

Ein effizienter Dirhodiumkatalysator für die nichtdirigierte Direktarylierung nichtaktivierter Arene**

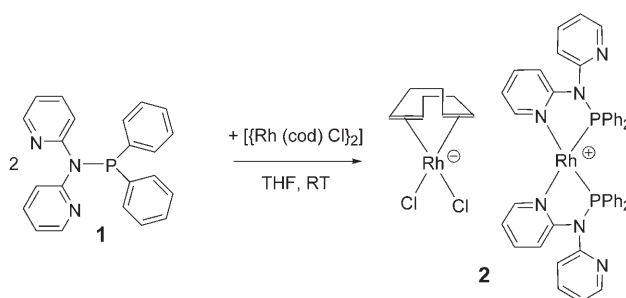
Sebastian Proch und Rhett Kempe*

Die Synthese von mehrkernigen Komplexverbindungen und insbesondere von Systemen mit unterschiedlichen Metallatomen oder gleichen Metallatomen in unterschiedlicher Umgebung wird zurzeit intensiv bearbeitet.^[1] Motiviert werden derartige Untersuchungen durch mögliche Anwendungen in der homogenen Katalyse, denn viele hoch effiziente Biokatalysatoren^[2] und Heterogenkatalysatoren^[3] sind Multimetalssysteme.^[4] Trotz beträchtlicher Fortschritte in der Chemie von mehrkernigen Komplexverbindungen gibt es vergleichsweise wenige molekulare Katalysatoren, die als Dimetalssysteme eine andersartige Substrataktivierung aufweisen als die Einzelkomponenten.^[5]

Biaryle sind eine außergewöhnlich wichtige Verbindungsklasse, die durch eine Vielzahl metallkatalysierter Kreuzkupplungen zugänglich ist. Hierzu werden arylierte elementorganische Reagentien [B (Suzuki),^[6] Mg (Kumada),^[7] Si (Hiyama),^[8] Sn (Stille)^[9] oder Zn (Negishi)^[10]] und Arylhalogenide palladium- oder nickelkatalysiert verknüpft. Eine ansprechende Alternative ist die Direktarylierung unter Funktionalisierung einer C-H-Bindung.^[11,12] Eine Voraussetzung für den effizienten Ablauf vieler dieser Reaktionen ist das Vorliegen einer dirigierenden Gruppe. Die Arylierung von nichtaktivierten Arenen wie Benzol, die keine dirigierende Gruppe enthalten, gestaltet sich dagegen komplizierter.^[13,14] Fujita, Yamaguchi und Nonogawa erhielten beispielsweise mit relativ großen Katalysatormengen (5–10 Mol-%) Umsatzzahlen (TONs) von maximal 15 für die Verknüpfung von Aryliodiden,^[13] und Fagnou und Lafrance gelang die palladiumkatalysierte Kupplung von Benzol bevorzugt mit Arylbromiden in Gegenwart von Pivalinsäure.^[14] Wir stellten im Jahr 2002 ein P,N-Ligandensystem vor^[15] und berichten hier über einen neuartigen Dirhodiumkomplex mit einem solchen Liganden, der die nichtdirigierte Direktarylierung^[13,14] effizient katalysiert. Nicht nur Aryliodide, sondern auch Arylbromide und -chloride können gekuppelt

werden. Als Katalysator wird das Dimetalssystem benötigt, denn die Einzelkomponenten sind katalytisch inaktiv.

Die Umsetzung von [Bis(2-pyridyl)amino]diphenylphosphan (**1**, PN) mit einem halben Äquivalent $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]$ (cod = 1,5-Cyclooctadien) führt zu **2** (Schema 1). Die NMR-



Schema 1. Synthese von **2**. Nach Waschen mit Hexan wurde das Produkt in 98 % Ausbeute isoliert.

spektroskopischen Daten von **2** sind mit dem Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse^[16] in Einklang (Abbildung 1). **2** ist eine salzartige Verbindung, die aus dem Anion $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}_2]^-$ ^[17] und dem durch den P,N-Liganden stabilisierten Kation $[(\text{PN})_2\text{Rh}]^+$ besteht. Je eine der beiden Pyridylfunktionen der P,N-Liganden koordiniert nicht am Metallatom, und es kommt in Lösung zum Austausch der koordinierten und der nichtkoordinierten Pyridylfunktionen, d. h. zur Rotation um die P-N-Bindung. Bei Raumtemperatur werden rund 24 Rotationen pro Sekunde beobachtet (NMR-Experimente). Verbindung **2** katalysiert die nichtdirigierte Direktarylierung von Benzol durch Aryliodide deutlich effi-

