

Synthesemethoden

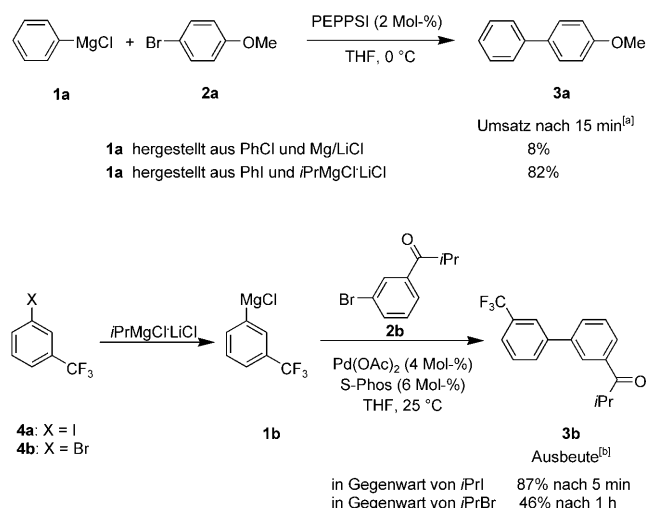
Radikalkatalyse in der Kumada-Kreuzkupplung mit funktionalisierten Grignard-Reagentien**

Georg Manolikakes und Paul Knochel*

Im Gedenken an Jay K. Kochi

Die Kumada-Kreuzkupplung führt ohne weitere Transmetallierungsschritte^[1,2] direkt zur Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung und ist daher ein höchst atomökonomisches Verfahren.^[3] Die meisten dieser Kreuzkupplungen folgen einem einheitlichen Mechanismus aus oxidativer Addition, Ligandenaustausch und reduktiver Eliminierung,^[4] wenngleich, wie von Kambe und Mitarbeitern beschrieben, in Gegenwart von Dienen ein anderer Reaktionsmechanismus möglich ist.^[5] Vor kurzem haben Buchwald und Mitarbeiter gezeigt, dass bei der Verwendung eines geeigneten Phosphanliganden^[6] und bei tiefen Temperaturen die Kreuzkupplung von funktionalisierten Aryl- und Heteroaryliden mit funktionalisierten Arylmagnesiumreagentien möglich ist.^[7,8]

Hier berichten wir über eine neue Radikalkatalyse, durch die Kumada-Kreuzkupplungen mit Arylbromiden innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur abgeschlossen sind. Zunächst hatten wir beobachtet, dass PhMgCl (**1a**), hergestellt durch Magnesiuminsertion in Gegenwart von LiCl ,^[9] unter Zusatz katalytischer Mengen an $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und S-Phos^[10] oder PEPPSI^[11] langsam mit 4-Bromanisol (**2a**) zu 4-Methoxybiphenyl (**3a**) reagiert. Nach 15 min bei 0 °C wurde ein Umsatz von lediglich 8 % beobachtet. Dagegen führte die Reaktion von PhMgCl (**1a**), hergestellt durch I-Mg-Austausch mit $i\text{PrMgCl}\cdot\text{LiCl}$,^[12] mit 82 % Umsatz zu **3a** (Schema 1, oben). Diese unterschiedliche Reaktivität wurde der Anwesenheit von 1.1 Äquivalenten $i\text{PrI}$ zugeschrieben, das beim I-Mg-Austausch entsteht. So führte die Kreuzkupplung des Arylmagnesiumhalogenids **1b**, hergestellt aus 3-Iodbenzotrifluorid (**4a**) durch I-Mg-Austausch, mit dem Bromarylketon **2b** innerhalb von 5 min bei 25 °C zu dem funktionalisierten Biphenyl **3b** als einzigem Produkt (87 % Ausbeute; Schema 1, unten). Interessanterweise wird keine Beschleunigung der Reaktion beobachtet, wenn das Grignard-Reagens **1b** ausgehend von dem entsprechenden Aryl-



