

auch die aus präparativer Sicht wertvollen Aktivester (*O*-Succinimidylester) erhalten.^[9] Dies belegt gleichzeitig den im Schema 1 vorgeschlagenen Mechanismus. Der Zusatz von Wasser (bis 10 Vol-%) beeinflusst die Reaktion nicht. Eine Reihe von funktionellen Gruppen wird sowohl bei den 2-Hydroxypyridin- wie auch bei den *N*-Hydroxysuccinimid-vermittelten Oxidationen toleriert. Dazu gehören z. B. isolierte oder konjugierte Doppelbindungen, Alkylhalogenide, Urethane, elektronenreiche und elektronenarme Arene. Aus *N*-geschützten α -Aminoalkoholen entstehen die entsprechenden α -Aminosäuren. Dabei wurde keine Racemisierung beobachtet.^[10]

In der Vergangenheit wurden verschiedene effiziente Methoden zur Oxidation von Alkoholen zu Carbonsäuren entwickelt, die allerdings auch ihre Nachteile haben.^[11–14] Bei der TEMPO/NaOCl/NaClO₂-Methode werden beispielsweise elektronenreiche aromatische Alkohole entweder nicht oxidiert oder im aromatischen Ring chloriert. Doppelbindungen werden nur unter speziellen Reaktionsbedingungen toleriert. Ähnliches gilt für die Sharpless-Katsuki-Methode und für die kürzlich beschriebene Pd-vermittelte Oxidation von Alkoholen zu Carbonsäuren.

Unsere Methode ist effizient, mild und vermeidet die Verwendung toxischer Metalle. Sie erlaubt auch die Differenzierung zwischen aliphatischen und aromatischen Aldehyden und ist kompatibel mit der Anwesenheit diverser funktioneller Gruppen in den jeweiligen Substraten. Schließlich kann die anfallende Iodosobenzoësäure vom Reaktionsgemisch abgetrennt und zu IBX reoxidiert werden.

Experimentelles

HYP-Methode: 2.6 Äquivalente IBX (13 mmol) werden in 10 mL DMSO gelöst (geht man von Aldehyden aus: 1.6 Äquivalente IBX (8 mmol)). Der zu oxidierende Alkohol oder Aldehyd (5 mmol) wird in einer Portion bei Raumtemperatur zugegeben. Nachdem der Alkohol zum Aldehyd oxidiert ist (in dem meisten Fällen nach 10–20 min) werden 5 Äquivalente HYP 1 (25 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Ein Ausschluss von Sauerstoff und Wasser ist nicht nötig. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit 50 mL halbgesättigter NaHCO₃-Lösung versetzt und mit Diethylether (2 × 50 mL) extrahiert. Die als weißer Niederschlag ausfallende Iodosobenzoësäure wird abfiltriert. Die wässrige Phase wird mit einer 10-proz. H₂SO₄-Lösung auf pH 1 eingestellt und mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer 5-proz. KHSO₄-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum erhält man die Säure mit Spuren Iodbenzoësäure. Für analytische Zwecke kann das Produkt chromatographisch weiter gereinigt werden.

NHS-Methode: Der zu oxidierende Alkohol (5 mmol) wird in 15 mL DMSO gelöst. Anschließend gibt man ein Äquivalent IBX (5 mmol) zu dieser Lösung und lässt die Mischung 1 h bei Raumtemperatur röhren. Zu dem entstehenden Aldehyd werden weitere 1.6 Äquivalente IBX (8 mmol) gegeben. Nun werden 5 Äquivalente *N*-Hydroxysuccinimid (25 mmol) langsam zugegeben, sodass die Lösung sich nicht erwärmt. Gegebenenfalls ist mit einem Wasserbad zu kühlen. Diese Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Isolierung des Aktivesters wird der Mischung 50 mL halbgesättigte NaHCO₃-Lösung zugesetzt, dann 5 min gerührt und mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die als weißer Niederschlag ausfallende Iodosobenzoësäure wird abfiltriert. Die organische Phase wird nochmals mit 50 mL 10-proz. NaHCO₃-Lösung gewaschen, danach über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Analytisch reiner Aktivester kann chromatographisch erhalten werden.

Zur Isolierung der Carbonsäure wird die oben beschriebene Reaktionslösung mit 50 mL 1N NaOH versetzt und so lange gerührt, bis eine klare

Lösung entsteht. Diese wird mit 50 mL Diethylether gewaschen und anschließend mit 2N HCl auf pH 1 eingestellt. Nun wird das Produkt mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit 5-proz. KHSO₄-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Die Reinigung der Carbonsäure erfolgt durch Säulenchromatographie.

