

Allylische Alkylierung

DOI: 10.1002/ange.200503274

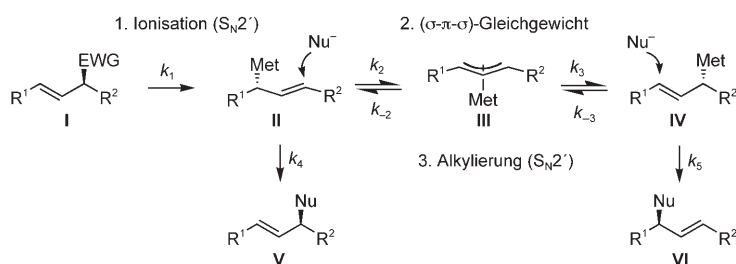
Eine hochregioselektive, salzfreie Eisen-katalysierte allylische Alkylierung**

Bernd Plietker*

Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen gehören zu den wichtigsten Methoden der präparativen organischen Chemie. In den vergangenen 30 Jahren hat sich dieses Gebiet durch die Zusammenarbeit von Organikern und Anorganikern enorm entwickelt, was eine Vielzahl neuer Transformationen ermöglicht hat.^[1] Gerade in ökologischer Hinsicht ist die Verwendung geringster Katalysatormengen vorteilhaft. Allerdings ist, auch wenn nur kleine Mengen benötigt werden, der Preis dieser Katalysatoren häufig zu hoch für eine Anwendung in größerem Maßstab. Die Suche nach neuen Katalysatoren auf Basis kostengünstiger, nichttoxischer Metalle wie Eisen^[2] ist in den vergangenen Jahren zunehmend in den Blickpunkt der Katalyseforschung gerückt.

Die allylische Alkylierung zählt zu den erfolgreichsten katalytischen C-C-Bindungsverknüpfungen in der organischen Chemie.^[3] Zahlreiche Übergangsmetalle können genutzt werden, um gezielt C-Nucleophile mit allylisch aktivierten Substraten zur Reaktion zu bringen. Dank eingehender Untersuchungen gerade auf dem Gebiet der Palladium-Katalyse ist die allylische Alkylierung heute ein vielseitiges Hilfsmittel in der präparativen organischen Chemie.^[4] Palladium ist das dominierende Metall auf diesem Gebiet der Übergangsmetallkatalyse, es wurden aber auch Verfahren entwickelt, in denen Ruthenium-,^[5] Iridium-,^[6] Nickel-,^[7] Wolfram-,^[8] Kupfer-^[9] oder Molybdän-Katalysatoren^[10] Verwendung finden. Dabei werden intermediär π -Allyl-Metall-Komplexe gebildet, bei denen zwar durch Verwendung chiraler Liganden eine Stereinduktion möglich ist, die jedoch im Falle unsymmetrisch substituierter Substrate häufig zur Bildung von Regioisomergemischen führen.^[11,12] Eine regioselektive allylische Alkylierung, in der die neue C-C-Bindung an dem Kohlenstoffatom gebildet wird, das zuvor mit dem Nucleofug substituiert war, gelang bisher nur Evans und Nelson^[13] sowie Martin et al.^[14] in Gegenwart von Rhodium-Katalysatoren. Um eine derartige Reaktion zu ermöglichen,

muss eine schnelle Alkylierung von **II** ($k_1, k_4 \gg k_2, k_3$, Schema 1) die Bildung des unerwünschten π -Allyl-Metall-Intermediates **III** unterbinden und so eine regioselektive C-C-Bindungsbildung zum Produkt **V** bewirken (σ -Allyl-Metall-Mechanismus).^[13a]



Scheme 1. Allylische Alkylierung über σ -Allyl- ($k_1, k_4 \gg k_2, k_3$) oder π -Allyl-Metall-Mechanismus ($k_2, k_3 \gg k_4, k_5$). EWG = Elektronen ziehende Gruppe.

