewis-acid Katalysatoren, die bei der Allylierung von Carbonylverbindungen mit $[\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$ Anwendung finden.

kül),^[122] das Stannoxan $[(\text{P}(\text{f}(\text{Bu})_2\text{SnO})_2\text{Bu}_2\text{OPf})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (**LA2**; Schema 6; $\text{Pf} = \text{SO}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$)^[123] oder die chelatisierte Diarylbismutspezies $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}][\text{BF}_4]$.^[124] Ferner wurden einige literaturbekannte Lewis-Säuren als Katalysatoren der Allylierung von Carbonylverbindungen mit $[\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$ untersucht. Der Fokus dieser Studien lag zumeist auf Faktoren wie Atomökonomie,^[125] der Mengenreduzierung oder Vermeidung organischer Lösungsmittel,^[126–132] Katalysatorimmobilisierung^[128, 129, 131] und -wiederverwendung,^[121, 122, 126, 128, 130, 131] der Verminderung von Reaktionszeiten unter Mikrowellenbedingungen^[131] und neuen Konzepten in Eintopfreaktionen.^[133] In diesem Zusammenhang wurden unter anderem $[\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_n]$,^[129] $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$,^[134] $[\text{Sc}(\text{OTf})_3]$ ($\text{Tf} = \text{Triflat}$),^[125] $[\text{GdCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ ^[135] und auf mesoporensen Siliciumdioxiden fixierte Lewis-Säuren^[131] untersucht.

Eine aktuelle Herausforderung bei der Allylierung von Carbonylverbindungen mit $[\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$ ist die Entwicklung enantioselektiver Reaktionen. Geringe chirale Induktionen wurden durch die Zugabe eines Äquivalents der Aminosäuren L-Prolin oder L-Asparaginsäure erreicht.^[136] Zwei generelle Katalysatorsysteme basieren auf einem Titanbinolat (**LA3**; Schema 6)^[137–139] sowie auf der Kombination eines Indiumsalzes mit ein oder zwei Äquivalenten eines N,N' -Dioxids (z. B.: **LA4**; Schema 6).^[140] Die Substratbreite deckt im ersten Fall ein großes Spektrum von Ketonen ab (inklusive cyclischer Ketone)^[137, 139] und im zweiten Fall Ketone,^[140a] α -Ketoester^[140b] sowie α -Ketophosphonate.^[140c] Über die erste bismutkatalysierte enantioselektive Allylierung von Aldehyden unter Verwendung von $[\text{Bi}(\text{OTf})_3]$ und Trosts Prophenol als chiraalem Liganden unter basischen Bedingungen wurde kürzlich berichtet.^[141] Eine strukturell nicht definierte kationische oder dikationische Bismutverbindung wurde als katalytisch aktive Spezies vorgeschlagen.

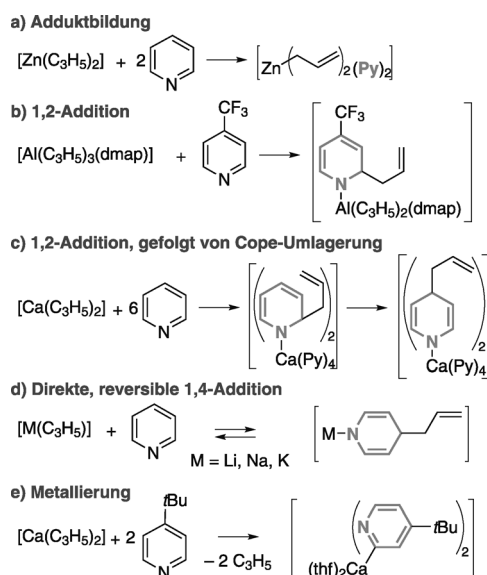
Für einfache Allylbismutverbindungen (in Abwesenheit von Coreagentien) wurde gezeigt, dass die Ladung dieser Komplexe einen Einfluss auf ihre Reaktivität hat. Während das neutrale Tris(allyl)bismut ohne Zugabe einer Lewis-Säure nicht mit Benzaldehyd reagiert, allyliert das strukturell definierte Bis(allyl)bismutkation Aldehyde, Ketone und Imine glatt, unter milden Reaktionsbedingungen und mit einer hohen Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen (Schema 7).^[109]



Schema 7. Einfluss der Ladung auf die Reaktivität bei der Allylierung von Carbonyl- und Iminsubstraten mit Bismutreagentien; [A] = $-\text{[C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{]}_4$; R^1 = Aryl, R^2 = H, Aryl; X = O, NTosyl.

5.2. Desaromatisierung von N-Heteroarenen

Dihydropyridine (DHPs) sind pharmakologisch aktive Substanzen^[142] und können schrittweise synthetisiert werden, z. B. nach der Hantzsch-Synthese.^[143] Alternativ sind N-metallierte DHPs auch durch Eintopfreaktionen über die Desaromatisierung von Pyridinen zugänglich, wobei eine metallorganische Verbindung an das Pyridinsubstrat addiert wird. Bei den Reaktionen metallorganischer Allylverbindungen mit Pyridin können fünf Typen unterschieden werden, von denen einige auch nacheinander durchlaufen werden können. Die Koordination von Pyridin an das Metallzentrum wird als initiiertender Schritt betrachtet (Schema 8a). Eine



Schema 8. Fünf Typen der Reaktion von Allylkomplexen der Hauptgruppenmetalle mit Pyridin(derivaten); DMAP = *N,N*-Dimethylaminopyridin.

anschließende 1,2-Carbometallierung von Pyridin (eine Metalla-Claisen-Umlagerung) führt zu einem N-metallierten 1,2-DHP (Schema 8b). Eine nachfolgende Cope-Umlagerung ergibt ein N-metalliertes 1,4-DHP (Schema 8c). Eine direkte 1,4-Addition an Pyridin ist auch möglich (Schema 8d). Über eine Metallierung von Pyridin in der 2-Position wurde lediglich für Pyridinderivate berichtet (Schema 8e). Einige der beschriebenen Prozesse können reversibel ablaufen (z. B. Schema 8d). Die Art des Metallzentrums spielt bei diesen Reaktionen eine zentrale Rolle, aber auch das Substitui-

onsmuster am PyridinGrundgerüst kann den Ausgang der Reaktionen beeinflussen.

