

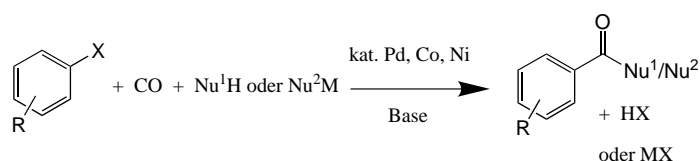
- [11] I. B. Goldberg, D. Bogd, R. Hirasawa, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 295–299.
- [12] C. Z. Smith, J. H. P. Utley, *J. Chem. Res. Synop.* **1982**, 18–19.
- [13] V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. Sect. B* **1981**, 35, 595–599.
- [14] V. D. Parker, D. Bethell, *Acta Chem. Scand. Sect. B* **1981**, 35, 691–699.
- [15] O. Hammerich, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. Sect. B* **1983**, 37, 379.
- [16] M. Svaan, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. Sect. B* **1985**, 39, 445–451.
- [17] R. M. Crooks, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 240, 253–280.
- [18] W. Freund, S. Hünig, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 2154–2161.
- [19] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Plenum, New York, **1971**.
- [20] J. J. Aperlou, R. A. J. Janssen, P. R. L. Malenfant, L. Groenendaal, J. N. J. Fedet, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7042–7051.
- [21] A. Smie, J. Heinze, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 375–379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 363–367.
- [22] P. Tschuncky, J. Heinze, A. Smie, G. Engelmann, G. Koßmehl, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 433, 223–226.
- [23] J. Heinze, P. Tschuncky, A. Smie, *J. Solid State Electrochem.* **1998**, 2, 102–109.
- [24] P. Hübner, J. Heinze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, 102, 1506–1509.
- [25] J. Heinze, H. John, M. Dietrich, P. Tschuncky, *Synth. Met.* **2001**, im Druck.
- [26] R. Rathore, P. Le Magueres, S. V. Lindeman, J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 818–820; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 809–812.
- [27] K. Kimura, H. Yamada, H. Tsubomura, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 440–444.
- [28] K. Uemura, S. Nakayama, Y. Seo, K. Suzuki, Y. Ooshika, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, 39, 1348.
- [29] H. Awano, O. Ichikawa, K. Sawada, H. Okigashi, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1700–1705.
- [30] F. Effenberger, K.-E. Mack, R. Niess, F. Reisinger, A. Steinbach, W.-D. Stohrer, J. J. Sreowski, I. Rommel, A. Maier, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4379–4386.
- [31] F. Effenberger, F. Reisinger, K. H. Schönwälder, P. Bäuerle, J. J. Stezowski, K. H. Jogun, K. Schöllkopf, W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 882–892.
- [32] F. Effenberger, W.-D. Stohrer, K.-E. Mack, F. Reisinger, W. Seufert, H. E. A. Kramer, R. Föll, E. Vogelmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4849–4857.
- [33] F. Effenberger, P. Bäuerle, W. Seufert, W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 193–200.
- [34] F. Effenberger, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 27–35.
- [35] E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Model und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1968**.
- [36] C. Geskes, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 418, 167–173.
- [37] W. Knoche, W. Sachs, S. Vogel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1988**, 377–382.
- [38] W. Knoche, S. Vogel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 1937–1988.
- [39] W. Sachs, W. Knoche, C. Herrmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1991**, 701–710.
- [40] Multisweepvoltammogramme wurden bei 3 V s⁻¹ über eine Stunde hinweg gemessen, ohne dass Veränderungen eintraten. Dies entspricht einer Schaltzahl von 7000.
- [41] F. Effenberger, R. Niess, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 3787–3793.

