

Eisen-katalysierte Carbonylierungen: selektive und effiziente Synthese von Succinimiden**

Katrin Marie Driller, Holger Klein, Ralf Jackstell und Matthias Beller*

Professor Hans Jürgen Wernicke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Entwicklung nachhaltiger, effizienter und selektiver Katalysatoren ist ein bedeutendes Forschungsziel der modernen Chemie. In den vergangenen Jahrzehnten haben sich Übergangsmetallkatalysatoren in vielfältigen Anwendungen bewährt. Die meisten verwenden dabei Edelmetallkatalysatoren auf Basis von Palladium, Rhodium, Iridium oder Ruthenium. Die begrenzten Vorräte an diesen Metallen, ihr hoher Preis und ihre Toxizität machen eine Suche nach ökonomischeren und umweltfreundlicheren Alternativen sinnvoll.^[1] Eine Lösung dieses Problems könnte der Einsatz von Katalysatoren mit Übergangsmetallen der ersten Periode – etwa Eisen, Kupfer, Zink und Mangan – bieten. Dabei rückt Eisen immer mehr in den aktuellen Fokus der Wissenschaft. Eisen ist das zweithäufigste Metall der Erdkruste (4.7 Gew.-%), es ist preisgünstig, und darüber hinaus sind viele Eisenverbindungen relativ wenig toxisch.^[2] Eisensalze und -komplexe sind kommerziell im großen Maßstab erhältlich^[3] oder leicht herzustellen.^[4] Während es sich bei Edelmetallkatalysatoren um synthetische Verbindungen handelt, ist Eisen auch essenzieller Bestandteil von biologischen Systemen. So sind Eisenkomplexe in Metalloproteinen am Stoffwechsel und Transport kleiner Moleküle (Sauerstoff, Stickstoff, Methan usw.) beteiligt oder bewirken Elektronentransferreaktionen.^[5]

Ungeachtet der offensichtlichen Vorteile waren Eisen-katalysierte Prozesse bis vor kurzem in der organischen Synthese unterrepräsentiert. Dies erklärt sich unter anderem dadurch, dass die meisten bekannten Eisen-katalysierten Reaktionen nicht allgemein anwendbar oder noch nicht ausgereift für praktische Anwendungen sind.

Bolm et al. fassten 2004 den aktuellen Entwicklungsstand im Bereich der Eisenkatalyse in einem Übersichtsartikel zusammen.^[6] Seitdem haben zahlreiche Beispiele eindrucksvoll das Potenzial von Eisenkatalysatoren für Reduktionen, Oxidationen und Kupplungen bestätigt.^[7,8] Nach unserem besten Wissen sind jedoch keine aktuellen Beispiele für Eisen-katalysierte Carbonylierungen bekannt,^[9] obgleich solche Re-

aktionen einen effizienten Weg zur Synthese von Carbonsäurederivaten darstellen.^[10] Problematisch ist hier die Bildung von stabilen und damit kinetisch relativ inerten Eisen-carbonylkomplexen. Zur Entwicklung von Eisen-katalysierten Carbonylierungen untersuchten wir die Reaktion von Alkinen mit Kohlenmonoxid in Gegenwart von verschiedenen Nucleophilen genauer. Darauf basierend präsentieren wir hier erstmals eine Eisen-katalysierte Synthese von Succinimiden durch Carbonylierung von terminalen und internen Alkinen mit Ammoniak und Aminen mit guten Selektivitäten und hohen Aktivitäten. Diese neuartige katalytische Reaktion basiert auf der doppelten Carbonylierung des entsprechenden Alkins mit anschließendem intramolekularem nucleophilem Angriff.

Als Modellsystem wählten wir die Carbonylierung von 3-Hexin mit Ammoniak. Zu Beginn unserer Untersuchungen wurden erste Versuche mit und ohne Metall durchgeführt. Solche Blindversuche sind sinnvoll und notwendig, um eine mögliche Kontamination des Autoklaven mit anderen Übergangsmetallen ausschließen zu können. Wie aus dem ersten Eintrag in Tabelle 1 ersichtlich wird, liegt ohne Eisen keinerlei Aktivität vor.

