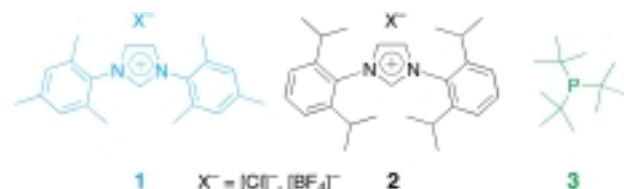


- [20] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, 378, 701–703.
- [21] O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4405–4412.
- [22] O. Kahn, J. Larionova, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **1999**, 945–952.
- [23] S. G. Vulfson, *Molecular Magnetochemistry*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, **1998**.
- [24] J. J. Borras-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6081–6088.
- [25] D. Altbir, P. Vargas, J. d'Albuquerque e Castro, U. Raff, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 13604–13609.
- [26] G. Antorrena, F. Palacio, M. Castro, R. Pellaux, S. Decurtins, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 196–197, 581–583.
- [27] N. H. Furman, C. O. Miller in *Inorg. Synthesis*, Vol. III (Hrsg.: L. F. Audrieth), McGraw-Hill, New York, **1950**, S. 160–163.
- [28] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473.
- [29] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.

sind diese Systeme in der Grignard-Kreuzkupplung von Arylchloriden mit Arylmagnesiumhalogeniden weniger aktiv. Ihr Nachteil liegt in der Notwendigkeit hoher Temperaturen, die Selektivitätsprobleme zur Folge haben.^[5] Der gleiche Nachteil besteht bei der Verwendung des heterogenen Katalysators Ni/C.^[6]

Wir berichten hier über das erste System für die Kreuzkupplung von Arylchloriden mit aromatischen Grignard-Reagentien in hohen Ausbeuten bereits bei Raumtemperatur. Ein weiterer Vorteil des beschriebenen Systems besteht darin, dass günstige Nickelkatalysatoren verwendet werden. In dieser breit anwendbaren Reaktion haben sich die luftstabilen Imidazoliumsalze **1** und **2** sowie Tris-*tert*-butylphosphan **3** als die am besten geeigneten Liganden in Verbindung mit Nickel(II)-diacetylacetonat erwiesen.



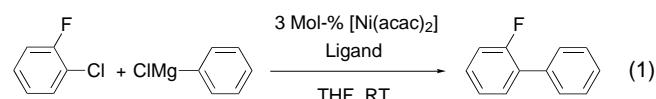
Eine Nickel-katalysierte Kreuzkupplung von Arylchloriden mit Aryl-Grignard-Reagentien**

Volker P. W. Böhm, Thomas Weskamp,
Christian W. K. Gstöttmayr und
Wolfgang A. Herrmann*

Professor Wilhelm Keim zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Nickel- oder Palladium-katalysierte Grignard-Kreuzkupplung ist eine wichtige Synthesemethode zur Herstellung von Biarylen, Terphenylen sowie Oligoarylen.^[1, 2] Diese Verbindungen sind Bausteine von Naturstoffen, flüssigkristallinen Materialien, Polymeren und Liganden.^[3] Obwohl sich sterisch anspruchsvolle Phosphane und Imidazolin-2-ylidene als aktivierende Liganden in Kombination mit Palladium(0) für Kreuzkupplungen von Arylchloriden erwiesen haben,^[4]

Um die Suche nach einem geeigneten Katalysatorsystem zu beschleunigen,^[7] verwendeten wir ein auf der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie basierendes Screening-Verfahren. Dieses ermöglicht die Evaluierung einer großen Zahl von Phosphanen, Arsanen und N-heterocyclischen Carbenen als Liganden in Kombination mit verschiedenen Metallsalzen.^[8] Bereits im ersten Durchgang erhält man auf diese Weise eine semi-quantitative Aussage über die Aktivität. Die ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektroskopie wurde aus mehreren Gründen als Analysemethode gewählt,^[9] unter anderem wegen der beschriebenen Inertheit der C-F-Bindung unter den Reaktionsbedingungen.^[10] Phenylmagnesiumchlorid und 1-Chlor-2-fluorbenzol haben sich als geeignete Substrate für dieses Assay erwiesen [Gl. (1)]. Da die Resultate des Screenings in diesem Stadium



noch nicht quantitativ exakt sein mussten, nahmen wir zur Vereinfachung an, dass der Integrationsfehler auf Grund der Entkopplung der Protonen und die Abweichungen durch Defluorierung vernachlässigbar klein seien.^[11]