Adduktbildung oder Ligand austauschreaktionen zwischen Pyridin und Allylverbindungen der Hauptgruppenmetalle ohne nachfolgende Carbometallierung sind für $\text{[Zn(C}_3\text{H}_5\text{)}_2]$,^[144] $\text{[B(C}_3\text{H}_5\text{)}_3]$ ^[82] und $\text{[Ga(C}_3\text{H}_5\text{)}_3\text{(thf)]}$ ^[76] beschrieben worden (Schema 8a). Bei $\text{[Al(C}_3\text{H}_5\text{)}_3\text{(thf)]}$ läuft der Ligand austausch von THF gegen Pyridin rasch ab, die Carbometallierung des koordinierenden Pyridinmoleküls ist jedoch in Abwesenheit eines koordinierenden Lösungsmittels gehindert.^[83b]

Für Allylverbindungen der Gruppe 13 können 1,2-Additionen an Pyridin ohne nachfolgende Cope-Umlagerung beobachtet werden. Bei solchen Reaktionen sind die Allylverbindungen merklich reaktiver als die entsprechenden Alkylverbindungen.^[76,83b] Im Fall von $\text{[B(C}_3\text{H}_5\text{)}_3]$ ist ein protisches Lösungsmittel nötig, um die Addition zu ermöglichen. Eine Bis(allylierung) ist unter diesen Bedingungen der bevorzugte Reaktionspfad und führt zu einem 2,6-Bis(allyl)tetrahydropyridin als Hauptprodukt.^[145,146] Für das eng verwandte Tris(methyl)bor wurde eine reversible 1,2-Carbometallierung von 3-Brom-pyridin gefunden.^[147] Ein aprotisch-polares Lösungsmittel ist notwendig, um die 1,2-Addition an Pyridin im Fall von $\text{[Al(C}_3\text{H}_5\text{)}_3\text{(thf)]}$ zu ermöglichen. Die Carbometallierung verläuft bereitwilliger für elektronenarme Pyridine und ist für elektronenreiche Pyridine gehindert.^[83b] Der Neutralligand am Aluminiumzentrum kann zur Feineinstellung der Reaktionsbedingungen genutzt werden (Schema 8b). Das höhere Homologe, $\text{[Ga(C}_3\text{H}_5\text{)}_3\text{(thf)]}$, reagiert nicht unter Carbometallierung mit Pyridin, wohl aber mit dem aktivierten N-Heteroaren Chinolin.^[76] Für das Gallat $\text{K[Ga(C}_3\text{H}_5\text{)}_4]$ verläuft die gleiche Reaktion langsamer, was sich als vorteilhaft erweisen könnte, wenn Selektivitätsfragen eine Rolle spielen. Eine 1,2-Carbometallierung von Pyridin wurde auch für $\text{[Mg(C}_3\text{H}_5\text{)}_2\text{(thf)}_2\text{)]}$ spektroskopisch nachgewiesen, aber die Isolierung des Reaktionsproduktes wurde durch rasche Zersetzung verhindert.^[51]

Bis(allyl)calcium reagiert mit Pyridin unter 1,2-Carbometallierung mit anschließender Cope-Umlagerung, was in quantitativer Ausbeute zum N-metallierten 1,4-DHP führt (Schema 8c).^[148] Werden α - oder γ -Methylpyridine als Substrate eingesetzt, ist die Deprotonierung einer Methylgruppe der thermodynamisch begünstigte Reaktionspfad. Eine in 2-Position metallierte Pyridinverbindung ist das Reaktionsprodukt unter thermodynamischer Kontrolle, wenn der γ -Substituent des Pyridinsubstrats eine *tert*-Butylgruppe und damit sterisch anspruchsvoll ist (Schema 8e). 1,2- und 1,4-Additionsprodukte wurden als Intermediate beobachtet.^[149]

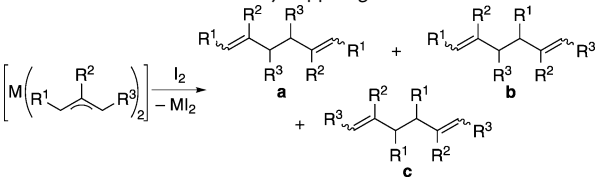
Eine reversible 1,4-Addition an Pyridin wurde für Allylverbindungen der Alkalimetalle $\text{[M(C}_3\text{H}_5\text{)]}$ (M = Li, Na, K) beschrieben.^[150] Diese verläuft als direkte 1,4-Carbometallierung, wie für M = K gezeigt wurde, und unterscheidet sich damit mechanistisch von der Reaktion zwischen Pyridin und Bis(allyl)calcium. Die so erhaltenen N-metallierten 1,4-DHPs wurden in Form ihrer jeweiligen Zinkate und Magnesiate unter Erhaltung der Reversibilität stabilisiert – ein Ergebnis synergetischer Effekte in der Chemie von Heterodimetallverbindungen.

5.3. Allylkupplungen

5.3.1. Oxidativ induzierte Allylkupplung

Die oxidativ induzierte Kupplung von Allylliganden an redoxaktiven Fe^{II} - oder Mo^{III} -Metallzentren ist literaturbekannt.^[151] Kürzlich wurde über das gleiche Reaktivitätsmuster für Allylverbindungen der Erdalkalimetalle Ca–Ba berichtet, wobei Iod als Oxidationsmittel eingesetzt wurde (Tabelle 2).^[57a,58,62] Die Reaktionen verlaufen unverzüglich und

Tabelle 2: Oxidativ induzierte Allylkupplungen.

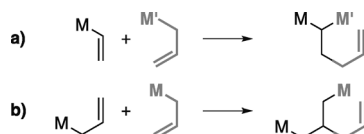


Nr.	M	R ¹	R ²	R ³	a [%]	b [%]	c [%]
1	Ca	H	H	H		a = b = c	
2	Ca	H	Me	H		a = b = c	
3	Ca	H	H	Me	29	29	42
4	Ca	H	H	nPr	10	45	45
5	Ca	SiMe ₃	H	SiMe ₃		a = b = c	
6	Sr	SiMe ₃	H	SiMe ₃		a = b = c	
7	Ba	SiMe ₃	H	SiMe ₃		a = b = c	
8	Al ⁺	H	H	H		a = b = c	

quantitativ. Werden unsymmetrisch substituierte Allylliganden eingesetzt, wird die bevorzugte Bildung der Produkte mit den sterisch anspruchsvolleren Substituenten in den terminalen Positionen beobachtet (Tabelle 2, Nr. 3 und 4). Die Zugabe von Iod zum isoelektronischen Bis(allyl)aluminiumkation führt ebenfalls zur oxidativ induzierten Kupplung der Allylliganden, aber die Reaktion verläuft deutlich langsamer und mit einer geringeren Selektivität von 80 % (Tabelle 2, Nr. 8).^[83a] Basierend auf DFT-Rechnungen für Bis(allyl)calcium wurde ein zweistufiger Mechanismus für diesen Reaktionstyp vorgeschlagen. Dabei addiert I₂ elektrophil an einen Allylliganden, was $[\text{Ca}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5\text{I})(\text{I})]$ ergibt. Anschließend führt eine intramolekulare $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktion zur Bildung der Produkte 1,5-Hexadien und CaI_2 .^[57a] Die zweite Reaktionsstufe, d.h. die Reaktion von Allylmetallverbindungen mit Allylhalogeniden, wurde für das Bis(allyl)aluminiumkation detaillierter untersucht.^[83a]

5.3.2. Allylkupplung in Metallo-En-Reaktionen

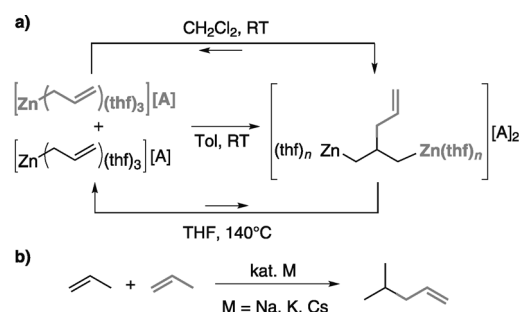
Metallo-En-Reaktionen von Vinyl- mit Allylmetallspezies sind eine etablierte Synthesemethode (Gaudemar-Normant-Reaktion; Schema 9a).^[152,153] Dieser Reaktionstyp ist