Verwendet man 10 Mol-% $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (Tabelle 1, Eintrag 2) und 20 bar CO-Druck bei 120 °C ohne Ligandenzusatz, wird das 3,4-Diethylsuccinimid **1** bei fast quantitativem Umsatz in exzellenten Ausbeuten (96 %) und Selektivitäten erhalten. Sowohl der Zusatz von basischen Alkylphosphanen als auch von Triphenylphosphan führte zu einem signifikanten Einbruch der Katalysatoraktivität (Tabelle 1, Einträge 3 und 4). Aus diesem Grund haben wir in den folgenden Experimenten auf einen Ligandenzusatz verzichtet. Neben $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ wurde auch $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ als Katalysatorvorstufe verwendet (Tabelle 1, Einträge 6–17), das weniger giftig und einfacher in der Handhabung ist, da es sich um einen Feststoff handelt. Daher wurde $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ für die nachfolgenden Experimente verwendet.

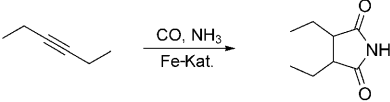
Es zeigt sich, dass der CO-Druck einen entscheidenden Einfluss auf die Produktausbeute hat (Tabelle 1, Einträge 7–10): Bei der Verwendung von 50 bar CO konnte das entsprechende 3,4-Diethylsuccinimid lediglich in 40 % Ausbeute hergestellt werden, wohingegen die Ausbeute auf 93 % ansteigt, wenn der CO-Druck auf 20 bar reduziert wird. Anscheinend wird das Metall durch den steigenden CO-Druck für das Substrat unzugänglich. Eine weitere Reduzierung des CO-Drucks führt jedoch zu geringeren Produktausbeuten.

Selbst bei geringen Eisenkonzentrationen von 0.5 Mol-% und 20 bar CO-Druck werden noch gute Ausbeuten (74–84 %) und hohe Selektivitäten erreicht (Tabelle 1, Einträge 11–17).

[*] K. M. Driller, Dr. H. Klein, Dr. R. Jackstell, Prof. M. Beller
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-1281-51113
E-Mail: matthias.beller@catalysis.de
Homepage: <http://www.catalysis.de>

[**] Diese Arbeit wurde durch das Land Mecklenburg-Vorpommern, das BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung) und die DFG (Graduiertenkolleg 1213 und Leibniz-Preis) unterstützt. Wir danken Dr. W. Baumann, Dr. C. Fischer, S. Buchholz, S. Schareina und K. Mevius für ihre technische und analytische Unterstützung.

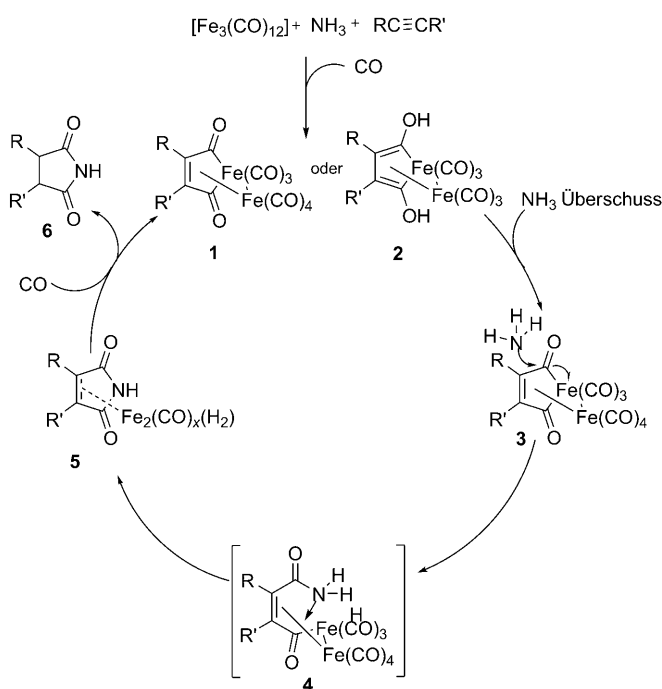
Tabelle 1: Eisen-katalysierte Carbonylierung von 3-Hexin: Katalysatoren und Liganden^[a]