Ein effizienter Katalysator für die Carbonylierung von Chlorarenen**

Wolfgang Mägerlein, Adriano F. Indolese und Matthias Beller*

Professor K. Barry Sharpless zum 60. Geburtstag gewidmet

Palladiumkatalysierte C-C-Kupplungen von Arylhalogeniden zählen zu den derzeit bedeutendsten metallorganischen Reaktionen für die organische Synthesechemie.^[1] Dabei sind palladiumkatalysierte Carbonylierungen^[2] weitaus weniger untersucht worden als die bekannteren Heck-, Suzuki- oder Stille-Reaktionen, obwohl sie die praktikable Herstellung unterschiedlichster aromatischer Carbonsäurederivate aus einfachen, kommerziell verfügbaren Bausteinen erlauben (Schema 1).^[3]



X = I, Br, Cl, N₂⁺, OSO₂R⁺, ArH⁺, IO₂, SO₂Cl

M = Na, K, BR₂⁺, AlR₂⁺, SnR₃⁺, SiR₃⁺

Nu¹ = OH, OR⁺, NR₂⁺, F, Cl, SR⁺; Nu² = H, Alkyl, Aryl, CN, Alkenyl, Alkynyl, R'CO₂

Schema 1. Carbonylierung von Aryl-X-Verbindungen.

Unter den Halogenarenen sind Arylchloride aufgrund ihrer kostengünstigen Verfügbarkeit besonders interessante Ausgangsverbindungen für die „Veredelung“. Diese Substrate sind jedoch gegenüber herkömmlichen Palladium-Arylphosphan-Katalysatoren vergleichsweise inert, da die Dissoziationsenergie der C(sp²)-Cl-Bindung relativ groß ist (402, 339 und 272 kJ mol⁻¹ für PhCl, PhBr und PhI bei 298 K). Während in den vergangenen Jahren bedeutende Fortschritte bei der Aktivierung von Chlorarenen für Suzuki-, Heck- und ähnliche Reaktionen erzielt worden sind,^[4, 5] ist eine effiziente Carbonylierung von Chlorarenen immer noch ein ungelöstes Problem. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Koordination von CO an das Metallzentrum aufgrund des π-Acceptor-

[*] Prof. Dr. M. Beller, Dr. W. Mägerlein
Institut für Organische Katalyseforschung (IfOK) an der Universität Rostock e.V.
Buchbinderstraße 5–6, 18055 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-46693-24
E-mail: matthias.beller@ifok.uni-rostock.de

Dr. A. F. Indolese
Solvias AG, WRO-1055.622
Klybeckstrasse 191, 4002 Basel (Schweiz)

[**] Palladium-Catalyzed Reactions for Fine Chemical Synthesis, 19. Mitteilung. Dieses Projekt wurde von der Solvias AG, Basel (Schweiz), und vom Bildungsministerium des Landes Mecklenburg-Vorpommern unterstützt. Die Autoren danken den Dres. H.-U. Blaser, M. Studer, A. Schnyder und F. Spindler (Solvias AG) für hilfreiche Beiträge, M. Heyken (IfOK) für technische Unterstützung sowie Dr. C. Fischer, K. Kortus und S. Buchholz (IfOK) für analytische Arbeiten. – 18. Mitteilung: Lit. [10].

charakters des Liganden die Aktivität von Palladiumkomplexen für die oxidative Insertion in die C-Cl-Bindung erniedrigt. Erschwerend kommt hinzu, dass Clusterbildung und Agglomeration von Pd-Atomen, die zu inaktiven Katalysatoren führen, in Gegenwart von CO besonders einfach stattfinden.^[6] Diese Probleme lassen sich *nicht* durch die Verwendung von sterisch anspruchsvollen einzähnigen Liganden lösen, die so erfolgreich in den oben genannten Reaktionen eingesetzt wurden.