Schema 9. Metallo-En-Reaktionen zwischen a) einer Vinyl- und einer Allylmetallspezies oder b) zwei Allylmetallspezies.

auch zwischen zwei Allylmetallverbindungen möglich (Schema 9b), was aber weit weniger untersucht wurde. Er wurde erstmals als Nebenreaktion erwähnt, die die Isolierung von $[\text{Be}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ und $[\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ verhinderte.^[48] Metallo-En-Reaktionen der Neutralverbindung $[\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$ („metallorganische Oligomerisierung“) wurden detaillierter studiert, und zwar durch Analyse der nach Abfangreaktionen mit Elektrophilen erhaltenen organischen Verbindungen.^[63b,71] Die C-C-Bindung wird immer zwischen dem β - und dem γ -Kohlenstoffatom gebildet, und die umgekehrte Regioselektivität (Bindungsbildung zwischen C^β und C^α) wurde nicht beobachtet. Diese Reaktionen verlaufen jedoch nur schleppend, wobei die radikalische Kupplung von Allylliganden die wichtigste Nebenreaktion ist und bei erhöhten Temperaturen sogar dominiert (siehe Abschnitt 4.3).

Kürzlich wurde gezeigt, dass dieser Nachteil umgangen werden kann, indem Lewis-acidere kationische Allylzinkverbindungen anstelle der Neutralspezies eingesetzt werden.^[69] Diese Verbindungen dimerisieren in lösungsmittelabhängigen, reversiblen Reaktionen (Schema 10a), für die



Schema 10. a) Dimerisierung eines Allylzinkkations in einer lösungsmittelabhängigen Metallo-En-Reaktion; $[\text{A}] = [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$; $n = 2$ (isolierte und getrocknete Verbindung), 3 (In-situ-Reaktion).^[69] b) Alkalimetall-katalysierte Dimerisierung von Propen zu 4-Methylpent-1-en.^[154]

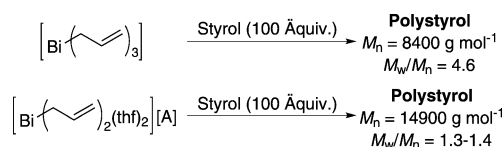
wichtige thermodynamische und kinetische Daten bestimmt wurden. Die dimetallierten Produkte der Dimerisierung wurden in nahezu quantitativen Ausbeuten isoliert. Diese Reaktion ist ein Modellsystem für die Alkalimetall-katalysierte Dimerisierung von Propen zu 4-Methylpent-1-en (Schema 10b),^[154] das ein industrierelevantes (Co-)Monomer ist.^[155]

5.4. Olefinpolymerisation

Der Einsatz von Allylmetallverbindungen als Katalysatoren in Polymerisationsreaktionen mit Koordinations-/Insertions- oder anionischem Mechanismus ist gut dokumentiert.^[2a,8] Der Einfluss der Ladung der Komplexe auf die Polymerisationsergebnisse wurde für Butadien (BD) unter Verwendung von Allylmagnesiuminitiatoren untersucht.^[51] Während kationische und neutrale Allylmagnesiumverbindungen keine Polymerisation von BD initiierten, führte der Einsatz von anionischen und dianionischen Verbindungen zu Polybutadien (PBD) mit niedrigen Polydispersitätsindizes (PDIs) von 1.04–1.10 und hohen 1,2-PBD-Anteilen von 69–

77%. Die Reaktionsgeschwindigkeiten entsprachen der Reihenfolge monoanionisch < dianionisch mit einem stark ausgeprägten Gegenioneneffekt ($\text{Ca} \ll \text{K}$). Als Initiatoren der BD-Polymerisation zeigten sich die Heterodimetallverbindungen ihren Monometallkomponenten hinsichtlich Aspekten wie Aktivität, Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung oder Robustheit überlegen.

Über den Einsatz von Allylverbindungen der Hauptgruppenmetalle als Initiatoren für die kontrollierte radikalische Polymerisation aktivierter Olefine wie Styrol wurde erst kürzlich berichtet, wobei eine Bismutspezies eingesetzt wurde.^[109] Ein Schlüsselergebnis war die verbesserte Aktivität und Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung durch die Verwendung der kationischen Spezies $[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{thf})_2]$ - $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)_4]$ als Initiator anstelle der Neutralverbindung $[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (Schema 11).



Schema 11. Verbesserung der Kontrolle der Molekulargewichtsverteilung bei der radikalischen Polymerisation von Styrol durch Kationisierung des Allylbisinitiators; $[A] = [B(C_6H_3Cl_2)_4]$; PDI = Polydispersitätsindex (M_w/M_n).^[109]

5.5. Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (MOCVD)

Zwei entscheidende Eigenschaften für Verbindungen, die in der metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung (MOCVD) eingesetzt werden, sind ihre Flüchtigkeit und die M-Ligand-Bindungsstärke. Kleine Kohlenwasserstoffliganden gewährleisten eine geeignete Flüchtigkeit der metallorganischen Verbindung und vermeiden Carbide-Inklusionen im abgeschiedenen Material. Unter diesen Liganden zeigt die Allylgruppe eine geringe homolytische Bindungsdissoziationsenergie (BDE), was mit der Resonanzstabilisierung des resultierenden Radikals zu begründen ist (Tabelle 3).^[156] Daher sind homoleptische Allylverbindungen von Ge, Sb, Bi und Te nützliche Vorstufen für Niedertemperatur-MOCVD-Prozesse. $[\text{Ge}(\text{C}_3\text{H}_5)_4]$ und $[\text{Sb}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ wurden als Vorstufen für die Abscheidung von Metaldünnschichten erwähnt.^[107b] Die letztgenannte Verbindung zersetzt sich bei 100–160 °C, wobei 1,5-Hexadien als einziges organisches Zersetzungsprodukt detektiert wurde.^[110b] Ein radikalischer Mechanismus und eine Sb-C₃H₅-BDE von 21.6 kcal mol⁻¹ wurden für diesen Prozess vorgeschlagen, obschon eine reduktive Kupplung

Tabelle 3: Homolytische C-H-Bindungsdissoziationsenergien (BDEs) für Alkane und Propen.^[156]

Verbindung	BDE [kcal mol ⁻¹]	Verbindung	BDE [kcal mol ⁻¹]
Me-H	105.1 ± 0.2	<i>i</i> Pr-H	95.1 ± 1
Et-H	98.2 ± 1	<i>t</i> Bu-H	93.2 ± 1
<i>n</i> Pr-H	97.9 ± 1	Allyl-H	86.3 ± 1.5

nicht ausgeschlossen werden konnte. Das höhere Homologe $[\text{Bi}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ wurde als neue, flüssige Bismutquelle für die MOCVD und Niedertemperatur-MOCVD ($< 300^\circ\text{C}$) von bismuthaltigen Supraleiterfilmen wie $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ untersucht.^[110c,d] Bei der Zersetzung von $[\text{Bi}(\text{C}_3\text{H}_5)_3]$ in Lösung wurde 1,5-Hexadien als einziges organisches Zersetzungsprodukt detektiert, was einen radikalischen Mechanismus nahelegt.^[109] Über die Synthese von Bis(allyl)tellur in „Elektronik-Qualität“ wurde kürzlich berichtet.^[114] Diese Verbindung wurde zur Niedertemperaturabscheidung der Halbleiter CdTe und HgTe genutzt.^[115] Niedrige Temperaturen sind für diese Prozesse vorteilhaft, da Diffusion oder Verdampfen von Cd bzw. Hg so eingeschränkt werden können. Mechanistische Studien an Bis(butenyl)tellur offenbarten radikalische Reaktionspfade für die Zersetzung.^[116]

6. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben einen Überblick über Allylverbindungen der Hauptgruppenmetalle geliefert, die in Reinform isoliert wurden. Nach jüngsten Fortschritten auf diesem Gebiet bleiben die Allylverbindungen nur weniger Elemente unbekannt (Be, Ba, Tl, Pb). Dies ermöglicht ein umfangreiches Verständnis der Trends im Periodensystem hinsichtlich M-Allyl-Wechselwirkungen. Analytische Techniken für die Unterscheidung der möglichen M-Allyl-Bindungssituationen in Lösung und im Festkörper wurden zusammengefasst und ihre Möglichkeiten und Einschränkungen dargestellt. Dies kann auf heteroleptische Allylverbindungen übertragen werden, die nicht in diesem Aufsatz enthalten sind. Grundlegende Eigenschaften der Allylmetallverbindungen wurden entsprechend dem Periodensystem der Elemente systematisiert dargestellt. Dies sollte Chemikern helfen, Allylverbindungen mit bestimmten Eigenschaften suchen, die den Anforderungen ihrer Synthesaufgaben entsprechen.

Abschließend wurden allylspezifische Reaktivitäten diskutiert. Diese umfassen die Allylierung von Carbonylverbindungen und N-Heteroarenen, Allylkupplungen, Polymerisationskatalyse und MOCVD-Prozesse. Dieser Abschnitt konzentriert sich auf neue oder wenig ausgeschöpfte Konzepte und Bereiche in der metallorganischen Hauptgruppenchemie. Arbeiten zum Einfluss der Ladung von Verbindungen auf ihre Reaktivität haben neue Erkenntnisse gebracht. Dabei waren die Nutzung der erhöhten Lewis-Acidität von kationischen Spezies und synergetischer Effekte bei Reaktionen von Heterodimetall-At-Komplexen wichtige Ergebnisse. Berichte über selektive Reaktionen zur C-C-Bindungsknüpfung basierend auf wohldefinierten Verbindungen der verfügbaren schweren Erdalkalimetalle oder des nicht-toxischen Bismuts sollten zukünftige Forschungsarbeiten stimulieren.

Wir hoffen, dass die in diesem Aufsatz vorgestellten Arbeiten dazu beitragen werden, die Entwicklung neuer Anwendungen auf Basis verfügbarer Hauptgruppenmetalle anzuregen. Die wichtigsten zukünftigen Fortschritte sind in den Bereichen stöchiometrischer und katalytischer Allylierungen sowie in der Polymerisationskatalyse zu erwarten.

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

Eingegangen am 8. November 2012
Online veröffentlicht am 8. April 2013

- [1] a) T. Wertheim, *Ann. Chem. Pharm.* **1844**, 51, 289–315; b) F. W. Semmler, *Arch. Pharm.* **1892**, 230, 434–443; c) F. W. Semmler, *Arch. Pharm.* **1892**, 230, 443–448; d) F. Chailenger, D. Greenwood, *Biochem. J.* **1949**, 44, 87–91; e) E. Block, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1158–1203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1135–1178.
- [2] Übersichtsartikel: a) G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimback, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrück, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 157–172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 151–164; b) H. Bönnemann, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 1024–1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 964–975; c) P. Jolly, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 279–291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 283–295.
- [3] a) M. Schlosser, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1627–1634; b) M. Schlosser, O. Desponds, R. Lehmann, E. Moret, G. Rauchschwalbe, *Tetrahedron* **1993**, 49, 10175–10203.
- [4] Zum Beispiel: a) R. W. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 123–130; b) Y. N. Bubnov, *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2 Khim.* **2005**, 46, 140–154.
- [5] S. E. Denmark, N. G. Almstead, *Modern Carbonyl Chemistry* (Hrsg.: J. Otera), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 299–402.
- [6] Zum Beispiel: a) T. H. Chan, I. Fleming, *Synthesis* **1979**, 761–786; b) A. Hosomi, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 200–206.
- [7] Zum Beispiel: a) Y. Nishigaichi, A. Takuwa, Y. Naruta, K. Maruyama, *Tetrahedron* **1993**, 49, 7395–7426; b) E. J. Thomas, *Chem. Commun.* **1997**, 411–418.
- [8] a) J.-F. Carpentier, S. M. Guillaume, E. Kirillov, Y. Sarazin, *C. R. Chim.* **2010**, 13, 608–625; b) spätere, noch nicht in diesem Aufsatz enthaltene Arbeit: S. Standfuß, E. Abinet, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11441–11443.
- [9] In einem komplementären Ansatz wurde auch über metallfreie, säurekatalysierte Allylkupplungen berichtet, z. B.: F. Ding, R. William, F. Wang, X.-W. Liu, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8709–8711.
- [10] H. Nakamura, Y. Yamamoto, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: E. Negishi), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 2919–2934.
- [11] a) G. Wilke, E. W. Müller, M. Kröner, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 33–34; b) G. Wilke, M. Kröner, B. Bogdanović, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 755–756; c) G. Wilke, B. Bogdanović, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 756; d) G. Wilke, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 10–20; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 105–115; e) J. E. Lydon, J. K. Nicholson, B. L. Shaw, M. R. Truter, *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 421–422.