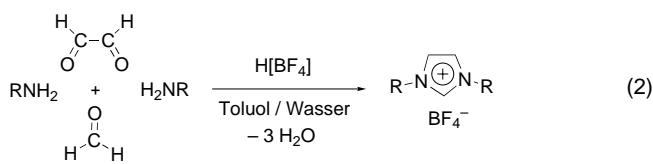
Im Allgemeinen sind Imidazoliumsalze als Vorstufen zu N-heterocyclischen Carbenen^[12] besonders für High-Throughput-Ansätze geeignet, weil ihre Synthese unter milden Bedingungen über eine Multikomponenten-Eintopfreaktion in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit^[13] viel einfacher parallelisiert werden kann, als dies beispielsweise im Fall von Phosphanen möglich ist. Mit geeigneten Gegenionen wie $[\text{BF}_4]^-$ oder $[\text{PF}_6]^-$ können die reinen Produktsalze durch einfache Filtration oder Phasentrennung isoliert werden [Gl. (2)].^[11, 14]

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dipl.-Chem. V. P. W. Böhm, Dr. T. Weskamp,^[+] Dipl.-Chem. C. W. K. Gstöttmayr
Anorganisch-chemisches Institut der
Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching bei München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13473
E-mail: lit@arthur.anorg.chemie.tu-muenchen.de

[+] Neue Adresse:
Symyx Technologies
3100 Central Expressway, Santa Clara, CA 95051 (USA)

[**] N-Heterocyclische Carbene, 27. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von Aventis R&T, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), vom Bayerischen Forschungsverbund Katalyse (FORKAT), von der Degussa-Hüls AG und vom Fonds der Chemischen Industrie (Stipendien für V.P.W.B. und T.W.) unterstützt. Die Autoren danken C. Broßmer, K. Denk, R. W. Eckl, M. G. Gardiner, J. Schwarz und C.-P. Reisinger für die Herstellung von Liganden für das Screening sowie T. Boussie von Symyx Technologies für die hilfreiche Diskussion. – 26. Mitteilung: V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 186–190.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Die erste Prüfung bei Raumtemperatur lieferte folgendes Ergebnis: 1) $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ (acac = Acetylacetonat) ist deutlich aktiver als $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ (dba = Dibenzylidenaceton) oder $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 2) die Imidazoliumsalze **1** und **2** sowie das Phosphan **3** sind die besten Liganden und erreichen die höchste Selektivität, 3) nur eine äquimolare Menge der Steuerliganden bezogen auf das Metall ist notwendig, und 4) die Anionen der Imidazoliumsalze haben keinen Einfluss auf deren Aktivität oder Selektivität.

Die aktivsten Systeme wurden in präparativen Ansätzen mit verschiedenen Arylchloriden und Arylmagnesiumverbindungen verglichen (Tabelle 1). Die elektronischen Eigen-

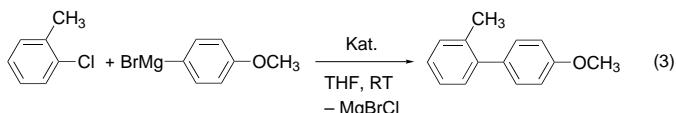
Tabelle 1. Die Ni-katalysierte Grignard-Kreuzkupplung bei Raumtemperatur.^[a]