Eingegangen am 26. April 2002 [Z19182]

- [1] K. C. Nicolaou, P. S. Baran, R. Kranich, Y. Zhong, K. Sugita, N. Zou, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 208–212; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 202–206.
- [2] K. C. Nicolaou, P. S. Baran, Y. Zhong, J. Vega, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2625–2629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2525–2529.
- [3] K. C. Nicolaou, P. S. Baran, Y. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3183–3185.
- [4] K. C. Nicolaou, Y. Zhong, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7596–7597; K. C. Nicolaou, T. Montagnon, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1035–1038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 993–996.
- [5] M. Frigerio, M. Santagostino, S. Sputore, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4537–4538.
- [6] M. Frigerio, M. Santagostino, S. Sputore, G. Palmisano, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7272–7276.
- [7] M. Mülbaier, A. Giannis, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4530–4532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4393–4394.
- [8] G. Sorg, A. Mengel, G. Jung, J. Rademann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4395–4397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4532–4535.
- [9] Die Aktivester wurden mit ¹H-NMR-Spektroskopie und hochauflösender Massenspektrometrie identifiziert.
- [10] Die optische Reinheit der geschützten α -Aminosäuren wurde nach Abspaltung der Schutzgruppe mit chiraler HPLC (Säule: Chirobiotic T (250 × 4.6 mm) Astec/ict, Eluens: 30% EtOH/70% bidestilliertes H₂O, Fluss: 0.4 mL min⁻¹) bestimmt.
- [11] M. Zhao, J. Li, E. Mano, Z. Song, D. M. Tschaen, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2564–2566.
- [12] P. H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3936–3938.
- [13] G.-J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Science* **2000**, *287*, 1636–1639.
- [14] H. Tohma, S. Takizawa, T. Maegawa, Y. Kita, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1362–1364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1306–1308.

Palladium-katalysierte Kupplung von Alkychlорiden mit Grignard-Reagentien**

Anja C. Frisch, Nadim Shaikh, Alexander Zapf und Matthias Beller*

Metallorganische Kreuzkupplungen erwiesen sich in den letzten Jahren als äußerst nützlich für die Synthese von organischen Grundbausteinen sowie pharmazeutischen und agrochemischen Wirkstoffen. Die gegenwärtige Forschung auf diesem Gebiet zielt auf die katalytische Aktivierung und Funktionalisierung von C-Cl-Gruppen sowohl für den Labor-

[*] Prof. Dr. M. Beller, Dipl.-Chem. A. C. Frisch, M. Sc. N. Shaikh, Dr. A. Zapf
Institut für Organische Katalyseforschung
an der Universität Rostock e. V. (IfOK)
Buchbinderstraße 5–6, 18055 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-466-9324
E-mail: matthias.beller@ifok.uni-rostock.de

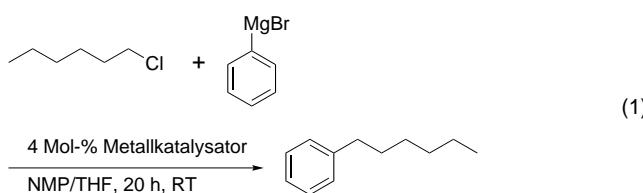
[**] Wir danken Frau C. Fuhrmann für ihre hervorragende technische Unterstützung sowie der Firma OMG für eine Spende von Palladiumverbindungen.

maßstab als auch für technische Anwendungen.^[1] Das Hauptinteresse galt bisher der Veredelung von Aryl- und Vinylchloriden. Wichtige Beiträge wurden z. B. im Bereich der Heck-, Suzuki- und Aminierungsreaktionen von Arylchloriden geleistet.^[2–8]

Während katalytische nucleophile Substitutionen an C(sp²)-Cl-Gruppen mittlerweile gut etabliert sind, wurde die Palladium-katalysierte Veredelung von Alkylchloriden bisher weitgehend vernachlässigt. Die Schwierigkeiten einer katalytischen nucleophilen Substitution an einer C(sp³)-Cl-Gruppe wurde der Eigenschaft von Palladium-Alkyl-Komplexen zugeschrieben, unter β-Hydrid-Eliminierung zu reagieren. Suzuki et al.^[9] und Knochel et al.^[10] konnten allerdings zeigen, dass Alkylbromide mit Alkylboranen oder Organozink-Verbindungen Palladium- oder Nickel-katalysiert kuppln. Darüber hinaus stellten wir fest, dass in situ erzeugte α-Amidoalkylbromide mit guten Ausbeuten Palladium-katalysiert zu den entsprechenden Aminosäurederivaten carbonyliert werden.^[11]