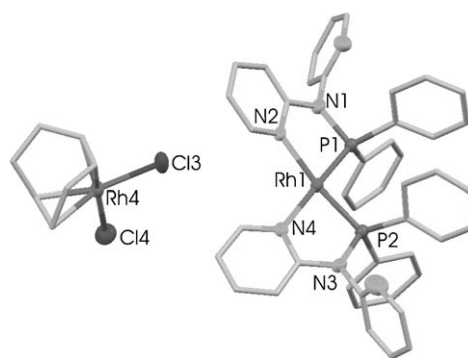


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Festkörper (H-Atome sind nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-Rh1 2.1761(15), P2-Rh1 2.1729(14), N4-Rh1 2.130(4), N2-Rh1 2.143(4), Cl3-Rh4 2.3758(15), Cl4-Rh4 2.3679(12); N4-Rh1-N2 101.12(16), N4-Rh1-P2 81.76(12), P2-Rh1-P1 97.65(6), N2-Rh1-P1 81.67(12).

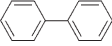
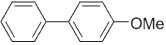
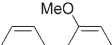
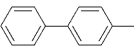


[*] Dipl.-Chem. S. Proch, Prof. Dr. R. Kempe
Lehrstuhl Anorganische Chemie II
Universität Bayreuth
95440 Bayreuth (Deutschland)
Fax: (+49) 921-552-157
E-Mail: Kempe@Uni-Bayreuth.de

[**] Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung, der Degussa AG und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung sowie Heidi Maisel für die Unterstützung bei der Laborarbeit. Diese Arbeit wurde durch NanoCat, ein internationales Doktorandenkolleg des Elitenetzwerks Bayern, unterstützt.

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

zienter als bisher beschriebene Katalysatoren. So kann Benzol durch Iodbenzol mit einer TON von 780 schneller und unter milderen Bedingungen aryliert werden, als es durch den bisher besten bekannten Katalysator gelang ($[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H})\text{Cl}]_2$, TON = 14; Tabelle 1).^[13] Auch bei anderen Substraten zeigt

Tabelle 1: Umsatzzahlen (TON) für die nichtdirigierte Direktarylierung von Benzol durch Aryliodide.

Produkt	2 ^[a,b]	3 ^[a,b]	4 ^[b]	$[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H})\text{Cl}]_2$ ^[c,d]
	780	0	0	14
	45	0	0	13
	30	0	0	3
	40	0	0	11
	32	0	0	4
	13	0	0	2

[a] In situ erzeugt aus den entsprechenden cod-Rh-Komplexen und **1**.^[19]

[b] 70 °C, 24 h. [c] Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl. [d] 80 °C, 30 h; Werte aus Lit. [13].

sich die gesteigerte Effizienz. Durch Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{cod})_2][\text{B}(\text{Ar}_F)_4]$ mit zwei Äquivalenten **1** erhält man $[(\text{PN})_2\text{Rh}][\text{B}(\text{Ar}_F)_4]$ (**3**; $\text{Ar}_F = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$). Ersetzt man in **2** entweder das Anion (Verwendung von **3**) oder das Kation (Verwendung von **4**: $[\text{NEt}_4][\text{RhCl}_2(\text{cod})]$)^[18] durch eine rhodiumfreie Spezies, kommt es zum Verlust der katalytischen Aktivität (Tabelle 1). Somit spielt das Vorliegen des Dimetallsystems **2** für die beobachtete katalytische Effizienz eine wichtige Rolle.

Weiterhin interessierten wir uns für die Frage, ob außer Aryliodiden auch -bromide und -chloride durch **2** katalytisch verknüpft werden können. Verbindung **2** aktiviert Chlorbenzol in einer Reaktion (pseudo-)erster Ordnung (Abbildung 2). Die mit der Isolationsmethode bestimmte Reaktionsordnung bezüglich Chlorbenzol beträgt 0.99 ± 0.01 . Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurden für die Aktivierungsreaktion die folgenden Aktivierungsparameter abgeleitet: $\Delta H^\ddagger = (41.5 \pm 0.7) \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = (-171 \pm 2) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Nur wenige Aktivierungsparameter für C-Cl-Bindungsaktivierungen durch Metallkomplexe der Gruppe 9 sind bekannt. So wurde beispielsweise für die Aktivierung von CH_3Cl an $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]^-$ eine deutlich höhere Aktivierungsenthalpie beobachtet (64 kJ mol^{-1}).^[20] In Übereinstimmung mit der relativ effizienten stöchiometrischen Aktivierung von Chlorbenzol kann **2** Arylbromide und -chloride auch katalytisch kuppeln (Tabelle 2). Die intermolekulare dirigierte Direktarylierung mit Arylchloriden wurde bisher kaum beschrieben. Ein effizienter Rutheniumkataly-