Bislang gelingt eine Carbonylierung von nichtaktivierten Chlorarenen in guten Ausbeuten lediglich mit dem von Milstein und Mitarbeitern^[7] verwendeten 1,3-Bis(diisopropylphosphanyl)propan-Liganden (dipp). Die Nachteile dieses Liganden sind jedoch die aufwendige Synthese sowie die große Empfindlichkeit des pyrophoren Phosphans. Darüber hinaus sind keine Katalysatorproduktivitäten (Umsatzzahl TON = turnover number) > 100 mit diesem System beschrieben. Andere Katalysatorsysteme ergeben allesamt unbefriedigende Ausbeuten (< 40 %) und/oder Katalysatorproduktivitäten (TON < 40) bei Carbonylierungen von nichtaktivierten Chlorarenen.^[8]

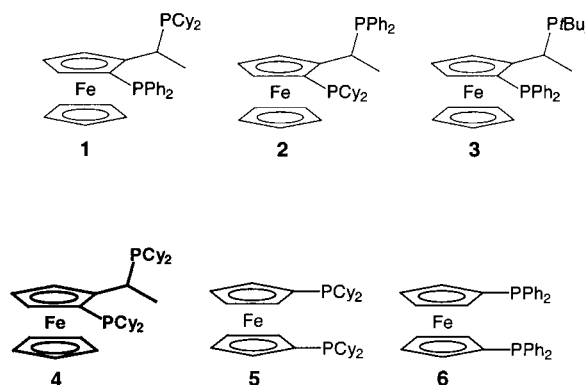
Hier beschreiben wir ein neues Palladium-Katalysatorsystem, das eine effiziente Carbonylierung von elektronenarmen, neutralen und elektronenreichen Arylchloriden in guten bis sehr guten Ausbeuten ermöglicht. Hinsichtlich der Katalysatorproduktivität werden alle bisher bekannten Resultate für die Carbonylierung von Arylchloriden – bei mildereren Reaktionsbedingungen – um mindestens eine Größenordnung übertroffen. Vorteilhafterweise sind die verwendeten Liganden vergleichsweise luftstabil und kommerziell verfügbar.

Um ein allgemein anwendbares Katalysatorsystem für die Carbonylierung nichtaktivierter Arylchloride zu entwickeln, untersuchten wir die Alkoxy-carbonylierung von Chlorbenzol als Modellreaktion. Als Ausgangspunkt dienten unsere früher am Beispiel von 4-Bromacetophenon^[9] und diversen aktivierten Chlorheteroarenen^[10] optimierten Katalysatorsysteme ($[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]/\text{dppb}$; P: Pd = 8; dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphanyl)butan). Vorversuche mit 0.5 Mol-% Pd-Katalysator ergaben, dass die Alkoxy-carbonylierung von Chlorbenzol bei Reaktionstemperaturen von 145 bis 160 °C und CO-Drücken von 3 bis 20 bar nicht mit signifikantem Umsatz gelingt. Auch Palladiumkomplex-Katalysatoren mit sterisch anspruchsvollen basischen einzähnigen Phosphanen als Liganden, z. B. Tricyclohexylphosphan, Tri-*tert*-butylphosphan, *n*-Butyldiadamantylphosphan, ergaben keine zufriedenstellenden Produktausbeuten (< 20 %).

Um die Bildung wenig reaktiver Palladiumcarbonylkomplexe zurückzudrängen, untersuchten wir den Einfluss von chelatisierenden Phosphanliganden. Dabei erschienen uns Ferrocenylphosphane^[11] besonders interessant, da diese Ligandenklasse aus einfachen Vorstufen modular modifiziert werden kann und vergleichsweise stabile Ligandensysteme liefert. Bekanntester Vertreter der basischen Ferrocenylphosphane ist Josiphos **1**, das im eleganten Novartis-Prozess für die Herstellung des Agrowirkstoffes Metolachlor großtechnisch eingesetzt wird.^[12]

In der Tat gelingt eine Alkoxy-carbonylierung von Chlorbenzol mit CO und *n*-Butanol in Gegenwart von 0.5 Mol-%

$[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]/\mathbf{1}$ bereits bei 145 °C in 49 % Ausbeute. Bereits mit dem Pd-Josiphos-Katalysator ist die Katalysatorproduktivität (TON = 98) und die Katalysatoraktivität (TOF = 6.5 h⁻¹) vergleichbar mit dem besten Ergebnis, das für die Alkoxy-carbonylierung von Chlorbenzol beschrieben ist.^[7] Aufgrund dieses ermutigenden Resultates wurden weitere 1,2- und 1,1'-disubstituierte Ferrocenylphosphane **2–6** in der Modellreaktion untersucht (Schema 2).



