

39–40; d) J. A. Haber, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10847–10855.

[11] J. C. Withers, H.-C. Shiao, R. O. Loutfy, P. Wang, *JOM* **1991**, *43*, 36–39.

[12] O. Abe, A. Tsuge, *J. Mater. Res.* **1991**, *6*, 928–934.

[13] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541–547.

[14] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1002–1012; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 943–953.

[15] K. Pörschke, Habilitationsschrift, Universität Düsseldorf, **1988**, S. 86.

[16] H. Bönnemann, W. Brijoux, H.-W. Hofstadt (Studiengesellschaft Kohle mbH), Deutsche Patentanmeldung Nr. 10123766.9, **2001**.

[17] R. D. Noebe, R. R. Bowman, M. V. Nathal in *Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds* (Hrsg.: N. S. Stoloff, V. K. Sikka), Chapman & Hall, Boca Raton, **1996**, S. 212–296.

[18] Die Strukturverfeinerungen wurden mit dem Programm *FullProf2000* durchgeführt. J. Rodriguez-Carvajal in *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, Toulouse, **1990**, S. 127.

[19] Eine Verfeinerung der Kristallstruktur mit einer vollständigen Ordnung von Ni auf der 1a-Position und Al auf der 1b-Position ergab einen deutlich schlechteren  $R_{\text{B}}$ -Wert von 5.4 %. Die Nebenphase Ni<sub>3</sub>Al wurde bei der Verfeinerung ebenfalls berücksichtigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-412238 angefordert werden.

[20] Elementaranalyse von **1** (%): Ni 50.65, Al 23.73, C 18.30, H 4.32. GC-Analyse der kondensierten Lösung (%): Butan 0.016, Methylcyclohexan (Hydrierprodukt des Toluols) 3.23, Cyclooctan 2.00, Butylcyclooctan 0.018, außerdem 57 nichtidentifizierte Produkte mit zusammen 0.68 %; Rest Toluol. Messapparatur: Carlo-Erba-4100-Gaschromatograph, RTX-1-Säule (60 m); Trägergas H<sub>2</sub>.

[21] Elementaranalyse von **4** (%): Ni 59.7, Al 21.8, Ga 13.8, C 6.7, H 0.9.

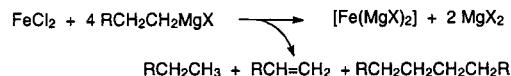
der Regel nicht ausreichend aktiviert sind und daher bislang kaum genutzt werden konnten.<sup>[3]</sup>

Hier berichten wir über erste Arbeiten zur Entwicklung einer alternativen Kreuzkupplungsmethode, die es erlaubt, auf effiziente Weise Alkylgruppen mit Arenen zu verknüpfen.<sup>[4]</sup> Sie weist eine Reihe nennenswerter Verfahrensvorteile auf. Dazu zählen:

- 1) der Ersatz teurer Edelmetallkatalysatoren durch billige, stabile, kommerzielle und toxikologisch unbedenkliche Eisensalze
- 2) die Tatsache, dass Arylchloride und Aryl triflate a priori bessere Ergebnisse liefern als die entsprechenden Bromide oder Iodide
- 3) die Erschließung von Aryltosylaten als Ausgangsmaterialien
- 4) die Durchführung der Reaktion unter ligandenfreien Bedingungen
- 5) die meist sehr kurzen Reaktionszeiten

Zwar wurden Eisensalze schon früh von Kochi et al. als Katalysatoren für Kreuzkupplungen vorgestellt,<sup>[5]</sup> fanden jedoch in der Folge vergleichsweise wenig Aufmerksamkeit.<sup>[6]</sup> Ihr Anwendungsbereich erschien im Wesentlichen auf Reaktionen von Grignard-Reagentien mit *Alkenyl*halogeniden beschränkt;<sup>[6, 7]</sup> über Umsetzungen anderer Substrattypen, insbesondere von *Aryl*halogeniden, wurde nicht berichtet. Auch der Mechanismus blieb – anders als bei den mittlerweile gut verstandenen palladiumkatalysierten Prozessen<sup>[1]</sup> – weitgehend ungeklärt. So wurden Fe<sup>0</sup>- oder Fe<sup>I</sup>-Spezies als eigentliche Katalysatoren postuliert,<sup>[5]</sup> über deren Struktur und Wirkungsweise jedoch keine gesicherten Aussagen gemacht werden konnten. Auch „Super-at“-Komplexe von Fe<sup>II</sup> wurden als aktive Spezies vorgeschlagen.<sup>[8]</sup>