- [12] a) R. Taube, J. Langlotz, J. Sieler, T. Gelbrich, K. Tittes, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 597, 92–104; b) R. Taube, J.-P. Gehrke, P. Böhme, K. Scherzer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 410, 403–416; c) „Catalytic Reaction Mechanisms and Structure-Reactivity Relationships in the Stereospecific Butadiene Polymerization“: R. Taube in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization* (Hrsg.: W. Kaminsky), Springer, Berlin, **1999**, S. 531–547; d) A. R. O'Connor, P. S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4142–4143.
- [13] G. Wilke, US 3,379,706, **1968**.
- [14] Übersichtsartikel: a) G. Courtois, L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 69, 1–44; b) R. A. Benkeser, *Synthesis* **1971**, 347–358; c) M. Schlosser, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 751–756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 701–706; d) D. C. Billington, *Chem. Soc. Rev.* **1985**, 14, 93–120; e) P. Heimbach, P. W. Jolly, G. Wilke, *Adv. Organomet. Chem.* **1970**, 8, 29–86.
- [15] Übersichtsartikel: a) J. W. J. Kennedy, D. G. Hall, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4880–4887; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4732–4739; b) I. Marek, G. Sklute, *Chem. Commun.* **2007**, 1683–1691; c) J. F. Bower, I. S. Kim, R. L. Patman, M. Krische, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 36–48; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 34–46; d) Y. Yamamoto, N. Asao, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2207–2293; e) S. E. Denmark, J. Fu, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2763–2793; f) D. G. Hall, *Synlett* **2007**, 1644–1655; g) J. F. Hartwig, M. J. Pouy, *Top. Organomet. Chem.* **2011**, 34, 169–208; h) J. F. Hartwig, L. M. Stanley, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1461–1475; i) K. J. Szabó, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 136–143; j) Y. Yamamoto, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 243–249.
- [16] a) Y. Tamaru, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2647–2656; b) K. J. Szabó, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5268–5275.
- [17] F. Guibé, *Tetrahedron* **1998**, 54, 2967–3042.
- [18] J. L. van der Baan, T. A. J. van der Heide, J. van der Louw, G. W. Klumpp, *Synlett* **1995**, 1–12.
- [19] N. T. Patil, Y. Yamamoto, *Top. Organomet. Chem.* **2006**, 19, 91–113.
- [20] L. F. Tietze, T. Kinzel, C. C. Brazel, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 367–378.
- [21] E. Hevia, R. E. Mulvey, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6576–6578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6448–6450.
- [22] Übersichtsartikel über Verbindungen des sterisch anspruchsvollen Bis(silyl)allylliganden $[\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH})\text{CHSiMe}_3]^-$, die meist stabiler, aber auch weniger reaktiv als ihre Stammverbindungen sind (z. B.: Lit. [23]), sind kürzlich erschienen: a) S. C. Chmely, T. P. Hanusa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1321–1337; b) S. A. Solomon, R. A. Layfield, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 2469–2483.
- [23] M. J. Harvey, T. P. Hanusa, V. G. Young, Jr., *Angew. Chem.* **1999**, 111, 241–242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 217–219.
- [24] Eine Methallylverbindung wurde hergestellt. Der Einfachheit halber ist in Schema 1 stattdessen eine Allylverbindung gezeigt (vgl. Lit. [84]).
- [25] Einkristallstrukturanalysen haben auch Beispiele für $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -Koordinationsmodi mit lokalisierten C-C-Bindungen des Allylliganden im Festkörper offenbart (z. B.: Lit. [65,85]). Für Verbindungen, die bei tiefen Temperaturen Allylliganden in $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -Koordinationsmodi mit lokalisierten C-C-Bindungen zeigen (wie durch Einkristallstrukturanalyse belegt), wurde über eine Delokalisation der Elektronen im Allylliganden bei höheren Temperaturen berichtet (ermittelt per IR- und CP-MAS- ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie): Lit. [65,66,68].
- [26] Eine Übertragung von Saunders' Isotopenstörtechnik (Abschnitt 3.2) von ^{13}C -NMR-Experimenten in Lösung auf ^{13}C -NMR-Experimente im Festkörper ist wegen der geringeren Auflösung der Experimente im Festkörper wahrscheinlich nicht möglich.
- [27] Dieses Phänomen wurde für die gemischte Hauptgruppenelement/Übergangsmetall-Allylverbindung $[\text{Cu}_5\text{Cl}_5(\text{C}_3\text{H}_5)_4\text{Si}]$ berichtet: siehe Lit. [101].
- [28] Für $[\text{KSn}(\text{Me}_3\text{SiCH}(\text{CH})\text{CHSiMe}_3)_3(\text{thf})]$ wurde ein relativ kleiner K-C-Abstand ohne signifikante K-C-Bindungswechselwirkungen berichtet ($\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2$ - gegenüber $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ -Bindung): R. A. Layfield, F. García, J. Hannauer, S. M. Humphrey, *Chem. Commun.* **2007**, 5081–5083.
- [29] Ein Assoziationsgrad von zwei wurde kryoskopisch für eine Allyllithiumverbindung bestimmt (Lit. [37e]). Für andere Verbindungen wurde angenommen oder gezeigt, dass sie in Lösung monomer vorliegen (Lit. [37e,72]). DOSY-NMR-Spektroskopie ist eine andere Methode, die Einblicke in den Assoziationsgrad geben sollte, wurde aber hier noch nicht angewendet.
- [30] Ein Vergleich der analytischen Daten einer Reihe eng verwandter Verbindungen in Lösung ist als Strategie zur Unter-