Schema 2. Eingesetzte Ferrocenylphosphane. Cy = Cyclohexyl.

Die besten Ergebnisse liefert ein Katalysator basierend auf dem Liganden 1-[2-(Dicyclohexylphosphanyl)ferrocenyl]-ethyldicyclohexylphosphan **4**. Unter den oben genannten Reaktionsbedingungen wird damit ein Umsatz von 78 % und eine Ausbeute von 67 % am Zielprodukt Benzoesäure-*n*-butylester erzielt. Um die Katalysatorproduktivität und die Selektivität der Carbonylierungsreaktion weiter zu verbessern, wurde das System $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]/\mathbf{4}$ genauer untersucht (Tabelle 1).

In Gegenwart von NaOAc als Base führt eine Verminderung des CO-Druckes von 3 auf 1 bar zu nahezu vollständigem Umsatz (Tabelle 1, Nr. 2 und 3), und Benzoesäure-*n*-butylester wird in 72–73 % Ausbeute erhalten. Als einziges Nebenprodukt dieser Reaktionen wird das Hydrolyseprodukt des Esters, Benzoesäure, detektiert. Dieses Produkt entsteht durch den Angriff von Acetat auf den Palladiumacyl-Komplex und nachfolgende Hydrolyse sowie durch Umesterung mit der entstehenden Essigsäure (aus HCl und NaOAc). Konsequenterweise erhält man bei Verwendung geringerer Mengen an NaOAc (Tabelle 1, Nr. 4) signifikant höhere Ausbeuten am gewünschten Ester. Beim Einsatz von Na₂CO₃ als Base (Tabelle 1, Nr. 5–8) gelingt die Carbonylierung sowohl bei 1 als auch bei 3 bar CO-Druck mit quantitativem Umsatz und hervorragender Selektivität (> 99 %). Obwohl als allgemeine Reaktionszeit für die Umsetzungen 16 h gewählt wurde, zeigen Konzentrations-Zeit-Verläufe der Modellreaktion unter den optimierten Bedingungen, dass der Umsatz nach 5 bis 6 h (bei 1 bar CO) vollständig ist. Wenn die Reaktionstemperatur auf 130 °C erniedrigt wird, geht der Umsatz auf 85 % zurück, es werden aber immer noch fast 80 % des Zielproduktes gebildet.

Unseres Wissens sind dies die ersten Alkoxy-carbonylierungen von nichtaktivierten Chlorarenen, die unterhalb von 150 °C in guten Ausbeuten gelingen.^[13] Auch die Katalysator-

Tabelle 1. Untersuchung der Alkoxy-carbonylierung von Chlorbenzol in Gegenwart von $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]/\mathbf{4}$.^[a]

Nr.	T [°C]	p [bar]	Mol-% Pd	P:Pd	Äquiv. Base	Umsatz [%] ^[b]	Esterausbeute [%] ^[b]	Selektivität [%] ^[c]
1	145	3	0.5	8	3 NaOAc	78	67	86
2	145	1	0.5	8	3 NaOAc	97	73	75
3	145	1	0.5	16	3 NaOAc	100	72	72
4	145	1	0.5	8	1 NaOAc	97	81	84
5 ^[d]	145	3	0.5	8	3 Na ₂ CO ₃	100	99	99
6 ^[d]	145	1	0.5	8	3 Na ₂ CO ₃	100	97	97
7 ^[d]	130	1	0.5	8	3 Na ₂ CO ₃	85	79	93
8 ^[d]	145	1	0.05	80 ^[14]	3 Na ₂ CO ₃	100	78	78