					
Nr.	c(Kat.) [Mol-%]	Ligand (Fe/L 1:2)	p(CO) [bar]	Umsatz [%]	Ausbeute ^[b] [%]
1	–	(tBu) ₂ P(nBu)	50	0	0
2 ^[c]	10	–	50	97	96
3 ^[c]	10	(tBu) ₂ P(nBu)	50	46	26
4 ^[c]	10	(Ph) ₃ P	50	20	15
5 ^[c]	5	–	50	85	79
6	5	–	50	79	66
7	2	–	50	60	40
8	2	–	25	79	79
9	2	–	20	100	93 (84)
10	2	–	10	96	92
11	1	–	20	95	92
12 ^[d]	1	–	20	19	14
13	0.5	–	20	79	74
14 ^[e]	0.5	–	20	94	85
15 ^[f]	0.5	–	20	93	87
16 ^[g]	0.5	–	20	32	18
17 ^[h]	0.5	–	20	94	36

[a] Reaktionsbedingungen: 20 mL THF, 10 mmol 3-Hexin, [Fe₃(CO)₁₂], 5 g NH₃, 120 °C, 16 h. [b] Bestimmt mittels GC mit Bis(2-methoxyethyl)ether als internem Standard. Ausbeute des isolierten Produktes in Klammern. [c] [Fe(CO)₃] als Katalysator. [d] T = 100 °C. [e] T = 140 °C. [f] Reaktion mit 10 g NH₃. [g] Reaktion mit 2 g NH₃. [h] Reaktion in Toluol als Lösungsmittel.

ge 13–15). Neben dem Druck hat auch die Reaktionstemperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Katalyse. Bei 100 °C (Tabelle 1, Eintrag 12) ist die Ausbeute vernachlässigbar gering, wohingegen bei 120 °C (Tabelle 1, Eintrag 11) die Ausbeute auf 92 % ansteigt.

In Hinblick auf den Reaktionsmechanismus nehmen wir an, dass unsere katalytische Reaktion ähnlich verläuft, wie es Periasamy et al. für die stöchiometrische Carbonylierung von Alkinen vorgeschlagen haben.^[11,12] Die Bildung des cyclischen Imids erklärt sich durch die in Schema 1 dargestellte Reaktionssequenz. Laut Periasamy et al. reagiert das Amin mit dem [Fe₃(CO)₁₂] und bildet ein „Amin-Fe(CO)₄“ sowie eine [Fe₂(CO)₈]-Spezies, die in folgenden Reaktionen mit den Alkinen die Komplexe **1** oder **2** bildet. In Gegenwart eines Aminüberschusses wird vermutlich das cyclische Imid **6** über die Intermediate **3–5** gebildet. Die Reihenfolge der Reagenzienzugabe ist von Bedeutung. Ein Anstieg der Ausbeuten um 10 % konnte beobachtet werden, wenn zunächst das Amin und anschließend das Alkin der Katalysatorlösung zugesetzt wird, was die Bildung einer aktiven Eisen-Amin-Spezies bestätigen könnte. Wir nehmen an, dass die Reaktion über eine doppelte Carbonylierung und nicht über eine stufenweise Reaktion verläuft, da ein Zusatz von Acrylamid zum Modellsystem geringere Produktausbeuten zur Folge hat. Offensichtlich zeigt [Fe₃(CO)₁₂] ein anderes Reaktionsverhalten als [Co₂(CO)₈], das die Succinimide über ein Acrylamid als Zwischenstufe bildet.^[13]



Schema 1. Postulierter Mechanismus für die Eisen-katalysierte Carbonylierung von Alkinen.

Um die Anwendungsbreite dieser Methode zu untersuchen, wurden verschiedene einfache Alkine, einschließlich terminaler und interner Alkine, mit Ammoniak Eisen-katalysiert carbonyliert (Tabelle 2). Terminale Alkine wie Phenylacetylen und 1-Hexin zeigten geringere Aktivitäten als 3-Hexin (Tabelle 2, Einträge 1, 2 und 5). Bei der Durchführung der Reaktion in einer stärkeren Verdünnung und in Gegenwart höherer Katalysatorkonzentrationen konnten die Produkte **1–8** jedoch in guten bis sehr guten Ausbeuten (50–98 %) erhalten werden. Sowohl symmetrisch als auch unsymmetrisch (Tabelle 2, Einträge 1–3) sowie cyclisch-aliphatisch substituierte Succinimide (Tabelle 2, Eintrag 4) konnten synthetisiert werden. Auch die Synthese von aromatisch substituierten Succinimiden gelang in guten bis sehr guten Ausbeuten (Tabelle 2, Einträge 5–8).