Roustan et al.^[15] sowie Xu und Zhou^[16] veröffentlichten vor einigen Jahren eine regioselektive, allylische Alkylierung in Gegenwart von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$, einem formalen $\text{Fe}^{-\text{II}}$ -Komplex. Obwohl dieser Katalysator aus ökonomischer und ökologischer Sicht eine interessante Alternative zu den gängigen Übergangsmetallkomplexen bietet, fand dieses Verfahren wegen der hohen Mengen des benötigten Eisen(-II)-Komplexes (25 Mol-%) sowie der Notwendigkeit einer giftigen CO-Atmosphäre in der Vergangenheit keine weitere Beachtung.^[17,18]

Im Rahmen einer Naturstoffsynthese benötigten wir eine Methode zur regioselektiven allylischen Alkylierung, in der idealerweise die neue C-C-Bindung an dem Kohlenstoffatom aufgebaut werden sollte, das zuvor mit dem Nucleofug substituiert war. Obwohl wenig beachtet, erschien uns mit Blick auf die Praktikabilität und Stabilität des Katalysators die Methode von Roustan und Xu bemerkenswert.^[14,15] Hier präsentieren wir unsere Untersuchungen, die ausgehend von diesen Pionierarbeiten zu einer effizienten, regioselektiven und salzfreien Eisen-katalysierten allylischen Alkylierung geführt haben.^[19] Wir werden auch die Anwendungsbreite dieser Reaktion im Hinblick auf mögliche Pronucleophile und Allylcarbonate eingehend diskutieren.^[20]

Unsere ersten Arbeiten auf diesem Gebiet hatten das Ziel, die toxische CO-Atmosphäre zu ersetzen. Der niedrige Umsatz in Abwesenheit von CO deutete jedoch auf eine Desaktivierung des Katalysators nach Durchlaufen eines Reaktionszyklus hin (Nr. 1, Tabelle 1). Basierend auf der Annahme, dass die CO-Atmosphäre desaktivierende Ligandenaustauschprozesse am Metallzentrum ausgleicht oder unterbindet, wurden mehrere Liganden als Alternative zum CO getestet (Tabelle 1). Ein an das Metallzentrum koordinierender Ligand könnte die Funktion der CO-Atmosphäre übernehmen und somit die Katalysatorstandzeit erhöhen. Überraschenderweise erwies sich das einzähnige, basische Triphenylphosphan als am besten geeignet (Nr. 3, Tabelle 1).^[21] Auch die separate Deprotonierung des Pronucleophils erwies sich als überflüssig, was eine salzfreie Reaktionsführung ermöglicht.

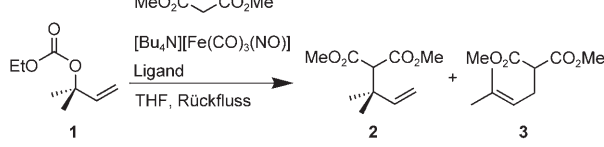
In weitergehenden Untersuchungen zum Einfluss der Carbonat-Struktur erwies sich die Verwendung eines Isobu-

[*] Priv.-Doz. Dr. B. Plietker
 Organische Chemie II, FB Chemie
 Universität Dortmund
 Otto-Hahn-Straße 6, 44221 Dortmund (Deutschland)
 Fax: (+49) 231-755-3884
 E-mail: bernd.plietker@uni-dortmund.de

[**] Ich danke dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung und dem Fonds zur Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses im Fachbereich Chemie der Universität Dortmund für finanzielle Unterstützung.

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

Tabelle 1: Ligandeneinfluss in der allylischen Alkylierung von **1**.^[a]

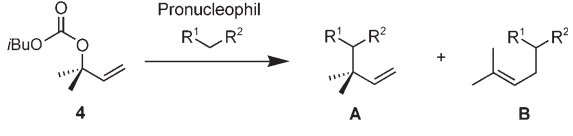


Nr.	Ligand	2/3 ^[b]	Umsatz [%] ^[c]
1	–	n.b. ^[d]	8
2	Pyridin	n.b.	6
3	PPh ₃	96:4	41
4	PBu ₃	92:8	26
5	P(OEt) ₃	n.b.	12
6	dppe ^[e]	n.b.	8
7	dppp ^[e]	n.b.	11
8	dppf ^[e]	n.b.	13

[a] Alle Reaktionen wurden im 1-mmol-Maßstab unter Argon in Gegenwart von 10 Mol-% Fe-Kat., 10 Mol-% Ligand und 2 Äquiv. des Pronucleophils in 5 mL abs. THF durchgeführt und nach 12 h gestoppt. [b] Bestimmt durch GC. [c] Bestimmt durch GC relativ zu Undecan als internem Standard. [d] Nicht bestimmt. [e] dppe = Ethan-1,2-diylbis(diphenylphosphan), dppp = Propan-1,3-diylbis(diphenylphosphan), dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen.