[a] 7 mmol Chlorbenzol, 14 mL *n*-Butanol, Molekularsieb 4 Å, 18 h. [b] Bestimmt durch GC mit Diethylenglycoldi-*n*-butylether als internem Standard. [c] Selektivität = Ausbeute an Ester/Umsatz. [d] 16 h.

produktivitäten des Systems $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]/\mathbf{4}$ übertreffen alle Literaturwerte signifikant. In Gegenwart von nur 0.05 Mol-% $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ ^[14] werden noch 78 % Benzoesäure-*n*-butylester gebildet, was einer TON von 1560 und einer Katalysatoraktivität (TOF) von etwa 100 h⁻¹ entspricht.

Nach der Entwicklung eines effizienten Katalysatorsystems für die Modellreaktion waren wir an der Umsetzung von Chlorbenzol und CO mit anderen Nucleophilen sowie an der Alkoxy-carbonylierung unterschiedlicher Chlorarene interessiert. Bei allen Reaktionen wurden die oben beschriebenen Standardbedingungen verwendet (0.5 Mol-% Pd, P:Pd = 8, 3 Äquiv. Na₂CO₃, Molekularsieb (4 Å), 145 °C, 1 bar CO, 16 h). Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefasst.

Während mit dem sekundären Alkohol deutlich geringere Carbonylierungsausbeuten (58 %) und Selektivitäten (81 %) erzielt werden, verläuft die Reaktion mit Wasser problemlos, und die Carbonsäure wird in 84 % Ausbeute direkt erhalten.

Tabelle 2. Carbonylierung von Chlorbenzol mit verschiedenen Nucleophilen.^[a]

Nr.	Nucleophil	Umsatz	Produkt	Ausbeute [%] ^[b]	Selektivität [%] ^[c]
1 ^[d]	<i>n</i> BuOH	100		97 (85)	100
2 ^[e]	2-Pentanol	85		58 (40)	81
3 ^[f]	H ₂ O	95		84 (84)	100
4 ^[g]	<i>n</i> Pr ₂ NH	100		94 (65)	75

[a] 7 mmol Chlorbenzol. [b] Ausbeute (GC) von allen Carbonylierungsprodukten (Ester oder Amid + Säure). GC-Ausbeute der Produkte wurde mit Diethylenglycoldi-*n*-butylether als internem Standard bestimmt. Ausbeuten der isolierten Produkte in Klammern. [c] Chemoselektivität = GC-Ausbeute des Produktes/Ausbeute aller Carbonylierungsprodukte. [d] 14 mL *n*-Butanol. [e] 17 mL 2-Pentanol. [f] 2.7 mL Wasser, 11.3 mL Dioxan. [g] 3 mL Di-*n*-

Tabelle 3. Butoxy-carbonylierung von verschiedenen Chlorarenen.^[a]

Nr.	Chloraren	Umsatz [%]	Produkt	Ausbeute [%] ^[b]	Selektivität [%] ^[c]
1		100		100 (76)	95
2		100		98 (80)	92
3		100		> 72 (67)	100
4		100		95 (91)	100
5		100		95 (68)	84
6		> 99		93 (68)	86

[a] 7 mmol Chloraren, 14 mL *n*-Butanol. [b] Ausbeute (GC) aller Carbonylierungsprodukte (Ester + Säure). GC-Ausbeute des Produktes wurde bestimmt mit Diethylenglycoldi-*n*-butylether als internem Standard. Ausbeuten der isolierten Produkte in Klammern. [c] Chemoselektivität = GC-Ausbeute des Esters/Ausbeute aller Carbonylierungsprodukte.

erzielt werden, verläuft die Reaktion mit Wasser problemlos, und die Carbonsäure wird in 84 % Ausbeute direkt erhalten. Dies ist von besonderem Interesse für den Feinchemikalienbereich, da dort die freien Säuren die interessantesten Wertprodukte darstellen. Weiterhin führt die Carbonylierung von Chlorbenzol mit Di-*n*-propylamin in guter Ausbeute zum entsprechenden Benzoesäureamid (70 %). Als Nebenprodukte werden hier 16 % Benzoesäure und 7 % Benzoesäuredimethylamid isoliert.