Jüngste Fortschritte in der Chemie „anorganischer Grignard-Verbindungen“<sup>[9]</sup> ließen uns an diesen Hypothesen zweifeln und legten eine erneute Untersuchung eisenkatalysierter Kreuzkupplungsreaktionen nahe. So darf heute als gesichert gelten, dass FeCl<sub>2</sub> mit vier Äquivalenten RMgX zu einer Verbindung der formalen Zusammensetzung [Fe(MgX)<sub>2</sub>]<sup>[10]</sup> umgesetzt wird, die Reduktion also nicht auf der Stufe des nullwertigen Eisens, Fe<sup>0</sup>, endet, sondern formal zu Fe<sup>-II</sup>-Zentren führt (Schema 1).<sup>[9, 10]</sup> Diese hoch nucleophilen Spezies sind in der Lage, oxidativ in Arylhalogenide zu



Schema 1. Bekannte Stöchiometrie der Bildung einer anorganischen Grignard-Verbindung des Eisens.<sup>[9, 11]</sup>

inserieren.<sup>[11, 12]</sup> Unsere Arbeitshypothese beruht nun darauf, die dabei entstehenden Fe<sup>0</sup>-Komplexe erneut mit einem geeigneten Grignard-Reagens zu alkylieren.<sup>[13]</sup> Anschließende reduktive Ligandenkupplung könnte dann zum gewünschten Produkt führen und die katalytisch aktive [Fe(MgX)<sub>2</sub>]-Spezies regenerieren (Schema 2).<sup>[10, 14]</sup>

Erste Versuche mit dem Aryliodid **1a** (X=I; Schema 3) und dem Arylbromid **1b** (X=Br) waren jedoch nur mäßig erfolgreich. Zwar wurde das Kreuzkupplungsprodukt **2** im

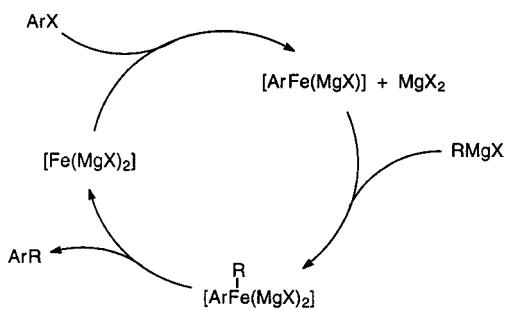
## Eisenkatalysierte Kreuzkupplungen von Alkyl-Grignard-Verbindungen mit Arylchloriden, -tosylaten und -triflaten\*\*

Alois Fürstner\* und Andreas Leitner

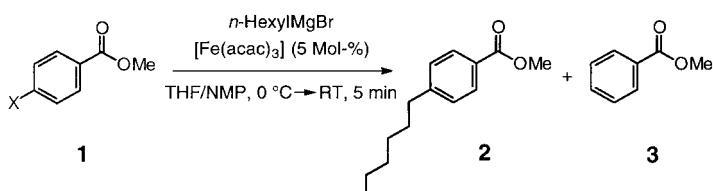
Eine Reihe klassischer Kreuzkupplungen wie die Kumada-Corriu-, die Negishi-, die Stille- und die Suzuki-Reaktion hat eine kaum zu überschätzende Bedeutung für die moderne organische Synthese.<sup>[1]</sup> Diese Kupplungsreaktionen werden meist durch Palladium- oder Nickelkomplexe katalysiert, obgleich es keine grundsätzliche Beschränkung auf diese späten Übergangsmetalle gibt. Als Substrate sind Aryliodide und -bromide am besten geeignet; erst neuerdings lassen sich auch Arylchloride, in Gegenwart spezieller Liganden, effizient umsetzen.<sup>[2]</sup> Auch Aryl triflate stellen geeignete Ausgangsmaterialien dar, während billigere Sulfonsäureester in

[\*] Prof. Dr. A. Fürstner, Dipl.-Ing. A. Leitner  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)  
Fax: (+49) 208-306-2994  
E-mail: fuerstner@mpi-muelheim.mpg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Prof. B. Bogdanović für zahlreiche Diskussionen.