Fu et al.^[12] beschrieben kürzlich die erstmalige katalytische Kupplungen von Alkylchloriden durch eine Palladium-katalysierte Suzuki-Reaktion. Kambe et al.^[13] entwickelten die effiziente Nickel-katalysierte Kumada-Kupplung von 1-Octylchlorid mit Butylmagnesiumchlorid in Gegenwart von 50 Mol-% Butadien. Da die meisten Arylboronsäuren aus den entsprechenden Grignard-Reagentien synthetisiert werden, bietet die Kumada-Reaktion einen direkteren Weg zu den gewünschten Kupplungsprodukten als die Suzuki-Reaktion. Aus diesem Grund untersuchten wir die Grignard-Kupplung von Alkylhalogeniden (Kumada-Reaktion) mit einer Reihe von Metallkatalysatoren. Wir beschreiben hier erstmals eine erfolgreiche Methode zur Funktionalisierung von Alkylchloriden.

Als Modellreaktion diente die Kupplung von 1-Hexylchlorid **1** mit Phenylmagnesiumbromid **2** in Gegenwart von Metallkatalysatoren [Gl. (1)]. Ausgewählte Ergebnisse sind



in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Reaktionen wurden jeweils mit 4 Mol-% Katalysator bei Raumtemperatur ausgeführt. Eine käufliche THF-Lösung von Phenylmagnesiumbromid wurde einer Lösung von **1** und dem Katalysator tropfenweise so zugegeben, dass die Reaktionstemperatur 40°C nicht überstieg. Ohne Katalysator wurde keine Umsetzung beobachtet. Einfache Cu-,^[14] Ni- oder Fe-Salze, die in Grignard-Kupplungen von Alkylbromiden und Arylchloriden wirksam sind, katalysieren die gewünschte Reaktion nur gering (Tabelle 1, Nr. 1–3). Mit Palladiumverbindungen als Katalysatorvorstufen untersuchten wir den Einfluss unterschiedlicher Phosphanliganden, Lösungsmittel und Substratkonzentrationen. In Gegenwart von Pd(OAc)₂ und Triarylphosphanen wurden zwar hohe Umsätze beobachtet, die Selektivitäten waren allerdings niedrig (Nr. 4,5); Nebenprodukte waren Hexen und Hexan. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Fu et al. für die Suzuki-Reaktion erwies sich Tricyclohexylphosphan (PCy₃) als der beste Ligand für die Kupplung von **1** (Nr. 7–9). Der Ligandeinfluss ist offenbar schwach ausgeprägt, da auch Pd/PtBu₃ zu einer signifikanten Ausbeute an Kupplungsprodukt führt. Die Optimierung des Anteils an Grignard-Reagens (Nr. 13–18) führte mit 1.5 Äquivalenten **2** zu hervorragenden Ausbeuten an 1-Phenylhexan (96%). Abgesehen vom Liganden beeinflusst das Lösungsmittel die Effizienz der Reaktion entscheidend (Nr. 10–12). Bisher geben nur *N*-Methylpyrrolidinon (NMP) und *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) gute Ausbeuten an Kupplungsprodukt.

Unter optimierten Reaktionsbedingungen wurde die Anwendungsbreite der Kupplungsreaktion überprüft. Wie in Tabelle 2 gezeigt ist, verlaufen die Kupplungen von 1-Hexyl- und 1-Butylchlorid mit unterschiedlichen Toly-, Anisyl- und 4-Fluorphenyl-Grignard-Reagentien mit guten bis hervorragenden Ausbeuten (77–99%; Tabelle 2, Nr. 1–5). Isobutylchlorid ergab eine etwas geringere Ausbeute (72%). Leider reagierten *sec*-Butylchlorid und *tert*-Butylchlorid unter den beschriebenen Bedingungen nicht. Dagegen konnte die Methode auch für funktionalisierte Alkylchloride angewendet werden. 5-Chlorpentansäurenitril, 6-Chlorhexansäuremethylester und 3-Chlorpropionaldehyddiethylacetale reagierten zu den entsprechenden Substitutionsprodukten (58–99%; Tabelle 2, Nr. 7–9). Selbst 2-Phenylethylchlorid, das leicht