Bei der Umsetzung von verschiedenen Arylchloriden mit CO und *n*-Butanol (Tabelle 3) wurde in allen Versuchen eine

quantitative Umsetzung beobachtet. 2-Chlorfluorbenzol und 4-Chlortoluol ergeben die entsprechenden Carbonylierungsprodukte in ausgezeichneter Ausbeute (98–100%; Tabelle 3, Nr. 1 und 2). Auch desaktivierte N-Heteroarylchloride reagieren in guter Ausbeute, z.B. 3-Chlorpyridin in 72% Ausbeute zum Nicotinsäureester. Das elektronenreiche und sterisch anspruchsvollere 2-Chloranisol liefert das Zielprodukt in nahezu quantitativer Ausbeute (95%; Tabelle 3, Nr. 4). Überraschenderweise ist die Reaktion von 3-Chloranisol deutlich weniger selektiv, und der entsprechende Ester wird zu nur 80% zusammen mit 15% *m*-Methoxybenzoesäure erhalten. Bei Einsatz von 4-Chlorphenyllessigsäureethylester erhält man 4-(Butoxycarbonyl)phenyllessigsäurebutylester ebenfalls in 80% Ausbeute. Dies zeigt, dass auch die labile Phenyllessigsäureeinheit unter den Reaktionsbedingungen problemlos toleriert wird, es kommt allerdings zu Umesterungen.

Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Alkoxy-carbonylierung von Chlorarenen: In ein Schlenk-Gefäß werden unter Argon das entsprechende Chloraren (7 mmol), *n*-Butanol (14 mL), $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ (13.4 mg, 0.035 mmol, 0.5 Mol-%) und Ligand **4** (84.9 mg, 0.140 mmol, 2 Mol-%) gegeben (orangefarbene Lösung). Natriumcarbonat (2.226 g, 21 mmol, 3 Äquiv.) und Molekularsieb (4 Å, ca. 3 g) werden in den Reaktionsautoklaven gefüllt. Nach Evakuieren und Befüllen mit Argon (drei Zyklen) wird die Reaktionslösung mittels eines PVC-Schlauches ($\varnothing \approx 2$ mm) unter leichtem Argonüberdruck aus dem Schlenk-Gefäß in den Autoklaven überführt. Der Autoklav wird verschlossen und auf die Reaktionstemperatur (145°C) erwärmt. Der Reaktionsdruck (1 bar CO) wird durch ein CO-Reservoir, das dem Autoklaven über einen Druckregulator vorgeschaltet ist, konstant gehalten. Nach 16 h Reaktionszeit wird der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und die gelb-orangefarbene Mischung mit Dichlormethan (70 mL) verdünnt. Nach Waschen mit Wasser (70 mL) wird die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 × 20 mL) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, dann filtriert und im Vakuum eingedunstet. Das Rohprodukt wird anschließend durch Säulenchromatographie (Kieselgel, EtOAc/Hexan) gereinigt.