Schema 2. Formales Katalyseschema der eisenkatalysierten Kreuzkupplung.<sup>[14]</sup>



Schema 3. Zur Optimierung der eisenkatalysierten Kreuzkupplung von **1** (siehe Tabelle 1). NMP = *N*-Methylpyrrolidinon.

Reaktionsgemisch nachgewiesen, doch fand daneben in erheblichem Ausmaß auch die Reduktion des Halogenarens zu **3** statt (Tabelle 1). Wie jedoch aus Tabelle 1 ersichtlich, erfolgt mit dem entsprechenden Chlorid **1c** die annähernd quantitative Bildung des Alkylbenzoates **2**, wobei die Reaktion in weniger als 5 min vollständig abgelaufen ist und keinerlei Angriff des Grignard-Reagens auf die Methyl-estergruppierung in **1c** stattfindet.<sup>[15]</sup> Eine ähnliche Effizienz und Chemoselektivität zeigt sich auch bei Verwendung des Triflates **1d** ( $X=OTf$ ), und sogar das Tosylat **1e** ( $X=OTs$ ) wird rasch und mit hoher Ausbeute zu **2** umgesetzt.

Tabelle 1. Screening diverser Ausgangsmaterialien für die in Schema 3 gezeigte, eisenkatalysierte Kreuzkupplung.

Nr.	X	Ausbeute [GC, %]	
		<b>2</b>	<b>3</b>
1	I	27	46
2	Br	38	50
3	Cl	>95	—
4	OTf	>95	—
5	OTs	>95	—

Die Reaktion ist weitgehend unabhängig vom gewählten Eisensalz (Tabelle 2, Nr. 1–4, 7–9).<sup>[5, 6]</sup> Aus praktischer Sicht erscheint das billige und nicht hygroskopische  $[Fe(acac)_3]$  am günstigsten. Lediglich beim Umsatz sekundärer Alkyl-Grignard-Reagentien empfiehlt sich die Verwendung von  $[Fe(salen)Cl]$  (Nr. 9). Empfindlich ist die Reaktion hingegen hinsichtlich der Natur des Nucleophils. So reagieren neben *n*-AlkylMgX und *sec*-AlkylMgX der Kettenlängen C2–15 auch Trialkylzinkate (Nr. 16) glatt, während sich die analogen Lithiumorganyle als vollkommen ungeeignet erwiesen und keinerlei Kreuzkupplungsprodukt lieferten (Nr. 17). Vorbehaltlich weiterer mechanistischer Untersuchungen führen wir dies auf die nötige Bildung einer stark kovalenten Fe-M-Bindung ( $M=Mg, Zn$ ) in der aktiven Spezies zurück.<sup>[9, 11, 16]</sup>

Tabelle 2. Eignung unterschiedlicher Eisensalze und Nucleophile für Kreuzkupplungen mit Arylchloriden.<sup>[a]</sup>

Nr.	ArCl	RM	Fe-Salz [5 %]	ArR [%] <sup>[b]</sup>
1		$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$	$[Fe(acac)_3]$	90
2		$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$	$[Fe(acac)_3]$	91
3		$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$	$FeCl_3$	88
4		$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$	$[Fe(salen)Cl]$	96
5		$C_2\text{H}_5\text{MgBr}$	$[Fe(acac)_3]$	> 95
6		$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$	$[Fe(acac)_3]$	> 95
7		$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$	$FeCl_2$	> 95
8		$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{MgBr}$	$[Fe(acac)_3]$	> 95
9		$i\text{-C}_5\text{H}_7\text{MgBr}$	$[Fe(salen)Cl]$	59
10		$MgBr$ (hexyl chain)	$[Fe(acac)_3]$	91 <sup>[c]</sup>
11		$MOMO$ (hexyl chain) $MgBr$	$[Fe(acac)_3]$	88 <sup>[c]</sup>
12		$MgBr$ (hexyl chain)	$[Fe(acac)_3]$	85 <sup>[c]</sup>
13		$H_2\text{C}=\text{CHMgBr}$	$[Fe(acac)_3]$	0
14		$H_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$	$[Fe(acac)_3]$	0
15		$C_6\text{H}_5\text{MgBr}$	$[Fe(acac)_3]$	28
16		$Et_3\text{ZnMgBr}$	$[Fe(acac)_3]$	93
17		$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	$[Fe(acac)_3]$	0

[a] acac = Acetylacetonato, salen = *N,N*-Ethylenbis(salicylideneamidato), MOM = Methoxymethyl. [b] Umsatz laut GC, sofern nicht anders angegeben.