- suchung der M-Allyl-Wechselwirkungen in $[MZn-(Me_3SiCH(CH)CHSiMe_3)_3]$ ($M = Li, Na, K$) beschrieben worden: C. K. Gren, T. P. Hanusa, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2007**, 26, 1643–1649.
- [31] Im Fall einer Lösung von Allyllithium in THF wurde von einer unsymmetrischen oder verzerrten η^3 -Koordinations berichtet, in der das Metallzentrum zwischen zwei Positionen über einer Allylebene oszilliert, von denen eine näher am C1-Terminus und die andere näher am C3-Terminus ist (vgl. Abschnitt 4.1.).
- [32] J. C. W. Chien, H. C. Dehm, *Chem. Ind.* **1961**, 745–746.
- [33] M-Allyl- σ -Wechselwirkungen müssen auch möglich sein. Dieses Kriterium kann als erfüllt angesehen werden.
- [34] Ein bimolekularer Übergangszustand wurde aus Gründen der Platzersparnis gewählt. Ein Cluster einer Allyl-Grignard-Verbindung mit $\mu_3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -Koordinations des Allylliganden ist literaturbekannt (Lit. [55b]).
- [35] Ein bimolekularer Übergangszustand wurde aus Gründen der Platzersparnis gewählt. Das kleinste Oligomer einer Allylmetallverbindung mit $\mu_2\text{-}\eta^3\text{-}\eta^3$ -Koordinations der Allylliganden ist ein Tetramer (Lit. [42]).
- [36] Eine Ausnahme zu diesem Trend ist die Gruppe 12, in der die Allylaustauschraten der homoleptischen Verbindungen der Reihenfolge $Hg < Zn < Cd$ entsprechen (vgl. Abschnitt 4.3.).
- [37] a) M. Schlosser, M. Stähle, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 497–499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 487–489; b) W. Neugebauer, P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 198, C1–C3; c) M. Stähle, M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 220, 277–283; d) S. Brownstein, S. Bywater, D. J. Worsfold, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 199, 1–8; e) W. R. Winchester, W. Bauer, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 177–179.
- [38] a) T. B. Thompson, W. T. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5459–5464; b) N. J. R. van Eikema Hommes, M. Bühl, P. von R. Schleyer, Y.-D. Wu, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 409, 307–320.
- [39] a) Li: siehe Lit. [38a]; b) Na: siehe Lit. [150]; c) K: siehe Lit. [38a]; d) Rb: Allylrubidium wurde lediglich in situ generiert und untersucht, aber nicht isoliert; e) Cs: siehe Lit. [38a].
- [40] H. Köster, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3422–3426; TMEDA = Tetramethylethylenediamin.
- [41] U. Schumann, E. Weiss, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 322, 299–307; PMDTA = Pentamethyldiethylenetriamin.
- [42] Na: C. H. McMillen, C. K. Gren, T. P. Hanusa, A. L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 364, 61–68.
- [43] K: a) C. K. Gren, T. P. Hanusa, A. L. Rheingold, *Main Group Chem.* **2009**, 8, 225–235; b) C. K. Simpson, R. E. White, C. N. Carlson, D. A. Wroblewski, C. J. Kuehl, T. A. Croce, I. M. Steele, B. L. Scott, V. G. Young, Jr., T. P. Hanusa, A. P. Stattelberger, K. D. John, *Organometallics* **2005**, 24, 3685–3691; c) K. T. Quisenberry, C. K. Gren, R. E. White, T. P. Hanusa, W. W. Brennessel, *Organometallics* **2007**, 26, 4354–4356.
- [44] Rb: Allylrubidiumverbindungen sind noch nicht mit Einkristallstrukturanalysen untersucht worden. Über eine η^3 -Koordinations von Diphenylmethyl-, Benzyl- und Fluorenylliganden an Rubidiumzentren wurde jedoch berichtet: a) J. S. Alexander, D. G. Allis, B. S. Hudson, K. Ruhlandt-Senge, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15002–15003; b) D. Hoffmann, W. Bauer, F. Hampel, N. J. R. V. Hommes, P. von R. Schleyer, P. Otto, U. Pieper, D. Stalke, D. S. Wright, R. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 528–536; c) D. Hoffmann, F. Hampel, P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 456, 13–17.
- [45] Cs: siehe Lit. [43c].
- [46] a) O. Desponds, L. Franzini, M. Schlosser, *Synthesis* **1997**, 150–152; b) A. A. Morton, M. L. Brown, M. E. T. Holden, R. L. Letsinger, E. E. Magat, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 2224–2228.
- [47] C. Strohmman, K. Lehmen, S. Dilsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8102–8103.
- [48] G. Wiegand, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 405, 101–108.
- [49] a) S. C. Chmely, T. P. Hanusa, W. W. Brennessel, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6006–6010; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5870–5874; Berichtigung: S. C. Chmely, T. P. Hanusa, W. W. Brennessel, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7078; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6924; b) L. W. Chung, T. H. Chan, Y.-D. Wu, *Organometallics* **2005**, 24, 1598–1607.
- [50] Zum Beispiel: T. Psarras, R. E. Dessy, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5132–5135.
- [51] C. Lichtenberg, T. P. Spaniol, I. Peckermann, T. P. Hanusa, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 811–821.
- [52] Eine η^1 -Allyl-Grignard-Verbindung wurde zuvor isoliert und vollständig charakterisiert: M. Marsch, K. Harms, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 706–707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 696–697.
- [53] H. E. Zieger, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 1976–1977.
- [54] Für Allyl-Grignard-Reagentien kann ein η^1 -Koordinationsmodus des Allylliganden bei tiefen Temperaturen in Lösung detektiert werden. Die Kinetik des Austauschprozesses wurde untersucht: E. A. Hill, W. A. Boyd, H. Desai, A. Darki, L. Bivens, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 514, 1–11.
- [55] a) P. J. Bailey, S. T. Liddle, C. A. Morrison, S. Parsons, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4595–4598; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4463–4466; b) R. A. Layfield, T. H. Bullock, F. García, S. M. Humphrey, P. Schüller, *Chem. Commun.* **2006**, 2039–2041.
- [56] S. C. Chmely, C. N. Carlson, T. P. Hanusa, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6344–6345.
- [57] a) P. Jochmann, T. S. Dols, T. P. Spaniol, L. Perrin, L. Maront, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5825–5829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5715–5719; b) P. West, M. C. Woodville, (The Dow Chemical Company), DE 2132955, **1972**; c) P. West, M. C. Woodville, (The Dow Chemical Company), US Patent 3766281, **1973**.
- [58] P. Jochmann, S. Maslek, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2011**, 30, 1991–1997.
- [59] P. Jochmann, T. P. Spaniol, S. C. Chmely, T. P. Hanusa, J. Okuda, *Organometallics* **2011**, 30, 5291–5296.
- [60] C. Lichtenberg, P. Jochmann, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5872–5875; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5753–5756.
- [61] P. Jochmann, J. P. Davin, S. Maslek, T. P. Spaniol, Y. Sarazin, J.-F. Carpentier, J. Okuda, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9176–9181.
- [62] K. T. Quisenberry, R. E. White, T. P. Hanusa, W. W. Brennessel, *New J. Chem.* **2010**, 34, 1579–1584.
- [63] a) K.-H. Thiele, P. Zdzunneck, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 10–17; b) H. Lehmkuhl, I. Döring, R. McLane, H. Nehl, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 221, 1–6.
- [64] Zum Beispiel: a) T. M. Cotton, S. G. Schultz, R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7960–7962; b) R. L. Soucy, D. Kozhinov, V. Behar, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1947–1952; c) J. Mulzer, M. Kappert, G. Huttner, I. Jibril, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 726–727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 704–705.
- [65] C. Lichtenberg, J. Engel, T. P. Spaniol, U. Englert, G. Raabe, J. Okuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9805–9811.
- [66] R. Benn, H. Grondey, H. Lehmkuhl, H. Nehl, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1303–1305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1279–1280.
- [67] R. Benn, E. G. Hoffmann, H. Lehmkuhl, H. Nehl, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 146, 103–112.
- [68] E. G. Hoffmann, H. Nehl, H. Lehmkuhl, K. Seevogel, W. Stempfle, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1364–1377.
- [69] C. Lichtenberg, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8225–8229; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8101–8105.
- [70] Siehe Lit. [67].