tylcarbonats als vorteilhaft. So konnte der Umsatz durch den Wechsel des Carbonats deutlich von ursprünglich 41 auf 68 % erhöht werden. Die sich anschließende Optimierung des Lösungsmittels zeigte, dass stark koordinierende Lösungsmittel wie *N,N*-Dimethylformamid eine weitere Reaktivitätssteigerung bewirken (Nr. 8, Tabelle 2).^[22] Die moderate Regioselektivität bei Verwendung von Acetonitril ist überraschend und deutet auf einen alternativen Allyl-Metall-Mechanismus hin (Nr. 7, Tabelle 2). Untersuchungen hierzu werden derzeit durchgeführt. Durch die Erhöhung der Substratkonzentration

Tabelle 3: Eisen-katalysierte allylische Alkylierung von Nucleophilen.^[a]



Nr.	Pronucleophil	Produkt A	t [h]	A/B ^[b]	Ausbeute [%] ^[c]	
1	MeO ₂ C-CH ₂ -CO ₂ Me		2	24	98:2	81
2			7	24	96:4	71
3	NC-CH ₂ -CN		9	12	92:8	74
4	NC-CH ₂ -CO ₂ Me		11	12	94:6	79
5	PhO ₂ S-CH ₂ -CN		13	12	94:6	92
6			15	12	87:13	81

[a] Alle Reaktionen wurden im 1-mmol-Maßstab in Gegenwart von 2.5 Mol-% Fe-Kat., 3 Mol-% PPh₃ und 2 Äquiv. des Pronucleophils in 1 mL abs. DMF bei 80 °C durchgeführt. [b] Bestimmt durch GC. [c] Ausbeute beider isolierten Regioisomere.

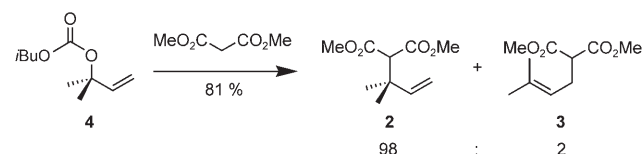
Tabelle 2: Lösungsmittelinfluss in der allylischen Alkylierung.^[a]

Nr.	Lösungsmittel	2/3 ^[b]	Umsatz [%] ^[c]
1	THF ^[d]	96:4	68
2	DME ^[d]	92:8	43
3	Aceton	n.b.	12
4	CH ₂ Cl ₂	n.b.	–
5	Toluol	97:3	39
6	DMSO ^[d]	96:4	46
7	CH ₃ CN	58:42	60
8	DMF ^[d]	98:2	95
9	NMP ^[d]	97:3	82

[a] Alle Reaktionen wurden in Gegenwart von 10 Mol-% des Fe-Katalysators und PPh₃ unter den in Tabelle 1 beschriebenen Bedingungen durchgeführt. [b] Bestimmt durch GC. [c] Bestimmt durch GC relativ zu Undecan als internem Standard. [d] THF = Tetrahydrofuran, DME = 1,2-Dimethoxyethan, DMSO = Dimethylsulfoxid, DMF = *N,N*-Dimethylformamid, NMP = *N*-Methylpyrrolidin.

on von ursprünglich 0.2 auf 1 molL⁻¹ konnte die Katalysatorkonzentration auf 2.5 Mol-% bei gleichbleibend hoher Regioselektivität verringert werden. Die optimierten Bedingungen sind in Schema 2 wiedergegeben.

Die Eisen-katalysierte allylische Alkylierung ist auf eine Vielzahl unterschiedlicher C-Nucleophile anwendbar (Tabelle 3), wobei sich nitrilhaltige Pronucleophile als besonders



Schema 2. Eisen-katalysierte allylische Alkylierung; Reaktionsbedingungen: 1 mmol Substrat, 2 mmol Pronucleophil, 2.5 Mol-% [Bu₄N]-[Fe(CO)₅(NO)], 3 Mol-% PPh₃, 1 mL DMF, 80 °C, 24 h.

reaktiv erwiesen. Das Vorhandensein bereits einer CN-Gruppe verkürzte die Reaktionszeit deutlich (Nr. 3–6, Tabelle 3). Der Aufbau zweier benachbarter quartärer Kohlenstoffzentren gelang in Gegenwart des Eisen-Katalysators in guten Ausbeuten (Nr. 6, Tabelle 3), allerdings wurde hier die C-C-Bindung nicht mit der hohen Regioselektivität gebildet, wie sie beim Aufbau nur eines quartären Zentrums beobachtet wurde. Offensichtlich kann die sterische Abstoßung zwischen den Substituenten des Allylfragments und des Nucleophils die Selektivität herabsetzen. Auch hier wurde allerdings das Verzweigungsprodukt in deutlichem Überschuss gebildet.