[c] Ausbeute an isoliertem Produkt.

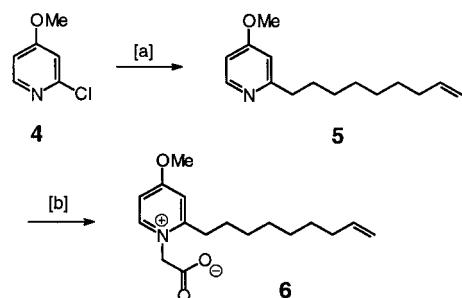
Im Unterschied zu den genannten Alkyl-MgX-Verbindungen führen Aryl-, Allyl- und Alkenyl-Grignard-Reagentien unter den genannten Bedingungen nur zu unbefriedigenden Ausbeuten (Nr. 13–15). Dies ist vermutlich durch die katalytische Zersetzung dieser Metallorganyle in Gegenwart von Übergangsmetallsalzen und Arylhalogeniden unter Bildung von Biphenylen bzw. Dienen bedingt, wie sie in bereits klassischen Arbeiten von Kharasch dokumentiert ist.<sup>[17]</sup>

In Bezug auf die Substratpalette erweist sich die eisenkatalysierte Reaktion als sehr breit anwendbar. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, reagieren alle getesteten, mäßig elektronenarmen Arylchloride und -tosylate in guten bis exzellenten Ausbeuten. Sollen hingegen elektronenreiche Arene umgesetzt werden, empfiehlt sich die Verwendung von Aryl triflaten (Nr. 4, 7, 8). Auf diese Weise gelingt die Herstellung einer Vielzahl carbo- und heterocyclischer Produkte, unter denen das in Zeile 5 gezeigte, langkettige Alkylbenzosulfonat als Vorstufe eines biologisch abbaubaren Detergents<sup>[18]</sup> sowie Verbindung **5** (Schema 4) als zentrales Intermediat einer Synthese des cytotoxischen marinen Naturstoffs Montipyridin **6**<sup>[19]</sup> besondere Beachtung verdienen. Dass sich mit der hier vorgestellten Methode auch Seitenketten mit Alken- oder Alkineinheiten an Arenen anbringen lassen (Tabelle 2 und Schema 4), bereichert das methodische Repertoire zur Herstellung geeigneter Substrate für unsere Untersuchungen zur Olefin- und Alkinmetathese.<sup>[20, 21]</sup>

Bezüglich der Elementarschritte dieses eisenkatalysierten Prozesses werden die eingangs gemachten mechanistischen Annahmen durch folgende Kontrollexperimente gestützt. So zeigt sich, dass hochaktiviertes, ligandenfreies  $Fe^{0(*)}$ -Pulver<sup>[22]</sup> selbst bei erhöhter Temperatur nicht in die C-Cl-Bindung von **1c** oxidativ zu inserieren vermag. Setzt man hingegen einer Suspension von  $Fe^{0(*)}$  einen Überschuss an  $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{MgCl}$  zu,

Tabelle 3. Ausbeuten [%] eisenkatalysierter Kreuzkupplungen von Alkyl-Grignard-Verbindungen mit Arylchloriden, -triflates und -tosylaten.

Nr.	ArX	RMgX	X = Cl	X = OTf	X = OTs
1		<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> MgBr	91	87	83
2		<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> MgBr	91	80	74
3		<i>n</i> -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> MgBr	94	72	75
4		<i>n</i> -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> MgBr	0	81	0
5		<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> MgBr	85 (R = OiPr)		
6			94 (R = NiPr <sub>2</sub> )		
7		<i>n</i> -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> MgBr	0	90	0
8		<i>n</i> -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> MgBr		81	
9		<i>n</i> -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> MgBr	92	74	82
10		<i>n</i> -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> MgBr	81 (R = H)		
11			95 (R = OMe)		
12		<i>n</i> -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> MgBr	93		
13		<i>n</i> -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> MgBr	41		
14		<i>n</i> -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> MgBr	68		