Nr.	R ¹	4		5	X	Ausb. (6) [%] ^[b]		
		E	R ²			1	2	3
1	H	N	H		Cl	>99	>99	92
2	4-CF ₃ ^[c]	C	H		Cl	90	96	47
3	4-CH ₃	C	H		Cl	72	81	89
4	4-OCH ₃	C	H		Cl	67	71	71
5	2-CH ₃	C	H		Cl	70	73	72
6	2,6-(CH ₃) ₂	C	H		Cl	4	13	12
7	H	N	4-OCH ₃		Br	>99	>99	>99
8	4-CF ₃ ^[c]	C	4-OCH ₃		Br	>99	>99	38
9	H	C	4-OCH ₃		Br	95	93	>99
10	4-CH ₃	C	4-OCH ₃		Br	85	88	87
11	2-CH ₃	C	4-OCH ₃		Br	77	77	77
12	2,6-(CH ₃) ₂	C	4-OCH ₃		Br	8	5	28
13	H	N	2,4,6-(CH ₃) ₃		Br	>99	>99	94
14	4-CF ₃ ^[c]	C	2,4,6-(CH ₃) ₃		Br	78	91	52
15	H	C	2,4,6-(CH ₃) ₃		Br	99	>99	99
16	4-CH ₃	C	2,4,6-(CH ₃) ₃		Br	96	95	>99
17	4-OCH ₃	C	2,4,6-(CH ₃) ₃		Br	98	98	87
18	2-CH ₃	C	2,4,6-(CH ₃) ₃		Br	78	77	75
19	2,6-(CH ₃) ₂	C	2,4,6-(CH ₃) ₃		Br	3	2	5

[a] 1.0 Äquiv. Arylchlorid, 1.5 Äquiv. Grignard-Reagens, 3 Mol-% $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$, 3 Mol-% Ligand, THF, RT, $t=18$ h. [b] GC-Ausbeute des gewünschten Produktes **6**; Diethyleneglycoldi-*n*-butylether als interner Standard. Details über die Produktverteilung sind in der Hintergrundinformation beschrieben. [c] Die Reagentien wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

schaften der Arylchloride haben die erwarteten Konsequenzen, d.h., elektronenarme Arene sind am reaktivsten. Ein sterisch anspruchsvoller Substituent am Arylchlorid wird teilweise toleriert, wie das Beispiel 2-Chlortoluol zeigt. Ein zweiter *ortho*-Substituent wie in 2-Chlor-*m*-xytol verhindert dagegen akzeptable Ausbeuten. Die Katalysatoren sind weniger empfindlich gegenüber sterisch anspruchsvollen Substituenten des metallorganischen Reagens (Nr. 13–19).^[11]

Die Zeit/Umsatz-Kurve der Reaktion von 2-Chlortoluol mit 4-Anisylmagnesiumbromid [Gl. (3)] in Abbildung 1 zeigt, dass sich die Katalysatoren mit den Liganden **1**–**3** nur in ihren



Wechselzahlen (turnover frequencies, TOF) zu Beginn der Reaktion unterscheiden. Die Umsatzzahlen (turnover numbers, TON) der Reaktion sind hingegen nahezu identisch.

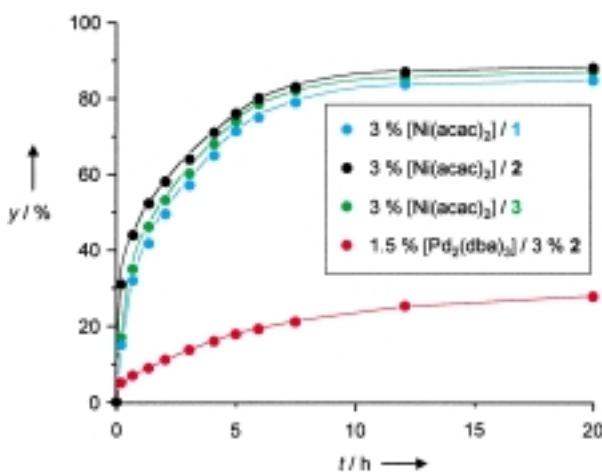


Abbildung 1. Vergleich des Zeit/Umsatz-Verhaltens der Liganden **1**–**3** in der Ni-katalysierten Grignard-Kreuzkupplung. Der aktivste Palladiumkatalysator wurde zum Vergleich eingefügt. (y = Ausbeute an 4-Methoxy-2-methylbiphenyl; 2.00 mmol 2-Chlortoluol, 3.00 mmol 4-Anisylmagnesiumbromid in 3 mL THF, 0.06 mmol $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$, 0.06 mmol Ligand, 50 mg Diethyleneglycoldi-*n*-butylether, 10 mL THF).