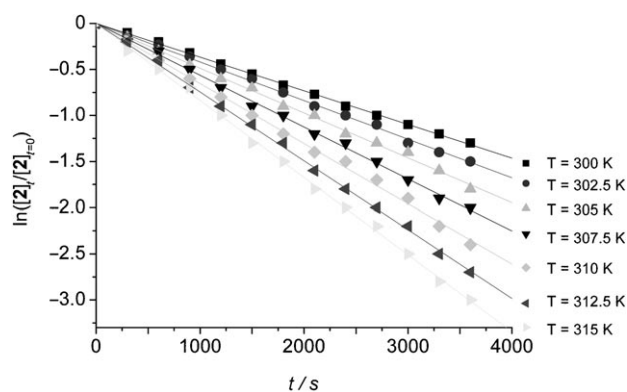

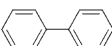

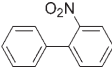

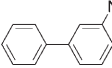

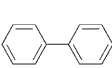

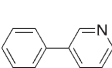


Abbildung 2. Reaktionskinetik (pseudo-)erster Ordnung bezüglich **2** und Chlorbenzol (im Überschuss) bei unterschiedlichen Temperaturen ($[\text{2}]_0$: Konzentration von **2** zur Zeit t).

Tabelle 2: Nichtdirigierte Direktarylierung von Benzol durch Arylbromide und -chloride.^[a]

Arylhalogenid	Produkt	Ausbeute [%]	
		X = Br ^[b]	X = Cl ^[c]
		65	46
		96	73
		87	61
		83	70
		83	59

[a] 70 °C, 24 h. Verbindung **2** wurde in situ aus $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ und **1** erzeugt.^[19] [b] 5 Mol-% **2**. [c] 10 Mol-% **2**.

sator wurde kürzlich von Ackermann und Mitarbeitern vorgestellt.^[12t,u] Die durch **2** katalysierte Direktarylierung von Arylbromiden und -chloriden gelang auch in Gegenwart von funktionellen Gruppen wie Nitrogruppen, die mit $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H})\text{Cl}]_2$ nicht kompatibel waren. Die Kupplung von 4-Iodnitrobenzol mit Benzol ergab keinen Umsatz.^[13]

Wie auch für $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{H})\text{Cl}]_2$ aufgrund von Selektivitätsdaten bei der Arylierung von Toluol festgestellt,^[13] verläuft die nichtdirigierte Arylierung mit unserem Katalysatorsystem über radikalische Zwischenstufen. Bei der Arylierung von Toluol mit Iodbenzol liefert der Katalysator **2** 71 % *ortho*-, 19 % *meta*- und 10 % *para*-Phenyltoluol. Der radikalische Verlauf der hier vorgestellten Reaktionen kann mithilfe einer Hammett-Korrelation belegt werden. So ergibt sich für das Katalysatorsystem **2** eine Steigung $\rho = 1.33 \pm 0.02$ (Abbil-

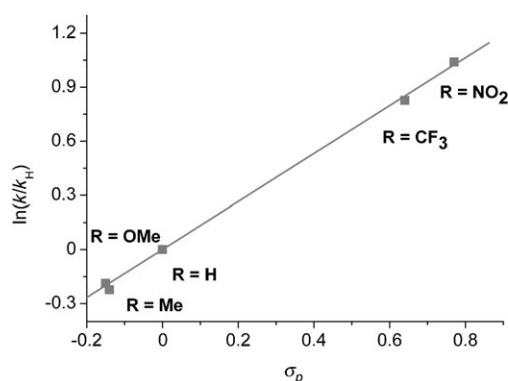


Abbildung 3. Hammett-Korrelation der Direktarylierung von Benzol mit $\ln(k/k_H) = \sigma_p \rho$ und $\rho = 1.33 \pm 0.02$ (k/k_H reduzierte Geschwindigkeitskonstanten und σ_p Substitutionskonstanten nach Hammett^[21] (para-Substitution)).