Schema 1. Geschwindigkeitssteigerung durch $i\text{PrI}$ in der Kumada-Kreuzkupplung. [a] Umsatz durch GC-Analyse mit Tetradecan als internen Standard bestimmt; [b] Ausbeute an isoliertem, analytisch reinem Produkt. S-Phos = 2-Dicyclohexylphosphanyl-2',6'-dimethoxybiphenyl; PEPPSI = [1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden](3-chlorpropyl)palladium(II)-dichlorid.

bromid **4b** durch Br-Mg-Austausch hergestellt wurde. In diesem Fall erhielt man **3b** in nur 46 % Ausbeute nach 1 h.^[13] Dieses Ergebnis spricht für einen beschleunigenden Effekt von $i\text{PrI}$. Wir haben eine vergleichbare Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit auch mit Iodmethan, 1-Iodadamanan, Neopentylidiod oder Cyclohexylidiod festgestellt.^[14] Für alle folgenden Experimente wurde allerdings Isopropylidiod (1.1–1.2 Äquiv.)^[15] verwendet, da es ohnehin beim I-Mg-Austausch entsteht und da alle oben genannten Alkylidide eine vergleichbare katalytische Aktivität zeigten.



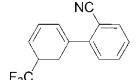
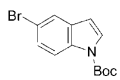
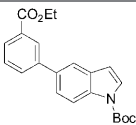


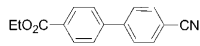
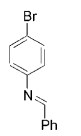
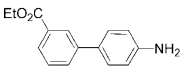
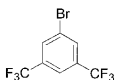
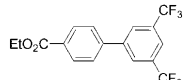
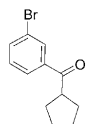
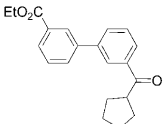

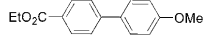


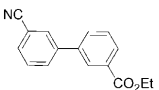
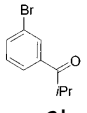
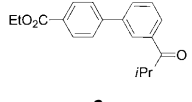
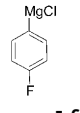
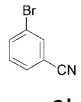
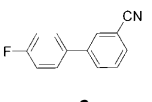


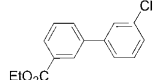


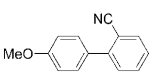

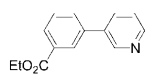


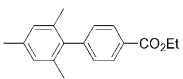
Wie in der unteren Gleichung in Schema 1 dargestellt, erhöht die Anwesenheit von $i\text{PrI}$ die Toleranz dieser Kumada-Kreuzkupplung gegenüber funktionellen Gruppen erheblich. Unter Verwendung dieser Methode konnte eine Reihe funktionalisierter Arylmagnesiumverbindungen effizient mit funktionalisierten Aryl- und Heteroaryliden gekuppelt werden. So erhielt man bei der Reaktion von 3-Trifluormethylphenylmagnesiumchlorid (**1b**, 1.1 Äquiv.) mit 2-Brombenzonitril (**2c**, 1.0 Äquiv.) in Gegenwart von PEPPSI (2 Mol-%) das Kupplungsprodukt **3c** innerhalb von 5 min bei 25 °C in 92 % Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 1). Interessanterweise kann diese Methode auch bei funktionalisierten Arylmagnesiumreagentien angewendet werden, die bei Raumtemperatur nur wenig stabil sind. So reagierte die Ester-substituierte

[*] G. Manolikakes, Prof. Dr. P. Knochel
Ludwig-Maximilians-Universität München, Department Chemie
Butenandtstraße 5–13, Haus F, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 892-1807-7680
E-Mail: paul.knochel@cup.uni-muenchen.de

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem SFB 749 für finanzielle Unterstützung. Wir danken außerdem der Chemetall GmbH (Frankfurt), der Evonik Industries AG (Hanau), der W. C. Heraeus GmbH (Hanau) und der BASF AG (Ludwigshafen) für großzügige Chemikalienspenden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200803730> zu finden.