Ein Vergleich der Reaktionen unterschiedlich substituierter Phenylacetylene zeigt, dass elektronenschiebende Substituenten (Tabelle 2, Eintrag 6) nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Produktausbeute haben, wohingegen elektronenziehende Substituenten wie die CF₃-Gruppe (Tabelle 2, Eintrag 7) geringere Ausbeuten zur Folge haben. Dies könnte durch die geringere Nucleophilie der akzeptorsubstituierten Alkine erklärt werden. Das entsprechende symmetrische Derivat **8** konnte fast quantitativ in 98 % Ausbeute hergestellt werden (Tabelle 2, Eintrag 8).

Am Schluss führten wir noch Reaktionen mit unterschiedlichen Aminen durch (Tabelle 3). Hierfür wurde 3-Hexin in Gegenwart des jeweiligenamins unter optimierten Bedingungen carbonyliert. Dabei ist zu erwähnen, dass eine geringere Konzentration des primärenamins als Nucleophil im Vergleich zum Ammoniak für eine erfolgreiche Reaktion ausreichte.

Tabelle 2: Carbonylierung von unterschiedlich substituierten Alkinen mit Ammoniak.^[a]

Nr.	Alkin	Succinimid	Umsatz [%]	Ausbeute ^[b] [%]
1 ^[c]			100	84 (93)
2 ^[d]			100	68 (79)
3 ^[d]	$C_6H_{13}\equiv$		100	68
4 ^[d]			100	83
5 ^[d]			100	(92)
6 ^[d]			100	55 (86)
7 ^[d]			100	37 (50)
8			100	82 (98)

[a] Reaktionsbedingungen: 20 mL THF, 10 mmol Alkin, 10 Mol-% $[Fe_3(CO)_{12}]$, 5 g NH_3 , 20 bar CO-Druck, 120°C, 16 h. [b] Ausbeuten der isolierten Produkte. In Klammern GC-Ausbeuten mit Isooctan als internem Standard. [c] Reaktion mit 2 Mol-% $[Fe_3(CO)_{12}]$. [d] Nur 2 mmol Alkin wurden verwendet.

In fast allen Fällen konnte das N-substituierte Succinimid in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden (Tabelle 3). Interessanterweise wurden bei der Reaktion von Diphenylacetylen mit Cyclohexylamin und Benzylamin die N-substituierten Maleinimide **14** bzw. **15** erhalten. Das kann mit der einfacheren Aromatisierung des vollständig konjugierten Systems erklärt werden (Tabelle 3, Einträge 7 und 8).

Zusammengefasst haben wir eine einfache Methode für die Synthese von substituierten Succinimiden entwickelt.^[14] Ausgehend von kommerziell erhältlichen Aminen oder Ammoniak und Alkinen wurden mehrere Succinimide selektiv in Gegenwart von katalytischen Mengen an $[Fe(CO)_5]$ oder $[Fe_3(CO)_{12}]$ erhalten. Für diese neuartige und umweltschonende Reaktion ist kein teurer Katalysator notwendig. Gegenwärtig versuchen wir, entsprechende Reaktionen auch auf die Monocarbonylierung von Alkinen anzuwenden.

Tabelle 3: Reaktion von substituierten Alkinen mit unterschiedlichen Aminen.^[a]

Nr.	Amin	Succinimid	Umsatz [%]	Ausb. ^[b] [%]
1 ^[c]	Ammoniak		100	84 (93)
2	Cyclohexylamin		100	56 (63)
3	Pentylamin		82	44 (48)
4	Isopropylamin		95	79
5	Phenethylamin		100	88
6	Benzylamin		100	71
7 ^[d,e]	Cyclohexylamin		100	60 (92)
8 ^[e]	Benzylamin		71	48 (66)

[a] Reaktionsbedingungen: 20 mL THF, 10 mmol 3-Hexin, 2 Mol-% $[Fe_3(CO)_{12}]$, 13 Äquiv. Amin, 20 bar CO-Druck, 120°C, 16 h. [b] Ausbeuten der isolierten Produkte. In Klammern GC-Ausbeuten mit Isooctan als internem Standard. [c] Reaktion mit 5 g NH_3 . [d] Reaktion mit 10 Mol-% $[Fe_3(CO)_{12}]$. [e] Reaktion mit 10 mmol Diphenylacetylen.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift: $[Fe(CO)_5]$ oder $[Fe_3(CO)_{12}]$ werden in einem 50-mL-Schlenk-Kolben unter Argon in THF gelöst. Die Lösung wird mit dem Amin und anschließend mit dem Alkin versetzt und in den Autoklaven überführt. Bei der Verwendung von Ammoniak wird NH_3 aus einer kleinen Bombe in den eisgekühlten Autoklaven kondensiert. Anschließend wird CO aufgepresst, und die Reaktionslösung wird auf 120°C erhitzt. Nach 16 h wird der Reaktor im Eisbad auf Raumtemperatur heruntergekühlt und anschließend entspannt. Isooctan (interner Standard) wird zur Lösung hinzugefügt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Heptan/Ethylacetat 10:1→1:1). Neben den isolierten Produkten wurden die Ausbeuten zusätzlich durch GC bestimmt.