Tabelle 1. Kupplung von 1-Hexylchlorid **1** mit Phenylmagnesiumbromid **2**.^[a]

Nr.	Lösungsmittel	2 [Äquiv.]	Metallverb.	Ligand	Umsatz [%]	Ausbeute [%]
1	NMP	1.2	CuCl ₂ ·LiCl	–	27	3
2	NMP	1.2	[Fe(acac) ₃]	–	44	7
3	NMP	1.2	[Ni(acac) ₃]	–	45	2
4	NMP	1.2	Pd(OAc) ₂	PPh ₃	88	9
5	NMP	1.2	Pd(OAc) ₂	P(<i>o</i> -tol) ₃	92	11
6	NMP	1.2	Pd(OAc) ₂	PtBu ₃	70	27
7	NMP	1.2	Pd(OAc) ₂	PCy ₃	99	68
8 ^[b]	NMP	1.2	Pd(OAc) ₂	PCy ₃	99	70
9 ^[b,c]	NMP	1.2	Pd(OAc) ₂	PCy ₃	76	34
10	THF	1.2	Pd(OAc) ₂	PCy ₃	1	1
11	Dioxan	1.2	Pd(OAc) ₂	PCy ₃	1	2
12	DMF	1.2	Pd(OAc) ₂	PCy ₃	70	3
13	NMP	1.0	Pd(OAc) ₂	PCy ₃	91	61
14	NMP	1.5	Pd(OAc) ₂	PCy ₃	99	73
15	NMP	2.0	Pd(OAc) ₂	PCy ₃	99	71
16	NMP	3.0	Pd(OAc) ₂	PCy ₃	99	72
17	DMAc	1.5	Pd(OAc) ₂	PCy ₃	95	84
18	NMP ^[d]	1.5	Pd(OAc) ₂	PCy ₃	99	96

[a] Reaktionsbedingungen: 2 mmol **1**, 4 Mol-% Metallverbindung, 4 Mol-% Ligand, 5 mL Lösungsmittel (NMP wurde über CaH₂ destilliert, andere Lösungsmittel ohne weitere Reinigung verwendet (Aldrich, wasserfrei, über Molekularsieb)), 20 h, RT; NMP = *N*-Methylpyrrolidinon, DMAc = *N,N*-Dimethylacetamid, PCy₃ = Tricyclohexylphosphan. [b] 40°C. [c] 1 Mol-% Pd(OAc)₂/PCy₃ (1:1). [d] NMP von Aldrich, wasserfrei 99.5%, „Sure-Seal-Bottle“, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Tabelle 2. Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Alkylchloriden mit Aryl-Grignard-Verbindungen.

Nr.	Alkylchlorid	Aryl-Grignard-Verb.	Produkt	Umsatz [%]	Ausbeute [%]
1				99	91
2				99	83
3				100	99
4				99	77
5				n.b. ^[a]	89
6				100	72
7				100	99
8				80	58
9				85	74
10				90	76
11				96	43
12				100	84

[a] Nicht bestimmt.

unter HCl-Eliminierung zu Styrol reagiert, lässt sich mit signifikanten Ausbeuten kuppln (43–76%; Tabelle 2, Nr. 10, 11). Die Kupplung von **1** mit **2** verlief innerhalb von 30 Minuten vollständig. Die Reaktionszeiten der übrigen Kupplungen wurden nicht optimiert (20 h).

Mit Organozink-Verbindungen verläuft die Palladium-katalysierte Kupplung von Alkylchloriden bemerkenswerterweise unter ähnlichen Bedingungen wie die Kumada-Reaktion. **1** kuppelt z.B. mit Phenylzinkbromid in Gegenwart eines Pd/PCy₃-Katalysators bei 60 °C mit 41% Ausbeute (44% Umsatz).

Wir entwickelten eine neue Methode zur Palladium-katalysierten Kreuzkupplung von Alkylchloriden mit Grignard-Reagentien, die bereits bei Raumtemperatur zu guten bis hervorragenden Ausbeuten führt. Ether-, Ester-, Acetal-, Fluorid-, Nitril-, Aryl- und Benzylfunktionen werden unter den Reaktionbedingungen toleriert. Die Erweiterung der Methode auf Alkyl-Alkyl-Kupplungen wird derzeit in unserer Arbeitsgruppe untersucht.

Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Ein 25-mL-Schlenkrohr mit Pd(OAc)₂ (0.0180 g, 0.080 mmol) und PCy₃ (0.0224 g, 0.080 mmol) wird mit einem

Septum verschlossen und 15 min mit Argon gespült. NMP (5 mL) und **1** (0.27 mL, 2 mmol) werden über eine Spritze injiziert. Anschließend wird **2** (3 mL, 3 mmol, 1 m in THF) innerhalb 1 min unter Rühren tropfenweise zu der Mischung gegeben. Nach 20 h bei Raumtemperatur wird die Reaktion durch Zugabe von MeOH (1 mL) und Wasser (1 mL) abgebrochen. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer auf ca. 6 mL eingeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel/Heptan) wird das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten (0.276 g, 1.7 mmol, 85% Ausbeute). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.25–7.00 (m, 5H; Ar), 2.51 (t, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 2H; CH₂), 1.58–1.47 (m, 2H; CH₂), 1.30–1.15 (m, 6H; CH₂), 0.80 ppm (t, ³J(H,H) = 6.4 Hz, 3H; CH₃); ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 143.4, 128.9, 128.7, 126.0, 36.5, 32.2, 32.0, 29.5, 23.1, 14.6 ppm; MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 162 (33) [M⁺], 105 (11) [Ph-C₂H₄⁺], 91 (100) [Ph-CH₂⁺], 77 (4) [Ph⁺], 43 (16) [C₃H₇⁺].

Eingegangen am 18. Juli 2002 [Z19769]

- [1] a) M. Beller, A. Zapf, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 101–109; b) M. Beller, A. Zapf, W. Mägerlein, *Chem. Eng. Technol.* **2001**, *24*, 575–582; c) J. G. de Vries, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1086–1092.
- [2] Beispiele: a) A. R. Muci, S. L. Buchwald, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 131–209; b) J. P. Wolfe, H. Tomori, J. P. Sadighi, J. J. Yin, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1158–1174; c) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2570–2573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2413–2416; d) J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550–9561.
- [3] a) S.-Y. Liu, M. J. Choi, G. C. Fu, *Chem. Commun.* **2001**, 2408–2409; b) A. F. Littke, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6989–7000;

- c) A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020–4028; d) A. F. Littke, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 10–11; e) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3586–3587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3387–3388.
- [4] Beispiele: a) L. M. Alcazar-Roman, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12905–12906; b) S. R. Stauffer, S. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1423–1426; c) K. H. Shaughnessy, P. Kim, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2123–2132; d) J. F. Hartwig, M. Kawatsura, S. I. Hauck, K. H. Shaughnessy, L. M. Alcazar-Roman, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5575–5580.
- [5] Beispiele: a) W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, M. Grosche, C.-P. Reisinger, T. Weskamp, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*–*618*, 616–628; b) V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 186–190; c) W. A. Herrmann, C. Broßmer, C.-P. Reisinger, K. Öfele, M. Beller, T. H. Riermeier, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1357–1364; d) W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989–1992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844–1847.
- [6] a) G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, C. Zhang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, *21*, 2866–2873; b) A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. Yang, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 69–82; c) A. C. Hillier, S. P. Nolan, *Platinum Met. Rev.* **2002**, *46*, 50–64; d) J. Huang, G. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1307–1309; e) C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804–3805.
- [7] Beispiele: a) W. Mägerlein, A. F. Indolese, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 30–40; b) A. Zapf, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2908–2915; c) W. Mägerlein, A. Indolese, M. Beller, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2940–2943; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2856–2859; d) M. Gómez Andreu, A. Zapf, M. Beller, *Chem. Commun.* **2000**, 2475–2476; e) A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4315–4317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4153–4155; f) A. Ehrentraut, A. Zapf, M. Beller, *Synlett* **2000**, 1589–1592; g) M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, C. Broßmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1992–1993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1848–1849.
- [8] a) A. Fürstner, A. Leitner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 632–635; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 609–612; b) G. Y. Li, W. J. Marshall, *Organometallics* **2002**, *21*, 590–591; c) G. Y. Li, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1561–1564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1513–1516; d) M. L. Clark, D. J. Cole-Hamilton, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2721–2723; e) R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.* **2001**, 1540–1541; f) M. Feuerstein, H. Doucet, M. Santelli, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5923–5925; g) C. Zhang, M. L. Trudell, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 595–598; h) X. Bei, H. W. Turner, W. H. Weinberg, A. S. Guram, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6797–6803; i) X. Bei, T. Uno, J. Norris, H. W. Turner, W. H. Weinberg, A. S. Guram, *Organometallics* **1999**, *18*, 1840–1853.
- [9] T. Ishiyama, S. Abe, N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Lett.* **1992**, 691–694.
- [10] a) A. E. Jensen, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 79–85; b) R. Giovannini, T. Stüdemann, A. Devasagayaraj, G. Dussin, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3544–3553; c) M. Piber, A. E. Jensen, M. Rottländer, P. Knochel, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1323–1326; d) R. Giovannini, T. Stüdemann, G. Dussin, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2512–2515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2387–2390; e) A. Devasagayaraj, T. Stüdemann, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2592–2594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2723–2725.
- [11] a) M. Beller, M. Eckert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1026–1044; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1010–1027; b) M. Beller, M. Eckert, W. Moradi, H. Neumann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1562–1565; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1454–1457; c) M. Beller, M. Eckert, E. W. Holla, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5658–5661; d) M. Beller, M. Eckert, H. Geissler, B. Napierski, H.-P. Rebenstock, E. W. Holla, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 935–941; e) M. Beller, M. Eckert, F. Vollmüller, S. Bogdanovic, H. Geissler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1534–1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1494–1496.
- [12] a) J. H. Kirchhoff, C. Dai, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2025–2027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1945–1947; b) Suzuki-Kupplung von Alkylbromiden: M. R. Netherton, C. Dai, K. Neuschütz, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10099–10100.
- [13] J. Terao, H. Watanabe, A. Ikumi, H. Kuniyasu, N. Kambe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4222–4223.
- [14] Cahiez et al. berichteten über die Kupplung von Grignard-Reagentien und Organomanganverbindungen mit Alkylbromiden in Gegenwart von Cu-Salzen und NMP: a) G. Cahiez, C. Chaboche, M. Jezequel, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2733–2737; b) G. Cahiez, S. Marquais, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 53–60.