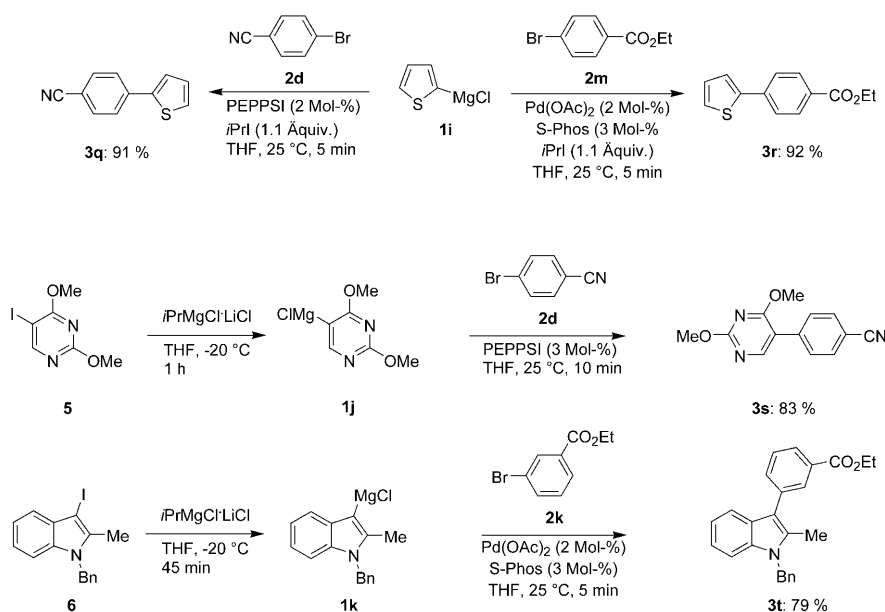
Tabelle 1: Synthese der Produkte **3** durch Kumada-Kreuzkupplung zwischen den funktionalisierten Arylmagnesiumreagentien **1** und den Arylbromiden **2** in Gegenwart von *i*PrI.^[a]

Nr.	Magnesium-reagens	Aryl-bromid	Produkt	Ausb. [%] ^[b]	Nr.	Magnesium-reagens	Aryl-bromid	Produkt	Ausb. [%] ^[b]
1				92 ^[c]	8	1d			74 ^[d]
	1b	2c	3c			2h	3j		
2				84 ^[d]	9	1d			86 ^[d,g]
	1c	2d	3d			2i	3k		
3	1c			82 ^[c]	10	1d			82 ^[e]
		2e	3e			2j	3l		
4	1c			78 ^[d]	11				77 ^[f]
		2a	3f			1e	2k	3m	
5	1c			75 ^[e]	12				84 ^[c]
		2b	3g			1f	2l	3n	
6				79 ^[c]	13				98 ^[c]
	1d	2f	3h			1g	2c	3o	
7	1d			83 ^[f]	14				92 ^[c]
		2g	3i			1h	2m	3p	

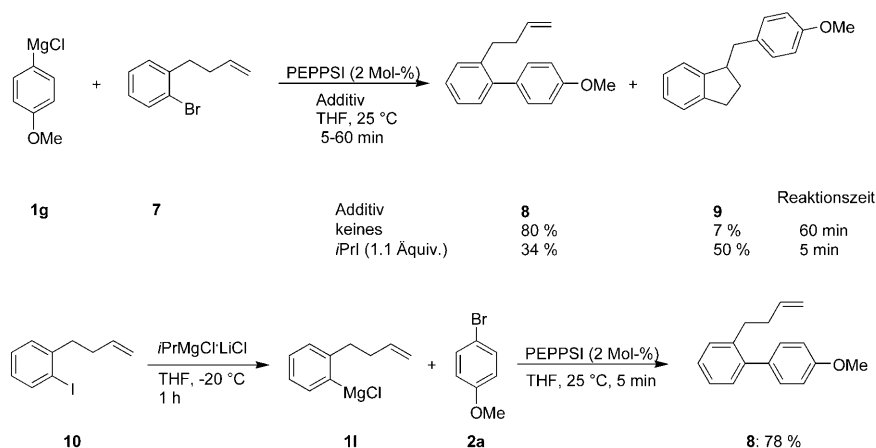
[a] Umsetzung bei 25 °C für 5 min. [b] Ausbeute an isoliertem, analytisch reinem Produkt. [c] Mit 2 % PEPPSI als Katalysator. [d] Mit 2 % Pd(OAc)₂ und 3 % S-PHOS als Katalysator. [e] Mit 4 % Pd(OAc)₂ und 6 % S-Phos als Katalysator. [f] Mit 3 % PEPPSI als Katalysator. [g] Nach Hydrolyse mit 2 M HCl.