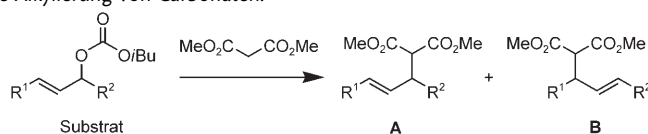
Durch die Eisen-katalysierte allylische Alkylierung kann eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Allylcarbonate umgesetzt werden (Tabelle 4). In allen Fällen wird dasjenige Kohlenstoffatom substituiert, an dem zuvor die Abgangsgruppe gebunden war. Die Einführung weiterer olefinischer Substituenten hat einen signifikanten Einfluss auf den Verlauf der Reaktion: Je höher der Substitutionsgrad der C-C-Doppelbindung ist, umso länger sind die Reaktionszeiten; die Regioselektivität wird dadurch allerdings erfreulicherweise nicht beeinträchtigt (Tabelle 4). Während jedoch aliphatische Substituenten lediglich die Reaktionszeit verlängern, wird im Falle eines Phenylsubstituenten an der C3-Position des Allylcarbonats ein deutlicher Rückgang der Ausbeute beobachtet (Nr. 2 und 7, Tabelle 4). Die bisherigen Befunde be-

legen eindeutig, dass der regioselektive Reaktionsverlauf ausschließlich durch das Substitutionsmuster des Allylcarbonats bestimmt wird (Nr. 4–7, Tabelle 4); die Natur des Pronucleophils hingegen hat keinen Einfluss auf die Regioselektivität (Nr. 1, Tabelle 3, und Nr. 8, Tabelle 4, sowie Nr. 6, Tabelle 3, und Nr. 9, Tabelle 4).

Die hohe Regioselektivität der Alkylierung legt den Schluss nahe, dass in dieser Reaktion, anders als in den meisten Übergangsmetall-katalysierten allylischen Alkylierungen, kein η^3 -Allyl-Intermediat durchlaufen wird. Eine selektive, doppelte S_N2' -Addition sowohl des Metalls **VII** (Schema 3) im ersten als auch des Nucleophils **X** im zweiten Schritt ermöglicht die hohe Regioselektivität. Eine oxidative Addition nach einem S_N2 -Mechanismus ist unwahrscheinlich, da sowohl Reaktionszeit als auch Umsatz bei der Alkylierung primärer Allylcarbonate deutlich vom Substitutionsmuster an der C3-Position des Allylfragments abhängen (Nr. 1, 5 und 9, Tabelle 4).^[23] Ein vorläufiges mechanistisches Modell des Katalysezyklus ist in Schema 3 gezeigt.

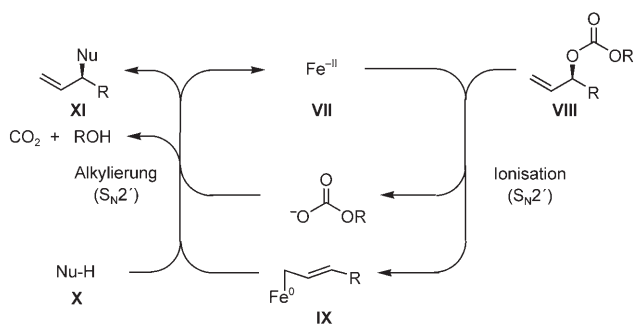
Dieser Mechanismus hätte stereochemische Konsequenzen: Wird tatsächlich nur eine σ -Allyl-Metallspezies wie **IX** gebildet, sollten ausgehend von enantiomerenreinen Carbonaten enantiomeren- und regioisomerenreine Substitutionsprodukte zugänglich sein. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde das enantiomerenreine Allylcarbonat (*S*)-**32** zunächst unter den Standardreaktionsbedingungen alkyliert, und an-

Tabelle 4: Eisen-katalysierte allylische Alkylierung von Carbonaten.^[a]



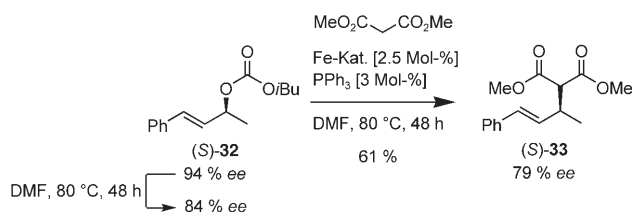
Nr.	Substrat	Produkt A	t [h]	A/B ^[b]	Ausbeute [%] ^[c]
1			12	93:7	84
2			48	–	53
3			48	–	69
4			24	98:2	78
5			36	96:4	76
6			24	98:2	78
7			48	92:8	56
8			48	93:7	61
9			24	84:16	65

[a] Alle Reaktionen wurden wie in Tabelle 3 angegeben durchgeführt. [b] Bestimmt durch GC. [c] Ausbeute beider isolierten Regioisomere.