Synthese von 3,4-Diethylsuccinimid (**1**): In einem 50-mL-Schlenk-Kolben unter Argon werden 0.07 mmol $[Fe_3(CO)_{12}]$ (35 mg, 2 Mol-% Fe) in 20 mL THF gelöst. 10 mmol 3-Hexin (1.15 mL) wird unter Rühren hinzugegeben. Die Lösung wird in einen 100-mL-Parr-Autoklaven überführt. Anschließend werden 5 g Ammoniak in den eisgekühlten Autoklaven einkondensiert. Dann werden 20 bar CO aufgepresst, und die Reaktionslösung wird auf 120°C erwärmt. Nach 16 h wird der Reaktor im Eisbad auf Raumtemperatur herunterge-

kühlt und anschließend entspannt. Isooctan als interner Standard wird zur Lösung hinzugefügt. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Heptan/Ethylacetat 10:1→1:1). Verbindung **1** wurde in 84% Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.93 (br.s, 1H, NH), 2.54–2.48 (m, 2H, CH), 1.93–1.654 (m, 4H, CH_2), 1.02 ppm (t, $^3J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$ = 7.5 Hz, 6H, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (175 MHz, CDCl_3): δ = 179.3 (s, $2 \times \text{CO}$), 47.5 (s, $2 \times \text{CH}$), 24.1 (s, $2 \times \text{CH}_2$), 10.9 ppm (s, $2 \times \text{CH}_3$). MS (GC-MS): 155 (14), 127 (100), 112 (26), 99 (26), 98 (76), 84 (11), 69 (21), 56 (22), 55 (46), 42 (20), 41 (24), 39 (19). HRMS (EI), $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, ber.: 155.09408, gef. 155.094054. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3177 (m), 3067 (m), 2964 (m), 2941 (m), 2909 (m), 2879 (m), 2758 (w), 1773 (w), 1693 (s), 1459 (m), 1436 (w), 1385 (m), 1361 (m), 1335 (m), 1313 (m), 1258 (w), 1227 (w), 1183 (s), 11232 (w), 1077 (m), 1053 (w), 1036 (w), 953 (m), 884 (m), 830 (m), 786 (m), 738 (m), 674 cm^{-1} (m).