Organomagnesiumverbindung **1c** (1.1 Äquiv.),^[16] hergestellt durch I-Mg-Austausch bei –20 °C,^[11] mit den funktionalisierten Brombenzolen **2d** und **2e** (1.0 Äquiv.) in Gegenwart von Pd(OAc)₂ (2 Mol-%) und S-Phos (3 Mol-%) oder PEPPSI (2 Mol-%),^[17] und man erhielt die Biphenyle **3d** bzw. **3e** in 82 und 84 % Ausbeute (Nr. 2 und 3). Ebenso konnten das elektronenreiche 4-Bromanisol (**2a**) und das Bromarylketon **2b** mit **1c** (1.1 und 1.2 Äquiv.) zu den Produkten **3f**

bzw. **3g** gekuppelt werden (75 und 78 % Ausbeute, Nr. 4 und 5). Die Reaktion von 1-Brom-3-chlorbenzol (**2f**) mit dem funktionalisierten Grignard-Reagens **1d** verlief chemoselektiv und ergab das Chlorbiphenylderivat **3h** in 79 % Ausbeute (Nr. 6). Auch die Heteroaryl bromide **2g** und **2h** reagierten mit der Ester-substituierten Organomagnesiumverbindung **1d** zu dem funktionalisierten Pyridin **3i** und dem Indol **3j** in 74 und 83 % Ausbeute (Nr. 7 und 8). Die Kreuzkupplung



Schema 2. Kumada-Kreuzkupplungen von Heteroaryl-magnesiumverbindungen in Gegenwart von *iPrI*.



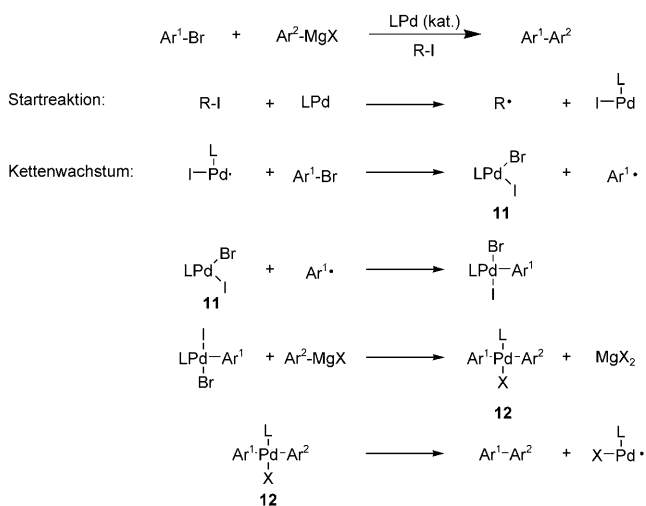
Schema 3. Kreuzkupplungen der Substrate **11** und **7** mit einer entfernten Doppelbindung.