Schema 4. Synthese des cytotoxischen Naturstoffs Montipyridin 6. [a] 8-Nonenylmagnesiumbromid, [Fe(acac)<sub>3</sub>] (5 Mol-%), THF/NMP, 0°C → RT, 81%. [b] 1. BrCH<sub>2</sub>COOTBu, 40°C; 2. F<sub>3</sub>CCOOH, Et<sub>3</sub>SiH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 74%.

so löst sich das Metallpulver langsam auf; die entstehende schwarzbraune homogene Lösung ihrerseits katalysiert die gewünschte Kreuzkupplung von **1c** mit dem Grignard-Reagens mit hoher Effizienz. Dies steht mit der Annahme in Einklang, dass Fe<sup>0</sup>-Zentren von Grignard-Reagentien alkyliert und so zu Fe-Spezies mit formal negativer Oxidationsstufe (z.B. [Fe(MgX)<sub>2</sub>]<sup>[10]</sup>) reduziert werden,<sup>[13]</sup> die für die eigentliche Umsetzung verantwortlich sind. Laufende Arbeiten zielen auf eine Präzisierung dieser mechanistischen Vorstellungen, auf eine Verbesserung der Ergebnisse bei der Kreuzkupplung von Aryl-MgX-Verbindungen mit Chlorarenen sowie auf Anwendungen dieser neuartigen Methode in der Naturstoffsynthese ab.

## Experimentelles

In einem ausgeheizten Zweihalskolben werden unter Argon 4-Chlorbenzoësäuremethylester **1c** (1.00 g, 5.86 mmol), [Fe(acac)<sub>3</sub>] (103 mg, 0.29 mmol), THF (35 mL) und NMP (3.3 mL) vorgelegt. Zu der gebildeten roten Lösung wird mit einer Spritze unter Eiskühlung eine Lösung von *n*-Hexylmagnesiumbromid (2 M in Et<sub>2</sub>O, 3.5 mL, 7.00 mmol) zugesetzt und die zunächst dunkelbraune, später violette Reaktionsmischung 5–10 min gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Lösung mit Et<sub>2</sub>O verdünnt und die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von wässr. HCl (1 M, 10 mL) abgebrochen. Extraktive Aufarbeitung und anschließende Chromatographie des Rohprodukts (Hexan/EtOAc 30:1) liefern **2** als farbloses Öl (1.24 g, 91%). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.90 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.19 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.59 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 1.57 (m, 2H), 1.21–1.29 (m, 6H), 0.84 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 167.1, 148.4, 129.2, 128.7, 51.8, 35.9, 31.2, 31.0, 28.9, 22.5, 13.9; IR: ν = 1724 cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (rel. Intensität): 220 (50) [M<sup>+</sup>], 189 (39), 150 (100), 91 (54), 43 (17).

Eingegangen am 12. Oktober 2001 [Z 18053]

- [1] *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [2] Für aktuelle Arbeiten siehe: a) C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2719–2724; b) D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722–9723; c) J. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9889–9890; d) B. H. Lipshutz, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 313–326; e) A. Fürstner, A. Leitner, *Synlett* **2001**, 290–292; f) A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4315–4317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4153–4155; g) V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 186–190; h) X. Bei, H. W. Turner, W. H. Weinberg, A. S. Guram, J. L. Petersen, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6797–6803; i) J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550–9561; j) A. F. Indolese, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3513–3516; k) S. Saito, S. Oh-tani, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8024–8030; l) A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020–4028; m) M. T. Reetz, R. Breinbauer, K. Wanninger, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4499–4502; n) R. Stürmer, *Angew. Chem.* **1999**, 3509–3510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3307–3308; o) für aktuelle Beispiele katalysierter Alkyl-Alkyl-Kreuzkupplungen siehe: M. R. Netherton, C. Dai, K. Neuschütz, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10099–10100.
- [3] Zur Aktivierung von Arylmesylaten und -tosylaten mittels Ni<sup>0</sup>-Katalysatoren siehe: a) V. Percec, J.-Y. Bae, D. H. Hill, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1060–1065; b) Y. Kobayashi, R. Mizojiri, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8531–8534; c) D. Zim, V. R. Lando, J. Dupont, A. L. Monteiro, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3049–3051.
- [4] a) Die Bedeutung der Aryl-Alkyl-Verknüpfung für die Synthese wird aus einem aktuellen Übersichtsartikel deutlich: S. J. Danishefsky, S. R. Chemler, D. Trauner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4676–4701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4544–4568. Für Beispiele aus unserem Arbeitskreis siehe: b) A. Fürstner, I. Konetzki, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3072–3080; c) A. Fürstner, I. Konetzki, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 15071–15078; d) A. Fürstner, G. Seidel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2332–2336.
- [5] a) M. Tamura, J. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1487–1489; b) S. M. Neumann, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 599–606; c) R. S. Smith, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 502–509; d) J. K. Kochi, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 351–360.
- [6] a) G. Cahiez, H. Avedissian, *Synthesis* **1998**, 1199–1205; b) G. A. Molander, B. J. Rahn, D. C. Shubert, S. E. Bonde, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5449–5452; c) C. K. Reddy, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1812–1813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1700–1701; d) A. Fürstner, H. Brunner, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7009–7012; e) M. A. Fakhakh, X. Franck, R. Hocquemiller, B. Figadère, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 131–135.
- [7] Analoge Umsetzungen sind mit Vinylsulfonen möglich: J.-L. Fabre, M. Julia, J.-N. Verpeaux, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2469–2472.
- [8] T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 401–418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 386–403, zit. Lit.