Die analogen Palladiumsysteme katalysieren die Reaktion unter diesen milden Bedingungen nicht besonders effizient. Keines der Systeme weist eine Induktionsperiode auf. Homokupplungsprodukte der Grignard-Reagentien treten bei allen Reaktionen auf und entstehen ausschließlich zu Beginn der Reaktion.^[11]

Bei einigen Reaktionen wurden geringe Mengen (<1%) an Nebenprodukten wie Terphenyle beobachtet. Dies lässt auf radikalische Reaktionen schließen, wie sie von anderen Nickel-katalysierten Kreuzkupplungen bekannt sind.^[15] Dennoch weist der elektronische Einfluss der Substituenten des Arylchlorids auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Produktverteilung darauf hin, dass der Hauptreaktionsweg einem polaren Mechanismus folgt. Weitere Nebenprodukte entstehen in Mengen kleiner 3% durch die Aktivierung von $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{OCH}_3$ - oder $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{F}$ -Bindungen. Da wir keine chlorhaltigen Biphenyle nachweisen konnten, muss die C-Cl-Bindung zu diesem Zeitpunkt bereits gespalten worden sein.

Was die Natur der Koordination der Liganden betrifft, die sich aus **1** und **2** unter den Reaktionsbedingungen bilden, so konnten wir die Entstehung von Imidazolin-2-yliden-Nickel(0)-Komplexen anhand charakteristischer ¹³C-NMR-Signale nachweisen.^[16]

Im Rahmen der beschriebenen Untersuchungen wurden äußerst aktive Nickelkatalysatoren für die Grignard-Kreuzkupplung von Arylchloriden bei Raumtemperatur und mit geringen Katalysatormengen entwickelt. Weiterhin wurde eine modifizierte Methode zur Herstellung von Imidazoliumsalzen in hohen Ausbeuten bei einfacher Aufarbeitung vorgestellt. Diese ermöglicht nun das effiziente Screening von N-heterocyclischen Carbenen als Liganden in High-Throughput-Ansätzen.

Experimentelles

[Ni(acac)₃] (7.7 mg, 0.03 mmol), einer der Liganden **1–3** (0.03 mmol) und das Arylchlorid (1 mmol) werden unter Stickstoff in einem Schlenk-Rohr eingewogen. Nach Zugabe von 1 mL THF und dem internen Standard Diethylenglycoldi-*n*-butylether (50 mg) wird die Suspension 5 min gerührt, bevor die Reaktion bei Raumtemperatur durch tropfenweise Zugabe des Grignard-Reagens (1.5 mmol, ca. 1M in THF) gestartet wird. Um die Reaktion abzubrechen, wird 1 mL Methanol zugegeben. Die Ausbeute wird durch GC/MS-Analyse bestimmt.

Eingegangen am 21. Dezember 1999 [Z14437]

- [1] a) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374–4376; b) R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 144.
- [2] Übersichtsartikel: a) W. A. Herrmann in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), WILEY-VCH, Weinheim, **1996**, S. 764–765; b) M. Kumada, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 669–679.
- [3] Übersichtsartikel: a) L. Pu, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2405–2494; b) E.-i. Negishi, F. Liu in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 1–48.
- [4] Übersichtsartikel: R. Stürmer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3509–3510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3307–3308.
- [5] J. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9889–9892.
- [6] B. H. Lipshutz, T. Tomioka, P. A. Blomgren, J. A. Sclafani, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *296*, 164–169.
- [7] Übersichtsartikel: a) B. Jandeleit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648–2689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2476–2514; b) R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **1999**, 1611–1616; c) K. D. Shimizu, M. L. Snapper, A. H. Hoveyda, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1885–1889.
- [8] Insgesamt wurden mehr als 350 Metall-Ligand-Kombinationen getestet.
- [9] Die Vorteile der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie liegen unter anderem in der hohen Empfindlichkeit, im großen Resonanzbereich, in der Möglichkeit, auf deuterierte Lösungsmittel zu verzichten, in der kommerziellen Erhältlichkeit geeigneter, fluorierter Substrate und in der Inertheit der C-F-Bindung.
- [10] Übersichtsartikel: a) J. Burdeniuc, B. Jedlicka, R. H. Crabtree, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 145–154; b) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373–431.
- [11] Details über die Ligandsynthese, die Reaktionsbedingungen, die Resultate des Screenings, die verwendeten Liganden sowie die Produktverteilung finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [12] Übersichtsartikel: W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162–2187.
- [13] a) A. J. Arduengo III (Du Pont), US-A 5077414, **1991** [*Chem. Abstr.* **1992**, *116*, P106289e]; b) W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Goofen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627–1636.
- [14] Übersichtsartikel zur Anwendung von Imidazoliumsalzen als ionische Flüssigkeiten: a) P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, im Druck; b) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083.
- [15] G. Smith, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *198*, 199–214.
- [16] a) P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, T. Gelbach, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **1999**, *18*, 3228–3233; b) A. J. Arduengo III, S. F. Gamper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4391–4394.