zwischen **1d** und dem Imin **2i** lieferte nach saurer Hydrolyse das Anilin **3k** in 86% Ausbeute (Nr. 9). Empfindliche Substrate wie das Bromarylketon **2j** wurden in dieser Reaktion ebenso problemlos umgesetzt. Die Reaktion von **1d** (1.2 Äquiv.) mit **2j** (1.0 Äquiv.) ergab das hoch funktionalisierte Biphenyl **3l** in 82% Ausbeute (Nr. 10). Etliche funktionalisierte Grignard-Reagentien konnten bei dieser Kreuzkupplung verwendet werden. So wurde 3-Cyanphenylmagnesiumchlorid (**1e**) mit Ethyl-3-brombenzoat (**2k**) in 77% Ausbeute zu **3m** gekuppelt (Nr. 11). Ebenso ergaben die Reaktionen von 4-Fluorphenylmagnesiumchlorid (**1f**) und elektronenreichem 4-Methoxyphenylmagnesiumchlorid (**1g**) mit den Brombenzonitrilen **2l** bzw. **2c** die Biphenyle **3n** und **3o** in 84% und 98% Ausbeute (Nr. 12 und 13). Auch das sterisch gehinderte Mesitylmagnesiumreagens **1h** reagierte mit dem Ester-substituierten Arylbromid **2m** zu dem Biphenylderivat **3p** (92% Ausbeute, Nr. 14).

Ermutigt durch diese Ergebnisse haben wir auch Heteroaryl-magnesiumverbindungen in dieser durch *iPrI* beschleunigten Kumada-Kupplung eingesetzt. So reagierte 1-Thienylmagnesiumchlorid (**1i**, 1.1 Äquiv.) glatt mit den Arylbromiden **2d** und **2m** (1.1 Äquiv.) zu den funktionalisierten Thiophenen **3q** bzw. **3r** (91 und 92% Ausbeute, Schema 2). Bei der Verwendung der Heteroaryl-magnesiumreagentien **1j** und **1k**, hergestellt aus dem Pyrimidin **5** bzw. dem Indol **6** durch I-Mg-Austausch, erhielt man nach der Reaktion mit den Arylbromiden **2d** und **2k** die substituierten Heterocyklen **3s** bzw. **3t** (83% und 79% Ausbeute, Schema 2).

Da verschiedene Alkylidide wie Iodmethan oder Neopentylidid zu vergleichbaren Steigerungen der Reaktionsgeschwindigkeit führten, während mit Aryltriflaten keine Beschleunigung beobachtet wurde,^[18] vermuteten wir – auf der Grundlage der Ergebnisse von Hegedus, Kochi und Osborn^[19,20] – einen radikalischen Mechanismus für diese Kreuzkupplung. Wir haben deshalb das Brombenzolderivat **7**, das eine entfernte Doppelbindung trägt, in der Kumada-Kreuzkupplung eingesetzt. Bei dieser Reaktion isolierten wir eine Mischung aus dem cyclisierten Produkt **9** (50% Ausbeute) und dem nichtcyclisierten Produkt **8** (34% Ausbeute), die auf ein radikalisches Intermediat hinweist.^[21] Wir konnten auch nachweisen, dass ein Organopalladium(II)-Intermediat des Typs $[\text{Ar}^1\text{PdAr}^2]$ nicht zum cyclisierten Produkt **8** führt. Die Reaktion von Grignard-Reagens **11**, das eine entfernte Doppelbindung trägt, ergab kein cyclisiertes Produkt. Man erhielt statt dessen nach der Kreuzkupplung mit **2a** nur das Biphenylderivat **8** (90% Ausbeute, Schema 3).

Ausgehend von diesen Ergebnissen schlagen wir den in Schema 4 gezeigten Mechanismus vor. Der Palladium(0)-Katalysator $[\text{LPd}^0]$ reagiert in einer Startreaktion mit dem Alkylidid RI zu dem Radikal R^\bullet und dem Palladium(I)-Intermediat $[\text{LPdI}]$ (**11**). In Arbeiten der Gruppen von Curran und Suzuki sowie von unserer Gruppe wurde bereits gezeigt, dass Alkylidide über einen radikalischen Reaktionsweg mit Palladium(0)-Komplexen (oder Nickel(0)-Komplexen) reagieren.^[22] In ähnlicher Weise liefert die Reaktion des Palladium(I)-Intermediats **11** mit dem Arylbromid $\text{Ar}^1\text{-Br}$ ein Arylradikal $\text{Ar}^{1\bullet}$, das mit einer entfernten Doppelbindung eine Ringschlussreaktion eingehen kann (siehe Schema 3). Das Abfangen dieses Radikals mit $[\text{LPdX}_2]$ führt zur Bildung eines Palladium(III)-Intermediats $[\text{Ar}^1\text{PdL(I)(Br)}]$, das nach