- [71] H. Lehmkuhl, I. Döring, H. Nehl, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 221, 7–11.
- [72] K.-H. Thiele, J. Köhler, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 365–370.
- [73] Entsprechend einer Literaturrecherche mit SciFinder gibt es zwölf Publikationen, in denen Bis(allyl)cadmium erwähnt wird. Nach 1981 wurde das Reagens nicht mehr genutzt: Y. Kishi, *Pure Appl. Chem.* **1981**, 53, 1163–1180.
- [74] A. E. Borisov, I. S. Savel'eva, S. R. Serdyuk, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1965**, 924–925; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1965**, 896–897.
- [75] H. E. Zieger, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 2826–2828.
- [76] C. Lichtenberg, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 2254–2262.
- [77] Die verfügbaren Daten ermöglichen nur einen groben Vergleich zwischen den Bor- und Aluminiumverbindungen (Lit. [82, 83]).
- [78] a) B. M. Mikhailov, F. B. Tutorskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1958**, 123, 479–482; b) A. V. Topchiev, A. A. Prokhorova, Y. M. Paushkin, M. V. Kurashev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1958**, 370–371; c) A. V. Topchiev, Y. M. Paushkin, A. A. Prokhorova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1959**, 129, 598–599; d) L. I. Zakharkin, V. I. Stanko, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1960**, 1896–1898; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1960**, 1774–1776.
- [79] Y. V. Vishnevskii, L. V. Vilkov, A. N. Rykov, N. M. Karasev, Y. N. Bubnov, M. E. Gurskii, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2005**, 54, 99–102.
- [80] B. M. Mikhailov, V. S. Bogdanov, G. V. Lagodzinskaya, V. F. Pozdnev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1966**, 386; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1966**, 366.
- [81] Y. N. Bubnov, M. E. Gurskii, I. D. Gridnev, A. V. Ignatenko, Y. A. Ustynyuk, V. I. Mstislavsky, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 424, 127–132.
- [82] V. S. Bogdanov, G. V. Lagodzinskaya, V. F. Pozdnev, B. M. Mikhailov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1966**, 944–945; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1966**, 908.
- [83] a) C. Lichtenberg, D. Robert, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2010**, 29, 5714–5721; b) C. Lichtenberg, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Organometallics* **2011**, 30, 4409–4417.
- [84] G. Ménard, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 4485–4488; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4409–4412.
- [85] I. Peckermann, G. Raabe, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5061–5063.
- [86] I. Peckermann, Dissertation **2010**, RWTH Aachen.
- [87] a) T. H. Chan, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3228–3229; b) K. Koszinowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6032–6040.
- [88] C. Elschenbroich in *Organometallchemie*, 6. Auflage, Teubner, Wiesbaden, **2008**, S. 127.
- [89] T. Abe, H. Kurosawa, R. Okawara, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 25, 353–358.
- [90] a) E. L. Kropa (American Cyanamid Company), Patent US 2388161, **1945**; b) A. D. Petrov, L. L. Shchukovskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1952**, 564–565.
- [91] P. Mazerolles, M. Lesbre, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1959**, 248, 2018–2020.
- [92] K. V. Vijayaraghavan, *J. Indian Chem. Soc.* **1945**, 22, 135–140.
- [93] M. Fishwick, G. H. Wallbridge, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 25, 69–79.
- [94] A. E. Borisov, N. V. Novikova, N. A. Chumaevskii, E. B. Shkirtil, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1967**, 173, 855–858.
- [95] a) G. Davidson, P. G. Harrison, E. M. Riley, *Spectrochim. Acta* **1973**, A29, 1265–1272; b) V. A. Petukhov, V. F. Mironov, P. P. Shorygin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1964**, 2203–2206; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1964**, 2099–2101.
- [96] M. Fishwick, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 57–63.
- [97] H. Kwart, J. Slutsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2515–2516.
- [98] J. Slutsky, H. Kwart, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 8678–8685.
- [99] J. A. Verdone, J. A. Mangravite, N. M. Scarpa, H. G. Kuivila, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 843–849.
- [100] E. Matarasso-Tchiroukhine, P. Cadiot, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 121, 169–176.
- [101] T. Dužak, V. Kinzhybalo, K. Šlepokura, V. Olijnyk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 2324–2327.
- [102] H. Gilman, J. Eisch, *J. Org. Chem.* **1955**, 20, 763–769.
- [103] a) P. R. Austin, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 3514–3518; b) H. Gilman, E. B. Towne, H. L. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 4689–4693; c) J. Cai, A. D. Davies, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1743–1746; d) H. Gilman, E. Bindschadler, *J. Org. Chem.* **1953**, 18, 1675–1678.
- [104] a) K. Kawakami, H. G. Kuivila, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 1502–1504; b) U. Weidner, A. Schweig, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 167–168; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 146–147; c) K. Y. Burshtein, A. N. Isaev, P. P. Shorygin, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 361, 21–25; d) R. D. Bach, P. A. Scherr, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 14, 1099–1102; e) K. Y. Burshtein, P. P. Shorygin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1987**, 2764–2769; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1987**, 2563–2567; f) K. Y. Burshtein, P. P. Shorygin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1988**, 1330–1335; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1988**, 37, 1169–1173; g) A. N. Isaev, *Zh. Fiz. Khim.* **2004**, 78, 56–62.
- [105] Eine Beteiligung der d_M-Orbitale wurde auch diskutiert (aber vgl.: Lit. [104b]): J. Nagy, J. Reffy, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 23, 79–85.
- [106] a) E. Gryszkiewicz-Trochimowski, E. Zambrzycki, *Rocz. Chem.* **1926**, 6, 794–803; b) K. V. Vijayaraghavan, *J. Indian Chem. Soc.* **1945**, 22, 141–146; c) W. J. Jones, W. C. Davies, S. T. Bowden, C. Edwards, V. E. Davis, L. H. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1446–1450; d) D. K. Srivastava, L. K. Krannich, C. L. Watkins, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3502–3506.
- [107] a) A. E. Borisov, N. V. Novikova, A. N. Nesmeyanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1963**, 1506–1507; b) W. Huns, T. Chen, C. Xu, J. F. Roeder, T. H. Baum, M. A. Petruska, M. Stender, (Advanced Technology Materials, Inc.), WO 2008/057616 A2, **2008**.
- [108] A. E. Borisov, M. A. Osipova, A. N. Nesmeyanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1963**, 1507–1509.
- [109] C. Lichtenberg, F. Pan, T. P. Spaniol, U. Englert, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 13186–13190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 13011–13015.
- [110] a) X. Ren, K. B. Kahen, M. Holland, patent US 20120205586, **2012**; b) S. H. Li, C. A. Larsen, G. B. Stingfellow, *J. Electron. Mater.* **1991**, 20, 457–463; c) J.-Y. Hyeon, M. Lisker, M. Silinskas, E. Burte, F. T. Edelmann, *Chem. Vap. Deposition* **2005**, 11, 213–218; d) T. Chen, C. Xu, B. Hendrix, W. Huns, T. M. Cameron, M. Stender, G. T. Stauff, J. F. Roeder, (Advanced Technology Materials Inc.), WO 2009/059237, **2009**.
- [111] S. Le Serre, J.-C. Guillemin, T. Karpati, L. Soos, L. Nyulászi, T. Veszprémi, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 59–68.
- [112] P. P. Phadnis, V. K. Jain, A. Klein, T. Schurr, W. Kaim, *New J. Chem.* **2003**, 27, 1584–1591.
- [113] Dies steht im Gegensatz zu a) [Cu₅Cl₅(C₅H₅)₄Si] (Cu...C=C-Wechselwirkungen, Lit. [101]) und b) [Bi(η¹-C₅H₅)₃] (intermolekulare Bi...C=C-Wechselwirkungen): J. Lorberth, W. Massa, S. Wocadlo, I. Sarraje, S.-H. Shin, X.-W. Li, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 485, 149–152.
- [114] K. T. Higa, D. C. Harris, *Organometallics* **1989**, 8, 1674–1678.
- [115] R. Korenstein, W. E. Hoke, P. J. Lemonias, K. T. Higa, D. C. Harris, *J. Appl. Phys.* **1987**, 62, 4929–4932.
- [116] J. Stevenson, W. Bell, J. Ferry, D. J. Cole-Hamilton, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 449, 141–145.
- [117] R. W. Gedridge, Jr., K. T. Higa, R. A. Nissan, *Organometallics* **1991**, 10, 286–291.