Eingegangen am 17. April 2009

Online veröffentlicht am 9. Juli 2009

Stichwörter: Carbonylierungen · Eisen · Homogene Katalyse · Succinimide

- [1] a) S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3363–3367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3317–3321; b) A. Fürstner, R. Martin, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 624–629.
- [2] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1982**, S. 767.
- [3] a) M. W. Zettler in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: L. Paquette), Wiley, New York, **1995**, S. 2871; b) A. D. White, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: L. Paquette), Wiley, New York, **1995**, S. 2873.
- [4] *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: B. R. King), Wiley, New York, **1994**.
- [5] Eine Übersicht über die Rolle von Eisen in biologischen Prozessen: a) M. J. L. Pierre, M. Fontecave, R. R. Crichton, *Bio-metals* **2002**, *15*, 341–346; b) I. Bertii, H. B. Gray, S. J. Lippard, J. S. Valentine, *Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1994**; c) A. C. Rosenzweig, H. Brandstetter, D. A. Whittington, P. Nordlund, S. J. Lippard, C. A. Frederick, *Proteins Struct. Funct. Genet.* **1997**, *29*, 141.
- [6] Exzellente Übersichten über Eisen-katalysierte Reaktionen: a) C. Bolm, J. Legros, J. Le Pailh, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217–6254; b) *Iron Catalysis in Organic Chemistry* (Hrsg.: B. Plietker), Wiley-VCH, **2008**.
- [7] a) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1390–1393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1364–1367; b) R. M. Bullock, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7504–7507; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7360–7363. Für kürzlich veröffentlichte Eisen-katalysierte Reaktionen siehe: c) M. Lautens, A. Rudolph, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2694–2708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2656–2670; d) S. Gaillard, J.-L. Renaud, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 505–509; e) A. Fürstner, K. Majima, R. Martin, H. Krause, E. Kattnig, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1992–2004; f) J. Norinder, A. Matsumoto, N. Yoshikai, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5858–5859; g) J. Wen, J. Zhang, S.-Y. Chen, J. Li, X.-Q. Yu, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9029–9032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8897–8900; h) Y. Wang, E. A. F. Fordyce, F. Y. Chen, H. W. Lam, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7460–7463; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7350–7353; i) A. Okada, K. Arayama, R. Murayama, T. Ishizuka, K. Hara, N. Hirone, T. Hata, H. Urabe, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6966–6970; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6860–6864; j) Z. Lu, G. Chai, S. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14546–14547.
- [8] Ausgewählte Veröffentlichungen unserer Arbeitsgruppe über Eisen-katalysierte Reaktionen: Transferhydrierung von Ketonen: a) S. Enthaler, G. Erre, M. K. Tse, K. Junge, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8095–8099; Hydrierungen: b) S. Enthaler, B. Hagemann, G. Erre, K. Junge, M. Beller, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 598–604; Oxidationen: c) G. Anilkumar, B. Bitterlich, F. G. Gelalcha, M. K. Tse, M. Beller, *Chem. Commun.* **2007**, 289–291; d) F. G. Gelalcha, B. Bitterlich, G. Anilkumar, M. K. Tse, M. Beller, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7431–7435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7293–7296; e) F. Shi, M. K. Tse, M.-M. Pohl, A. Brückner, S. Zhang, M. Beller, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9022–9024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8866–8868; C-H-Funktionalisierungen: f) J. Kischel, I. Jovel, K. Mertins, A. Zapf, M. Beller, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 19–22; g) I. Jovel, K. Mertins, J. Kischel, A. Zapf, M. Beller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3981–3985; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3913–3917.
- [9] Frühere Beispiele für katalytische Carbonylierungen: a) W. Reppe, H. Vetter, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *582*, 1–161; b) W. Reppe (BASF), patn./>GE 839,800, **1952** [*Chem. Abstr.* **1958**, *52*, 1216]; c) *Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds* (Hrsg.: W. Reppe), Springer, Berlin, **1949**, S. 96–1126; d) N. von Kutepow, H. Kindler, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 802–805; e) W. Reppe, N. von Kutepow, A. Magin, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 717–723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 727–733; f) *New Syntheses with Carbon Monoxide* (Hrsg.: J. Falbe), Springer, Berlin, **1980**, S. 243–308.
- [10] a) C. W. Bird, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 283; b) W. Reppe, H. Kröper, N. von Kutepow, H. J. Pistor, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *582*, 72–86.
- [11] a) M. Periasamy, C. Rameshkumar, U. Rhadhakrishnan, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7229–7232; b) M. Periasamy, C. Rameshkumar, U. Rhadhakrishnan, J.-J. Brunet, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4930–4935; c) C. Rameshkumar, M. Periasamy, *Organometallics* **2000**, *19*, 2400–2402; d) C. Rameshkumar, M. Periasamy, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2719–2722; e) M. Periasamy, A. Mukkanti, D. Shyam Raj, *Organometallics* **2004**, *23*, 6323–6326; f) M. Periasamy, A. Mukkanti, D. Shyam Raj, *Organometallics* **2004**, *23*, 619–621.
- [12] a) C. Rameshkumar, M. Periasamy, *Synlett* **2000**, 1619–1621; b) M. Periasamy, C. Rameshkumar, A. Mukkanti, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 209–213.
- [13] a) J. Falbe, F. Korte, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 266–267; b) J. Falbe, F. Korte, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2680–2687.
- [14] a) L. R. Domingo, M. J. Aurell, M. Arnó, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3432–3446; b) J. Bergman, E. Koch, B. Pelcman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 2609–2614; c) R. A. Aitken, J. I. G. Cadogan, I. Gosney, C. M. Humphries, L. M. McLaughlin, S. J. Wyse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 605–615; d) T. Polonski, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 629–637; e) C. A. Miller, H. I. Scholl, M. Loren, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5608–5610; f) R. P. Linstead, M. Whalley, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3530–3536; g) R. P. Linstead, M. Whalley, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3722–3730.