Schema 4. Vorschlag für den Mechanismus der palladiumkatalysierten Kreuzkupplung zwischen einem Arylbromid und einem Arylmagnesiumreagens über einen radikalischen Reaktionsweg.

einem Ligandenaustausch mit Ar^2MgBr das Diarylpalladium(III)-Halogenid **12** liefert. Die reduktive Eliminierung von **12** ergibt das Kreuzkupplungsprodukt $\text{Ar}^1\text{--Ar}^2$ und regeneriert den Palladium(I)-Radikalkettenüberträger.

Zusammenfassend haben wir eine durch *i*PrI beschleunigte Kumada-Kreuzkupplung gefunden, die eine rasche Reaktion verschiedener funktionalisierter Aryl- und Heteroarylmagnesiumreagentien mit Arylbromiden unter milden Bedingungen ermöglicht. Bei dieser Reaktion wird eine Transmetallierung der leicht zugänglichen Grignard-Reagentien auf Zink oder Bor vermieden, was zu einer atomökonomischen^[3] Kumada-Kreuzkupplung führt. Weitere Anwendungen dieser Radikalkatalyse werden gegenwärtig von uns untersucht.

Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift: **3b**: Zu einer *i*PrMgCl-LiCl-Lösung (3.5 mL, 3.78 mmol, 1.08 M in THF) wurde bei -20°C **4a** (3.6 mmol, 980 mg) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde das Grignard-Reagens **1b** langsam über eine Teflonkanüle zu einer Lösung von **2b** (681 mg, 3 mmol), Pd(OAc)₂ (27.6 mg, 0.12 mmol) und S-Phos (73.8 mg, 0.18 mmol) in THF (3 mL) gegeben. Die erhaltene Lösung wurde 5 min bei 25°C gerührt, anschließend mit gesättigter NH₄Cl-Lösung versetzt und mit Diethylether (3×20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Nach Reinigung des Rohprodukts mit Flash-Säulenchromatographie (SiO₂, Pentan/Diethylether 97:3) wurde **3b** als farbloses Öl erhalten (768 mg, 87 %).

Eingegangen am 30. Juli 2008,
veränderte Fassung am 8. September 2008
Online veröffentlicht am 3. Dezember 2008

Stichwörter: Homogene Katalyse · Kreuzkupplungen · Organomagnesiumverbindungen · Palladium · Radikale