Ambiphilie, ein charakteristisches Reaktivitätsprinzip π -gebundener Phosphorheterocyclen**

Christian Topf, Timothy Clark,*

Frank W. Heinemann, Matthias Hennemann, Susanne Kummer, Hans Pritzkow und Ulrich Zenneck*

Professor Gottfried Huttner zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Cyclooligomerisierung von Phosphaalkinen wie *t*BuC≡P **1** in der Koordinationssphäre reaktiver Metallkomplexe führt überwiegend zu π -Komplexen des Cyclodimers 1,3-Diphosphet^[1–4] oder des Cyclotrimers 1,3,5-Triphosphabenzol.^[5] Im Fall reaktiver Eisenkomplexe^[6,7] oder freier Metallatome^[8] werden jedoch Pentaphosphometallocene wie das Pentaphosphaferrocerenderivat **2** erhalten, zu deren Bildung wenigstens eine P-C-Dreifachbindung gespalten werden muss (Schema 1).

Da Phosphametallocene gut zugängliche Substanzen mit vielen interessanten Eigenschaften und Anwendungen sind,^[9] besteht Interesse daran, ihre Bildung mechanistisch aufzuklären. Da eine vollständige Spaltung von **1** auch an einem Übergangsmetall energetisch unrealistisch scheint, gehen wir davon aus, dass primär am Metallzentrum gebildete Cycloaditionsprodukte von **1** intra- oder intermolekular wechselwirken und hierdurch ein effektiver Austausch von P-Atomen oder *t*BuC-Fragmenten schon bei milden Reaktionsbedingungen möglich sein sollte. Ansatzpunkt für unsere Annahme

[*] Prof. Dr. U. Zenneck, Dipl.-Chem. C. Topf, Dr. F. W. Heinemann, Dr. S. Kummer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlanger Straße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)

Fax: (+49) 9131-852-7367

E-mail: zenneck@chemie.uni-erlangen.de

Priv.-Doz. Dr. T. Clark, Dipl. Chem. M. Hennemann

Computer-Chemie-Centrum der Universität Erlangen-Nürnberg, Nägelsbachstraße 25, 91054 Erlangen (Deutschland)

Fax: (+49) 9131-852-6565

E-mail: clark@chemie.uni-erlangen.de

Dr. H. Pritzkow

Anorganisches-Chemisches Institut der Universität

Im Neuenheimer Feld 270, 69121 Heidelberg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M.H. und C.T. danken dem DFG-Graduiertenkolleg 167 (Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen) an der Universität Kaiserslautern für Stipendien.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter [http://www.angewandte.de](http://www angewandte de) zu finden oder beim Autor anzufordern.