[9] a) L. E. Aleandri, B. Bogdanović in *Active Metals: Preparation, Characterization, Applications* (Hrsg.: A. Fürstner), VCH, Weinheim, **1996**, S. 299–338; b) L. E. Aleandri, B. Bogdanović, P. Bons, C. Dürr, A. Gaidies, T. Hartwig, S. C. Huckett, M. Lagarden, U. Wilczok, R. A. Brand, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1153–1170.

[10] Nach EXAFS-Analysen ist davon auszugehen, dass es sich bei  $[\text{Fe}(\text{MgCl})_2]$  um kleine Cluster dieser Bruttozusammensetzung handelt, siehe Lit. [9, 11].

[11] B. Bogdanović, M. Schwickardi, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4788–4790; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4610–4612.

[12] G. Siedlaczek, M. Schwickardi, U. Kolb, B. Bogdanović, D. G. Blackmond, *Catal. Lett.* **1998**, 55, 67–72.

[13] Dies entspricht einem der Elementarschritte, der bei der Bildung von  $[\text{Fe}(\text{MgX})_2]$  aus  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{RMgX}$  durchlaufen werden muss.

[14] Es sei an dieser Stelle explizit darauf hingewiesen, dass die im Katalyzyzyklus dargestellten Intermediate lediglich die *formale* Zusammensetzung der reaktiven Zwischenstufen wiedergeben sollen, jedoch keine strukturellen Angaben implizieren.

[15] Sofern die Reduktion der Halogenarene **1a–c** unter Bildung von **3** auf radikalischem Weg erfolgt, bietet die Energie des  $\sigma^*$ -Orbitals der C-Cl-Bindung, die höher ist als bei einer C-Br- oder C-I-Bindung, eine mögliche Erklärung für die beobachteten Selektivitäten.

[16] Der stark kovalente Charakter von Fe-Mg-Bindungen wurde anhand definierter Komplexverbindungen wie  $[\text{Cp}(\text{dppe})\text{FeMgBr}]$  (dppe = 1,2-(Diphenylphosphanyl)ethan) nachgewiesen: a) H. Felkin, P. J. Knowles, B. Meunier, A. Mitschler, L. Ricard, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 44; b) H. Felkin, P. J. Knowles, B. Meunier, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 146, 151–167; c) G. B. McVicker, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2087–2092.

[17] a) M. S. Kharasch, E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 2316–2320; b) M. S. Kharasch, W. Nudenberg, S. Archer, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65, 495–498.

[18] K. Kosswig in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A25, VCH, Weinheim, **1994**, S. 747–817.

[19] N. Alam, J. Hong, C. O. Lee, K. S. Im, B. W. Son, J. S. Choi, W. C. Choi, J. H. Jung, *J. Nat. Prod.* **2001**, 64, 956–957.

[20] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3140–3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3012–3043.

[21] A. Fürstner, C. Mathes, C. W. Lehmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5299–5317, zit. Lit.

[22] a) A. V. Kavaliunas, A. Taylor, R. D. Rieke, *Organometallics* **1983**, 2, 377–383; b) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 171–197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 164–189.