- [1] a) R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 144; b) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374.
- [2] Ausgewählte Publikationen über Kumada-Kreuzkupplungen: a) N. Yoshikai, H. Mashima, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17978; b) M. E. Limmert, A. H. Roy, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9364; c) L. Ackermann, R. Born, J. H. Spatz, P. Meyer, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7216; d) J. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9889; e) V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstöttmayer, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1672; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1602.
- [3] B. M. Trost, *Science* **1991**, 254, 1471.
- [4] a) *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2. Aufl. (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**; b) J. Tsuji, *Transition Metal Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, UK, **1995**.
- [5] a) J. Terao, Y. Naitoh, H. Kuniyasu, N. Kambe, *Chem. Commun.* **2007**, 825; b) J. Terao, A. Ikumi, H. Kuniyasu, N. Kambe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5646; c) J. Terao, H. Watanabe, A. Ikumi, H. Kuniyasu, N. Kambe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4222.
- [6] a) D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9722; b) J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9550.
- [7] R. Martin, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3844.
- [8] Beispiele für Kumada-Kreuzkupplungen bei tiefen Temperaturen: a) M. G. Organ, M. Abdel-Hadi, S. Avola, N. Hadei, J. Nasielski, C. J. O'Brien, C. Valente, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 150; b) V. Bonnet, F. Mongin, F. Trécourt, G. Quéguiner, P. Knochel, *Tetrahedron* **2002**, 58, 4429; c) V. Bonnet, F. Mongin, F. Trécourt, G. Quéguiner, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5717.
- [9] F. Pilller, P. Appukkuttan, A. Gavryushin, M. Helm, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6907; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6802.
- [10] a) S. D. Walker, T. E. Barder, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1907; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1871; b) T. E. Barder, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5096; c) M. R. Biscoe, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7370; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7232.
- [11] a) M. G. Organ, M. Abdel-Hadi, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. Sayah, C. Valente, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2443; b) M. G. Organ, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, C. Valente, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4749; c) N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 8503.
- [12] a) A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3396; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3333; b) P. Knochel, W. Dohle, N. Gommermann, F. Kneisel, F. Kopp, T. Korn, I. Sapountzis, V. A. Vu, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4438; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4302.
- [13] Nach 1 h Reaktionszeit war die Organomagnesiumverbindung aufgrund von Enolisierung und Angriff auf die Ketofunktion komplett verbraucht.
- [14] Die Zugabe des Alkyljodids nach der Herstellung des Grignard-Reagens hatte denselben Effekt. Siehe die Hintergrundinformationen für Details.
- [15] Katalytische Mengen des Alkyljodids führten zu einer vorzeitigen Desaktivierung des Katalysators.
- [16] Die Arylmagnesiumverbindung **1c** ist nur unter -20°C stabil und zersetzt sich bei 25°C innerhalb von 10 min.
- [17] Es wurde keine generelle Regel für die Auswahl des besten Katalysatorsystems gefunden. Jede Reaktion wurde daher mit beiden Systemen getestet.
- [18] Unter den von Buchwald beschriebenen Reaktionsbedingungen (tiefe Temperatur, THF/Toluol) wurden vergleichbare Ausbeuten und Reaktionszeiten erhalten (siehe Lit. [7] für Details), bei

25 °C in THF/Toluol erhielt man jedoch mehrere Nebenprodukte, die durch Radikalreaktionen unter Beteiligung von Toluol entstanden (typischerweise < 5 % laut GC-MS-Analyse).

- [19] a) E. J. Corey, M. F. Semmelhack, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2416; b) E. J. Corey, M. F. Semmelhack, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2417; c) L. S. Hegedus, E. L. Waterman, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6789; d) L. S. Hegedus, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 459; e) L. S. Hegedus, D. H. P. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5663; f) I. H. Elson, D. G. Morrell, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *84*, C7; g) T. T. Tsou, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6319; h) T. T. Tsou, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7547; i) J. A. Labinger, A. V. Kramer, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7908; j) A. V. Kramer, J. A. Labinger, J. S. Bradley, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7145; k) A. V. Kramer, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7832.
- [20] Überblick über Reaktionen von Metallkomplexen mit organischen Halogeniden: a) J. K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, **1978**; b) D. Astruc, *Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry*, Wiley-VCH, New York, **1995**.
- [21] Das Produktverhältnis änderte sich nicht bei der Zugabe einer weiteren Iodidquelle (TBAI oder LiI) oder bei der Reaktion mit dem Organomagnesiumreagens **1g**, das durch Magnesiuminsertion in das entsprechende Aryliodid hergestellt wurde.
- [22] a) D. P. Curran, C.-T. Chang, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 933; b) T. Ishiyama, S. Abe, N. Miyauchi, A. Suzuki, *Chem. Lett.* **1992**, 691; c) H. Stadtmüller, A. Vaupel, C. E. Tucker, T. Stüdemann, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1204; d) H. Stadtmüller, C. E. Tucker, A. Vaupel, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7911; e) H. Stadtmüller, R. Lenz, C. E. Tucker, T. Stüdemann, W. Dörner, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7027.