Eingegangen am 20. März 2001 [Z16812]

- [1] a) J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, **1995**; b) F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; c) M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] a) A. Schoenberg, I. Bartoletti, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3318–3326; b) S. A. Vinogradov, D. F. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8935–8938.
- [3] a) H. M. Colquhoun, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *Carbonylation, Direct Synthesis of Carbonyl Compounds*, Plenum, New York, **1991**; b) M. Beller in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 148–159; c) M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal.* **1995**, *104*, 17–85.
- [4] Übersichtsartikel: a) I. P. Beletskaya, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009–3066; b) V. V. Grushin, H. Alper, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, *3*, 193–226; c) T. H. Riermeier, A. Zapf, M. Beller, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 301–309.
- [5] Ausgewählte Beispiele neuerer Arbeiten zur Chlorarenaktivierung im Bereich Heck- und Suzuki-Reaktionen: a) A. Ehrentraut, A. Zapf, M. Beller, *Synlett* **2000**, 1589–1592; b) A. Ehrentraut, A. Zapf, M. Beller, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4315–4317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4153–4155; c) M. Gómez Andreu, A. Zapf, M. Beller, *Chem.*

- Commun.* **2000**, 2475–2476; d) A. Zapf, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1830–1833; e) V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 186–190; f) C. Zhang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 595–598; g) A. F. Littke, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 10–11; h) K. H. Shaughnessy, P. Kim, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2123–2132; i) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3586–3587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3387–3388; j) J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550–9561; k) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2570–2573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2413–2416; l) X. Bei, T. Crevier, A. S. Guram, B. Jandeleit, T. S. Powers, H. W. Turner, T. Uno, W. H. Weinberg, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3855–3858; m) M. Beller, A. Zapf, *Synlett* **1998**, 792–794.
- [6] a) T. A. Stromnova, I. I. Moiseev, *Russ. Chem. Rev.* **1998**, *67*, 485–514; b) K. Kudo, M. Hidai, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 393–398; c) M. Hidai, M. Kokura, Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *52*, 431–435.
 - [7] a) Y. Ben-David, M. Portnoy, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8742–8744; b) Y. Ben-David, M. Portnoy, D. Milstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1816–1817; c) M. Portnoy, D. Milstein, *Organometallics* **1993**, *12*, 1655–1664.
 - [8] a) M. Huser, M.-T. Youinou, J. A. Osborn, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1427–1430; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1386–1389; b) V. V. Grushin, H. Alper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 611–612; c) T. Miyawaki, K. Nomura, M. Hazama, G. Suzukamo, *J. Mol. Catal.* **1997**, *120*, L9–L11; d) V. Dufaud, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 426–427; e) R. J. Perry, B. D. J. Wilson, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7482–7485.
 - [9] a) W. Mägerlein, M. Beller, A. F. Indolese, *J. Mol. Catal.* **2000**, *156*, 213.
 - [10] M. Beller, W. Mägerlein, A. Indolese, C. Fischer, *Synthesis* **2001**, 1098–1109.
 - [11] a) A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062–4066; b) T. Hayashi in *Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, S. 105–142; c) A. Togni, *Chimia* **1996**, *50*, 86–93.
 - [12] a) F. Spindler, H.-U. Blaser, *Enantiomer* **1999**, *4*, 557–568; b) H.-U. Blaser, H. P. Buser, K. Coers, R. Hanreich, H.-P. Jalett, E. Jelsch, B. Pugin, H.-D. Schneider, F. Spindler, A. Wegmann, *Chimia* **1999**, *53*, 275–280.
 - [13] In einem Langzeitversuch der Alkoxy-carbonylierung von Chlorbenzol mit 5 Mol-% Pd-Katalysator konnte selbst bei 90°C Reaktionstemperatur ein Umsatz von 48% (Selektivität 91%) nach 5 Tagen erzielt werden.
 - [14] Ein P:Pd-Verhältnis von 80 wurde in diesem Versuch gewählt, um die Ligandenkonzentration konstant bei 2 Mol-% zu belassen. Eine frühere Studie von uns im Bereich der Carbonylierungsreaktionen hat gezeigt, dass für die Stabilisierung des Pd-Katalysators die Konzentration des Liganden und nicht das Ligand/Palladium-Verhältnis relevant ist.^[9]