Schema 3. Postulierter Katalysezyklus der Eisen-katalysierten allylischen Alkylierung.^[24]

schließlich wurden die Enantiomerenverhältnisse im Carbonat **32** und im Produkt **33** mittels chiraler HPLC bestimmt (Schema 4). Der Enantiomerenüberschuss des Ausgangsmaterials



Schema 4. Eisen-katalysierte allylische Alkylierung des enantiomerenreinen Carbonats (*S*)-**32**.

terials blieb unter den Reaktionsbedingungen nicht vollständig erhalten, dennoch fiel das *S*-konfigurierte Malonsäurederivat **33** immer noch als Hauptstereoisomer an. Der Rückgang des *ee*- Wertes ist wahrscheinlich zum Teil auf eine nichtkatalytische Epimerisierung des Ausgangsmaterials (*S*)-**32** zurückzuführen. Diese Annahme wurde durch ein Kontrollexperiment bestätigt, in dem (*S*)-**32** ohne Katalysator unter den Standardbedingungen 48 h erwärmt wurde. In dieser Zeit ging der Enantiomerenüberschuss auf 83 % zurück. Beim derzeitigen Stand der Untersuchungen kann deshalb angenommen werden, dass diese Hintergrundreaktion für die Verringerung des *ee*-Wertes im Alkylierungsprodukt **33** verantwortlich ist. Der stereochemische Verlauf der Testreaktion deutet somit tatsächlich auf den angenommenen σ -Allyl-Metall-Mechanismus hin.

Hier wurde erstmals eine effiziente, salzfreie und regioselektive Eisen-katalysierte allylische Alkylierung von Allylcarbonaten vorgestellt. Durch den Zusatz von Triphenylphosphan wurde die Reaktivität des aus $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ leicht zugänglichen, stabilen Komplexes $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ deutlich gesteigert. In Gegenwart von nur 2.5 Mol-% Katalysator und 3 Mol-% Ph_3P konnten unterschiedliche Allylcarbonate und Pronucleophile in guten bis sehr guten Ausbeuten miteinander verknüpft werden. Mit einem Carbonat als Abgangsgruppe ist keine separate Deprotonierung des Pronucleophils durch externe Basen erforderlich. Dies ermöglicht eine salzfreie Reaktionsführung, was gerade für Anwendungen im präparativen Maßstab sinnvoll ist. Des

Weiteren ist die hohe Regioselektivität der Alkylierung bemerkenswert. Die neue C-C-Bindung wird mit hoher Selektivität an demjenigen Kohlenstoffatom des Allylfragments gebildet, das zuvor mit der Abgangsgruppe substituiert war. Derart hohe Regioselektivitäten waren bislang nur in Gegenwart von Rh-Katalysatoren beobachtet worden. Anwendungsbreite, Stereo- und Regioselektivität sowie die Ausarbeitung einer asymmetrischen Variante dieser Reaktion werden derzeit untersucht.

Experimentelles

2: In einem 10-mL-Schlenk-Rohr werden unter Argon der Eisen-Katalysator (10.6 mg, 0.025 mmol, 2.5 Mol-%) und PPh_3 (7.3 mg, 0.03 mmol, 3 Mol-%) in trockenem DMF (1 mL) vorgelegt und 30 min auf 80 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden das Allylcarbonat **4** (186 mg, 1 mmol) und Malonsäuredimethylester (232 mg, 2 mmol) zugegeben. Anschließend wird das Gemisch im verschlossenen Schlenk-Rohr 24 h auf 80 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Dichlormethan (20 mL) verdünnt und anschließend mit Wasser (2 × 10 mL) gewaschen. Die Trocknung der vereinigten organischen Phasen erfolgt über einem 1:1-Gemisch von Na_2SO_4 und Aktivkohle (ca. 5 g). Nach Filtration und Einengen erhält man eine schwach gelbe Flüssigkeit, die säulenchromatographisch gereinigt wird (Isohexan/Diethylether 5:1). Ausbeute: 162 mg (0.81 mmol, 81 %).