- [118] a) R. H. Jones, T. A. Hamor, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 234, 299–308; b) Y. Matano, H. Suzuki, N. Azuma, *Organometallics* **1996**, 15, 3760–3765; c) M. V. Musalov, V. A. Potapov, S. V. Amosova, M. V. Musalova, K. A. Volkova, *Zh. Obshch. Khim.* **2011**, 81, 1749–1750; *Russ. J. Gen. Chem.* **2011**, 81, 2201–2202; d) A. V. Makhaeva, N. A. Makhaeva, L. I. Larina, S. V. Amosova, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1964–1968.
- [119] Der Begriff „allylspezifisch“ soll nicht ausdrücken, dass ein bestimmter Reaktionstyp unmöglich für Nicht-Allylverbindungen realisiert werden kann. Er wird genutzt, um Reaktionen, die für Allylverbindungen bereitwilliger ablaufen, und Reaktionen oder Konzepte, die vor allem für Allylverbindungen untersucht wurden, zu beschreiben.
- [120] Eine Klassifizierung von Allylmittelreagentien hinsichtlich des stereochemischen Verlaufs von Reaktionen mit Carbonylverbindungen wurde von Denmark et al. aufgestellt: a) S. E. Denmark, E. J. Weber, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 1655–1660; b) Lit. [5].
- [121] R. Qiu, X. Xu, L. Peng, Y. Zhao, N. Li, S. Yin, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 6172–6182.
- [122] a) R. Qiu, X. Xu, Y. Li, G. Zhang, Y. Li, G. Zhang, L. Shao, D. An, S. Yin, *Chem. Commun.* **2009**, 1679–1681; b) R. Qiu, G. Uhang, Y. Zhu, X. Xu, L. Shao, Y. Li, D. An, S. Yin, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 6488–6494.
- [123] a) X. Li, A. Kurita, S. Man-e, A. Orita, J. Otera, *Organometallics* **2005**, 24, 2567–2569; b) D. L. An, Z. Peng, A. Orita, A. Kurita, S. Man-e, K. Ohkubo, X. Li, S. Fukuzumi, J. Otera, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1642–1647.
- [124] X. Zhang, R. Qiu, N. Tan, S. Yin, J. Xia, S. Luo, C.-T. Au, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 153–156.
- [125] Y. Nagano, A. Orita, J. Otera, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 643–646.
- [126] Y. Z. Jin, N. Yasuda, H. Furuno, J. Inanaga, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 8765–8768.
- [127] A. J. Wooten, J. G. Kim, P. J. Walsh, *Org. Lett.* **2007**, 9, 381–384.
- [128] P. Sreekanth, S.-W. Kim, T. Hyeon, B. M. Kim, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 936–938.
- [129] K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4224–4227.
- [130] P. Galletti, F. Moretti, C. Samorì, E. Tagliavini, *ChemSusChem* **2009**, 2, 1045–1050.
- [131] a) G. Liu, Y. Gao, X. Lu, M. Liu, F. Zhang, H. Li, *Chem. Commun.* **2008**, 3184–3186; b) G. Liu, Y. Sun, J. Wang, C. Sun, F. Zhang, H. Li, *Green Chem.* **2009**, 11, 1477–1481.
- [132] K. Deleersnyder, D. Shi, K. Binnemans, T. N. Parac-Vogt, *J. Alloys Compd.* **2008**, 451, 418–421.
- [133] Y. Nagano, A. Orita, J. Otera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 2183–2189.
- [134] J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, A. D. Krishna, K. Sadasiv, C. J. Chary, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 248–249.
- [135] B. V. Lingaiah, G. Ezekiel, T. Yakaiah, G. V. Reddy, P. S. Rao, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 4315–4318.
- [136] A. Yanagisawa, Y. Nakamura, T. Arai, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 15, 1909–1913.
- [137] J. G. Kim, K. M. Waltz, I. F. Garcia, K. Kwiatkowski, P. J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12580–12585.
- [138] Der Katalysator wird in situ synthetisiert. Eine dimere Anordnung in Lösung wurde ermittelt (a), während im Festkörper eine trimere Spezies beobachtet wurde (b): a) C. Martin, *Design and Application of Chiral Ligands for the Improvement of Metal-Catalyzed Asymmetric Transformations, Dissertation*, MIT, Cambridge, **1989**; b) T. J. Davis, J. Balsells, P. J. Carroll, P. J. Walsh, *Org. Lett.* **2001**, 3, 699–702.
- [139] Der Einsatz einer verwandten Spezies mit einem zusätzlichen Diaminoliganden wurde beschrieben: S. Kii, K. Maruoka, *Chirality* **2003**, 15, 68–70.
- [140] a) X. Zhang, D. Chen, X. Liu, X. Feng, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5227–5233; b) K. Zheng, B. Qin, X. Liu, X. Feng, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8478–8483; c) J. Huang, X. Chen, Y. Wen, X. Liu, X. Feng, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 287–294.
- [141] Z. Li, B. Plancq, T. Ollevier, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 3144–3147.
- [142] Zum Beispiel: S. Goldmann, J. Stoltefuss, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1587–1605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1559–1578.
- [143] Zum Beispiel: a) D. M. Stout, A. I. Meyers, *Chem. Rev.* **1982**, 82, 223–243; b) A. Sausins, G. Duburs, *Heterocycles* **1988**, 27, 269–289.
- [144] Zugabe von Pyridin zu einer Lösung von $[Zn(C_3H_5)_2]$ in C_6D_6 oder $[D_8]THF$ führt zu Adduktbildung, wie NMR-spektroskopisch gezeigt wurde. Keine nachfolgende Carbometallierung wurde beobachtet: 1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 3.36 (br. s, 8H, CH_2CHCH_2), 6.62–6.66 (m, 4H, m - C_5H_5N), 6.78 (quint, 2H, $^2J_{HH}$ = 11.0 Hz, CH_2CHCH_2), 6.94–6.98 (m, 2H, p - C_5H_5N), 8.48–8.50 ppm (m, 4H, o - C_5H_5N). Siehe auch Lit. [150].
- [145] Y. N. Bubnov, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 235–244.
- [146] Ein Übersichtsartikel über $[B(C_3H_5)_3]$ inklusive der Reaktivität dieser Verbindung gegenüber Pyridin(derivaten) findet sich unter: Y. N. Bubnov, *Vestn. Mosk. Univ. Ser. Khim.* **2005**, 46, 140–154.
- [147] Y. N. Bubnov, E. E. Demina, A. V. Ignatko, *Russ. Chem. Bull.* **1997**, 46, 627–628.
- [148] P. Jochmann, T. S. Dols, T. P. Spaniol, L. Perrin, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7962–7965; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7795–7798.
- [149] P. Jochmann, V. Leich, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12115–12122.
- [150] C. Lichtenberg, T. P. Spaniol, L. Perrin, L. Maron, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 6448–6452.
- [151] Zum Beispiel: a) P. S. Waterman, W. P. Giering, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 155, C47–C50; b) R. Poli, L.-S. Wang, *Polyhedron* **1998**, 17, 3689–3700.
- [152] 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, *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.
- [153] Erste Arbeiten auf diesem Gebiet: a) M. Gaudemar, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1971**, 273, 1669–1672; b) Y. Frangin, M. Gaudemar, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1974**, 278, 885–887; c) M. Bellassoued, Y. Frangin, M. Gaudemar, *Synthesis* **1977**, 205–208; d) P. Knochel, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1039–1042; e) P. Knochel, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1043–1046; f) P. Knochel, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4427–4430; g) P. Knochel, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4431–4434; h) P. Knochel, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5727–5730.
- [154] A. W. Shaw, C. W. Bittner, W. V. Bush, G. Holzman, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 3286–3289.
- [155] a) TPX, Mitsui Chemicals, Inc. <http://www.mitsuichemicals.com/tpx.htm>; b) R. S. Smith, (Ethyl Corporation), EP 405366 A2, **1991**; c) M. Watanabe, N. Ishihara, (Idemitsu Kosan Company Ltd.), EP 481480 A1, **1992**; d) T. M. Pettijohn, M. E. Lahier, H. L. Hsieh, (Phillips Petroleum Company), patent US 5233114, **1993**; e) R. S. Smith (Ethyl Corporation), patent US 5243119, **1993**; f) N. Kanji, A. Takashi (Ube Industries), JP 633644 A, **1994**; g) N. Kanji, M. Koji, M. Riichi, (Ube Industries), JP 6305987 A, **1994**.
- [156] a) D. F. McMillen, D. M. Golden, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1982**, 33, 493–532; b) R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 67. Aufl., CRC, Boca Raton, **1986**, S. F178.