dung 3), was auf die Beteiligung radikalischer Intermediate hinweist.^[22]

In zukünftigen Arbeiten interessieren wir uns außer für eine Weiterentwicklung des Katalysatorsystems, beispielsweise durch Variation der P,N-Liganden, für Möglichkeiten der Selektivitätssteuerung und den Einsatz in der sequenziellen Aktivierung und Funktionalisierung von nichtaktivierten Aren-C-H-Bindungen. Wie das untersuchte Substratspektrum verdeutlicht, kann man durch die nichtdirigierte C-H-Aktivierung dirigierende Gruppen einführen, die anschließend in weiteren C-H-Aktivierungsreaktionen hoch funktionalisierte Verbindungen selektiv zugänglich machen sollten.

Eingegangen am 9. Dezember 2006
Online veröffentlicht am 20. März 2007

Stichwörter: Aktivierungsparameter · Kreuzkupplungen · N,P-Liganden · Reaktionskinetik · Rhodium

- [1] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [2] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239–2314.
- [3] T. Miyake, T. Asakawa, *Appl. Catal. A* **2005**, *280*, 47–53.
- [4] B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögl, C.-H. Wong, *Catalysis from A to Z*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [5] M. Shibasaki, Y. Yamamoto, *Multimetallic Catalysts in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [6] a) F. Bellina, A. Carpita, R. Rossi, *Synthesis* **2004**, *15*, 2419–2440; b) A. Zapf in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Bd. 1, 2. Aufl. (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 211–229; c) U. Christmann, R. Vilar, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 370–378; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 366–374; d) N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609–679.
- [7] a) S.-I. Murahashi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 27–33; b) H. Shinokubo, K. Oshima, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2081–2091; c) J.-P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651–2710.
- [8] a) J.-Y. Lee, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5616–5617; b) P. Pierrat, G. Philippe, Y. Fort, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 697–700; c) M. L. Clarke, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 303–307; d) J.-H. Li, C.-L. Deng, W.-J. Liu, Y.-X. Xie, *Synthesis* **2005**, 3039–3044.

- [9] a) T. N. Mitchell in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Bd. 1, 2. Aufl. (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 125–161; b) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4516–4563; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4442–4489; c) M. Kosugi, *Organomet. News* **2006**, *3*, 75–78.
- [10] a) E. Negishi, Y. Dumond in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Bd. 1, 1. Aufl. (Hrsg.: E.-i. Negishi, A. de Meijere), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 767–789; b) E. Negishi, *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Bd. 1, 1. Aufl. (Hrsg.: E.-i. Negishi, A. de Meijere), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 229–247; c) E. Negishi, X. Zeng, Z. Tan, M. Qian, Q. Hu, Z. Huang in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Bd. 1, 2. Aufl. (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 815–889; d) D. Chen, S. Kotti, G. Li, *Chemtracts* **2005**, *18*, 193–199; e) M. G. Organ, S. Avola, I. Dubovik, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, C. Valente, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4749–4755.
- [11] Ausgewählte Übersichten: a) K. Godula, D. Sames, *Science* **2006**, *312*, 67–72; b) G. Dyker, *Handbook of C–H Transformations*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; c) F. Kakiuchi, N. Chatani, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1077–1101; d) V. Ritleng, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1731–1769; e) M. Miura, M. Nomura, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 212–237.
- [12] Wichtige Publikationen zur übergangsmetallkatalysierten C-H-Aktivierung in der Funktionalisierung von Arenen: Palladiumkatalyse: a) M. Miura, T. Satoh, *Top. Organomet. Chem.* **2005**, *55*–83; b) T. Satoh, Y. Kametani, Y. Terao, M. Miura, M. Nomura, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5345–5348; c) Y. Kametani, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2655–2658; d) T. Okazawa, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5286–5287; e) Y. Terao, H. Wakui, M. Nomoto, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5236–5243; f) H. Wakui, S. Kawasaki, T. Satoh, M. Miura, M. Nomura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8658–8659; g) R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.* **2002**, 2310–2311; h) E. J. Hennessy, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12084–12085; i) L.-C. Campeau, M. Parisien, M. Leblanc, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9186–9187; j) M. Leblanc, K. Fagnou, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2849–2852; k) B. S. Lane, D. Sames, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2897–2900; l) B. B. Toure, B. S. Lane, S. Benjamin, D. Sames, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1979–1982; m) O. Daugulis, V. G. Zaitsev, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4114–4116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4046–4048; n) D. Shabashov, O. Daugulis, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3657–3659; Rutheniumkatalyse: o) S. Oi, S. Fukita, N. Hirata, N. Watanuki, S. Miyano, Y. Inoue, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2579–2581; p) S. Oi, Y. Ogino, S. Fukita, Y. Inoue, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1783–1785; q) S. Oi, S. Watanabe, S. Fukita, Y. Inoue, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8665–8668; r) S. Oi, E. O. Y. Aizawa, Y. Inoue, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3113–3119; s) F. Kakiuchi, S. Kan, K. Igi, N. Chatani, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1698–1699; t) L. Ackermann, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3123–3125; u) L. Ackermann, A. Althammer, R. Born, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2681–2685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2619–2622; Rhodiumkatalyse: v) S. Oi, S. Fukita, Y. Inoue, *Chem. Commun.* **1998**, 2439–2440; w) R. B. Bedford, M. E. Limmert, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8669–8682; x) S. Yanagisawa, T. Sudo, R. Noyori, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11748–11749.
- [13] K. Fujita, M. Nonogawa, R. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **2004**, 1926–1927.
- [14] M. Lafrance, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16496–16497.
- [15] T. Schareina, R. Kempe, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1591–1594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1521–1523.