Eingegangen am 15. September 2005,
veränderte Fassung am 26. Oktober 2005
Online veröffentlicht am 27. Januar 2006

Stichwörter: Alkylierungen · Carbonsäuren · Eisen · Nucleophile · Regioselektivität

- [1] a) *Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 1 and 2* (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; b) *Comprehensive Asymmetric Catalysis I–III* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**.
- [2] Ein Übersichtsartikel zu Eisen-katalysierten Kreuzkupplungen findet sich in: A. Fürstner, R. Martin, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 624.
- [3] B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921.
- [4] J. Tsuji in *Palladium Reagents and Catalysts* (Hrsg.: J. Tsuji), Wiley, New York, **1995**, S. 290.
- [5] a) Y. Morisaki, T. Kondo, T.-A. Misudo, *Organometallics* **1999**, *18*, 4742; b) B. M. Trost, P. Fraisse, *Z. Ball Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1101; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1059.
- [6] a) R. Takeuchi, N. Shiga, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 265; b) B. Bartels, G. Helmchen, *Chem. Commun.* **1999**, 741.
- [7] a) K.-G. Chung, Y. Miyake, S. Uemura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 15; b) M. T. Didiuk, J. P. Morken, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7273.
- [8] a) G. C. Lloyd-Jones, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 462; b) B. M. Trost, M. -Hung, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2176; c) B. M. Trost, M.-H. Hung, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7757.
- [9] E. S. M. Persson, M. van Kaveren, D. M. Grove, J.-E. Bäckvall, G. van Koten, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 351.
- [10] B. M. Trost, K. Dogra, I. Hachiya, T. Emura, D. L. Hughes, S. W. Kraska, R. A. Reamer, M. Palucki, N. Yasuda, P. J. Reider, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2009; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1929.
- [11] Durch die Verwendung von Liganden kann in bestimmten Fällen das Regioisomerenverhältnis zugunsten des Verzwei-

- gungsproduktes verschoben werden, siehe z. B. J. W. Fuller, J. C. Wilt, J. Parr, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1301.
- [12] Der Charakter des Metalls beeinflusst den regiochemischen Verlauf der allylischen Alkylierung. So führen Ruthenium-, Molybdän-, Rhodium-, Wolfram- und Iridium-Katalysatoren häufig zur Bildung des Verzweigungsproduktes, unabhängig von der Position des Nucleofugs im Startmaterial.
- [13] a) P. A. Evans, J. D. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5581; b) P. A. Evans, J. D. Nelson, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1725.
- [14] B. L. Ashfeld, K. A. Miller, S. F. Martin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1321.
- [15] J. L. Roustan, J. Y. Merour, F. Houlihan, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3721.
- [16] a) Y. Xu, B. Zhou, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 974; b) B. Zhou, Y. Xu, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4421.
- [17] Übersichtsartikel zur Chemie der Tricarbonyl-Eisen-Komplexe finden sich in: a) M. Periasamy, C. Rameshkumar, U. Radhaharishnan, A. Devasagayaraj, *Curr. Sci.* **2002**, *71*, 1307; b) H.-J. Knölker, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2941.
- [18] Eine umfassende Studie zur Eisen-vermittelten allylischen Substitution wurde kürzlich veröffentlicht: D. Enders, B. Jandeleit, S. von Berg, G. Raabe, J. Runsink, *Organometallics* **2001**, *20*, 4312.
- [19] Eine interessante Fe-katalysierte allylische Alkylierung von Allylhalogeniden wurde kürzlich beschrieben: R. Martin, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4045; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3955.
- [20] B. Plietker, zum Patent angemeldet.
- [21] Ein Ligandenaustausch in Gegenwart von $P(OPh)_3$ ist literaturbekannt: K. Itoh, S. Nakanishi, Y. Otsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2965.
- [22] Die positiven Eigenschaften von *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel für den Ligandenaustausch sind literaturbekannt.^[21]
- [23] Ein ähnlicher Effekt wurde von Evans und Nelson im Fall der Rh-katalysierten allylischen Alkylierung beobachtet.^[13a]
- [24] Es sei nochmals darauf verwiesen, dass der vorgestellte Mechanismus samt den gezeigten Strukturen Modellcharakter hat. Spektroskopische Untersuchungen zur Klärung der Struktur des aktiven Katalysators sowie von Zwischenstufen werden derzeit durchgeführt.