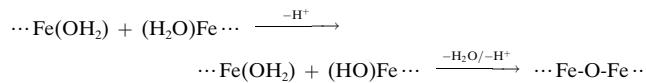
Vernetzung ikosaedrischer starker molekularer Magnete $\{\text{Mo}_{72}^{\text{VI}}\text{Fe}_{30}^{\text{III}}\}$ zu Schichten – eine Festkörperreaktion bei Raumtemperatur**

Achim Müller,* Erich Krickemeyer, Samar K. Das, Paul Kögerler, Sabyasachi Sarkar, Hartmut Bögge, Marc Schmidtmann und Shatarupa Sarkar

Professor Heinrich Vahrenkamp zum 60. Geburtstag gewidmet

Die gezielte Herstellung nanostrukturierter Materialien und Baueinheiten ist eine aktuelle Herausforderung in der Chemie. Dies gilt insbesondere für die Vernetzung solcher Einheiten zu zwei- und dreidimensionalen (2D- bzw. 3D-) Strukturen. Hierbei sind vorausplanbare Eigenschaften von besonderem Interesse, die z. B. mit den Stichwörtern Mesoporosität (in Form wohldefinierter Hohlräume oder Kanäle), Elektronen- und Ionentransport und (High-Spin-)Nanomagnete (einschließlich ihrer Schaltbarkeit) beschreibbar sind.^[1] Nach der gelungenen Synthese nanostrukturierter ikosaedrischer sowie kugelförmiger Cluster vom Keplerattyp – z. B. solcher mit dem Metallzentrengerüst $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}_{12}\text{Fe}_{30}^{\text{III}}$ **1a**^[2] mit 30 prinzipiell schaltbaren High-Spin-Fe^{III}-Zentren – sind wir nun in der Lage, diese „starken“ molekularen Magneten zu vernetzen. Die Verknüpfung der ikosaederförmigen Gebilde – sicherlich auch ein kristallographisch interessantes Problem (siehe unten) – erfolgt in sehr einfacher Weise als Festkörperreaktion bei Raumtemperatur.

Die oben genannten Cluster **1a** in der Verbindung **1a**·ca. 150 H₂O, in der die Fe-Zentren H₂O-Liganden aufweisen, verknüpfen sich nach dem bekannten anorganischen Kondensationsotyp der Polykationenbildung bei niedriger Aktivierungsenergie^[3] (Schema 1). Die sich dabei über mehrere



Schema 1.

Stufen letztendlich bildende Verbindung **2** weist eine Schichtstruktur auf und wurde charakterisiert durch Elementaranalysen, thermogravimetrische Messungen (zur Bestimmung des Kristallwassergehaltes), Bindungsvalenzsummen(BVS)-Rechnungen,^[4] spektroskopische Methoden (IR-,

[*] Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, Dr. S. K. Das, Dipl.-Chem. P. Kögerler, Prof. Dr. S. Sarkar, Dr. H. Bögge, M. Schmidtmann, Sh. Sarkar
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität Postfach 100131, 33501 Bielefeld (Deutschland)
Fax: (+49) 521-106-6003
E-mail: a.mueller@uni-bielefeld.de

[**] Wir danken den Herren M. Baumann, C. Kuhlmann und S. Q. N. Shah für ihre Mithilfe und Prof. A. X. Trautwein sowie Dr. V. Schünemann (Universität Lübeck) für die Messung des ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektrums. S.S. (Department of Chemistry, IIT Kanpur, Indien) dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Finanzierung des Aufenthaltes in Bielefeld.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.