- [16] R -Werte: $R_1 = 0.040$, $wR_2 = 0.074$ ($I > 2\sigma(I)$); $R_1 = 0.093$, $wR_2 = 0.085$ (alle Daten). CCDC-626623 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [17] a) M. C. Bonnet, I. Tkatchenko, R. Faure, H. Loiseleur, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 601–603; b) G. Vasapollo, A. Sacco, C. F. Nobile, M. A. Pellinghelli, M. Lanfranchi, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 249–262; c) O. J. Ezomo, D. M. P. Mingos, I. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 924–925; d) M. A. Esteruelas, L. A. Oro, M. C. Apreda, C. Foces-Foces, F. H. Cano, R. M. Claramunt, C. Lopez, J. Elguero, M. Begtrup, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 93–108; e) P. Imhoff, C. J. Elsevier, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, C61–C65; f) E. Anzuela, M. A. Garralda, R. Hernandez, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. A. Monge, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *185*, 211–219; g) M. A. Garralda, R. Hernandez, L. Ibarlucea, M. I. Arriortua, M. K. Urtiaga, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *232*, 9–17; h) Z. Tang, Y. Nomura, Y. Ishii, Y. Mizobe, M. Hidai, *Organometallics* **1997**, *16*, 151–154; i) K. R. Reddy, C.-F. Lin, G.-H. Lee, S.-M. Peng, J.-T. Chen, S.-T. Liu, *J. Chin. Chem. Soc.* **2001**, *48*, 997–1002; j) A. P. Martínez, M. P. Garcia, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *347*, 86–98.
- [18] M. A. Garcia, M. A. Garalda, L. Ibarlucea, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1067–1070.
- [19] Die folgenden THF-Maßlösungen wurden hergestellt: $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]$: 0.005 M (**SL1a**), 0.05 M (**SL1b**), 0.25 M (**SL1c**) und 0.5 M (**SL1d**). $[\text{Rh}(\text{cod})_2][\text{B}(\text{Ar}_F)_4]$: 0.005 M (**SL2a**) und 0.05 M (**SL2b**). $[\text{NET}_4][\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}_2]$: 0.00125 M (**SL3a**) und 0.0125 M (**SL3b**). Ligand **1**: 0.01 M (**SL4a**), 0.1 M (**SL4b**), 0.5 M (**SL4c**) und 1 M (**SL4d**). Von allen Arylhalogeniden wurden 1 M THF-Maßlösungen hergestellt. Das Druckrohr wurde mit KOtBu (339 mg, 3.3 mmol), anschließend mit **SL1** oder **SL2** (0.2 mL) und entsprechend mit **SL4** oder mit **SL3** (0.4 mL) befüllt. Anschließend wurden Arylhalogenid-Maßlösung (1 mL) und Benzol (0.89 mL, 0.78 g, 10 mmol) zugegeben. Die Lösungen wurden 24 h bei 70 °C gerührt. Die Bestimmung der Ausbeuten erfolgte mit GC.
- [20] P. W. Vickers, J. M. Pearson, T. Ghaffar, H. Adams, A. Haynes, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 1007–1016.
- [21] C. Hansch, A. Leo, *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, Wiley, New York, **1979**.
- [22] V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3500–3503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3387–3389.