

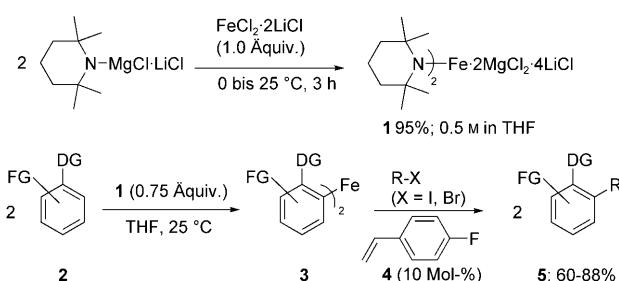
Gesteuerte Ferrierung

Synthese funktionalisierter Aryl-Eisen(II)-Verbindungen und eine Nickel-katalysierte Kreuzkupplung mit Alkylhalogeniden**

Stefan H. Wunderlich und Paul Knochel*

Eisen-katalysierte Kreuzkupplungen organischer Verbindungen haben vielfältige Anwendungen in der organischen Synthese gefunden.^[1] Obwohl diese Methode ein hohes Maß an Anerkennung genießt,^[2] ist ihr Mechanismus noch nicht vollständig aufgeklärt.^[3] Dies könnte durch die Herstellung von Organoeisenreagentien und deren Einsatz in stöchiometrischen Reaktionen gelingen, um ihre Stabilität und Reaktivität gegenüber Elektrophilen genauer zu untersuchen.^[4] Es können zwar Aryl-Eisen(II)-Verbindungen durch Transmetallierung^[5] oder durch gesteuerte Ferrierung mithilfe einer Tetramethylethylenediamin(tmeda)-stabilisierten Natrium-Ferrat-Base erhalten werden,^[6] dennoch wurde noch keine Eisen-Base beschrieben, die die generelle Erzeugung von Eisen(II)-organischen Verbindungen ermöglicht.

Basierend auf unseren Berichten über LiCl-komplexierte Mg^[7]-, Zn^[8]-, Al^[9]- und Mn-tmp-Basen^[10] (tmp = 2,2,6,6-tetramethylpiperidyl), stellen wir nun die neue Eisen(II)-Base tmp₂Fe·2MgCl₂·4LiCl (**1**) vor, mit der die Ferrierung zahlreicher funktionalisierter Arene **2** zu Aryleisenverbindungen **3** bei 25 °C möglich wird. Eine nachfolgende Kreuzkupplung mit Alkyliodiden (oder -bromiden) und Benzylchloriden in Gegenwart von 4-Fluorstyrol (**4**)^[11] ergibt effizient die funktionalisierten Arene **5** in 60–88 % Ausbeute (Schema 1).

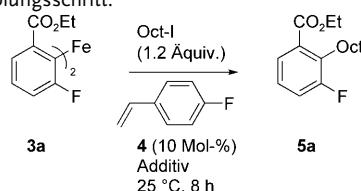


Schema 1. Herstellung und Reaktionen von **1**. DG: dirigierende Gruppe; FG: funktionelle Gruppe.

Daneben wurde der Einfluss von Verunreinigungen in FeCl₂·2LiCl untersucht, welche die Kreuzkupplungen eingentlich katalysieren.

Die Reaktion von tmpMgCl·LiCl^[8] (2 Äquiv.) mit FeCl₂·2LiCl^[12] (1 Äquiv.) bei 0 °C und weitere 3 h bei 25 °C ergibt quantitativ das Reagens tmp₂Fe·2MgCl₂·4LiCl (**1**). Diese Base ist ausgezeichnet in THF löslich (0.5 M) und kann in Lösung ohne Zersetzung bei 25 °C mindestens 8 Wochen gelagert werden. Die Reaktion von **1** mit Ethyl-3-fluorbenzoat (**2a**; 25 °C, 3 h) führt zu der Diaryl-Eisen(II)-Spezies **3a**, die glatt mit 1-Iodoctan (1.2 Äquiv.) zu dem 1,2,3-trisubstituierten Benzoat **5a** in 86 % Ausbeute reagiert. Diese Kreuzkupplung dauerte 14 h, aber nach Zugabe von 4-Fluorstyrol (**4**; 10 Mol-%) war sie bereits nach 7 h bei 25 °C abgeschlossen (88 % Ausbeute; Tabelle 1, Nr. 1). 4-Fluorstyrol ist bekannt dafür, Nickel-katalysierte Kreuzkupplungen zu begünstigen.^[11] Es wird angenommen, dass dieses elektro-nenarme Olefin die reduktive Eliminierung beschleunigt, indem es an das Metallzentrum koordiniert.

Tabelle 1: Einfluss des Reinheitsgrads von FeCl₂ und von Additiven auf den Kreuzkupplungsschritt.



Nr.	Additiv ^[a]	Ausb. [%] ^[b]	Nr.	Additive ^[a]	Ausb. [%]
1	–	95 ^[c] (88)	10	NiCl ₂ , MnCl ₂	88 ^[d]
2	–	25 ^[d]	11	MnCl ₂ , FeCl ₃	18 ^[d]
3	MnCl ₂	20 ^[d]	12	NiCl ₂ , MnCl ₂ , FeCl ₃	74 ^[d]
4	CoCl ₂	34 ^[d]	13	CuCl ₂ , FeCl ₃	18 ^[d]
5	CuCl ₂	27 ^[d]	14	CuCl ₂ , NiCl ₂	85 ^[d]
6	CuCl	23 ^[d]	15	CuCl ₂ , MnCl ₂	26 ^[d]
7	FeCl ₃	12 ^[d]	16	CuCl ₂ , NiCl ₂ , FeCl ₃	65 ^[d]
8	NiCl ₂	94 ^[d] (86)	17	CuCl ₂ , MnCl ₂ , FeCl ₃	17 ^[d]
9	NiCl ₂ , FeCl ₃	69 ^[d]			

[a] 0.5 % des Additivs wurden verwendet. Im Fall von mehreren Additiven wurden äquimolare Mengen verwendet. [b] Die Ausbeuten in Klammern beziehen sich auf isoliertes, analytisch reines Produkt. [c] FeCl₂ mit einer Reinheit von 98 % wurde verwendet. [d] FeCl₂ mit einer Reinheit von 99.998 % wurde verwendet.

Die Reinheit des FeCl₂ veränderte nicht die Metallierungsgeschwindigkeit und die Bildung von **3a**, aber sie beeinflusste wesentlich den Kreuzkupplungsschritt. So haben wir beobachtet, dass die Verwendung von FeCl₂ mit einer Reinheit von 99.998 % nur zu 25 % das Kreuzkupplungspro-

[*] S. H. Wunderlich, Prof. Dr. P. Knochel
Department Chemie & Biochemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
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, dem Europäischen Forschungsrat und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung. Wir danken Evonik AG (Hanau), BASF AG (Ludwigshafen), W. C. Heraeus GmbH (Hanau) und Chemetall GmbH für großzügige Chemikalienspenden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200905196> zu finden.

dukt **5a** nach 8 h ergibt, während bei Verwendung von FeCl_2 mit einer Reinheit von 98% eine Ausbeute von 95% resultiert (Tabelle 1, Nr. 1 und 2). Eine Untersuchung mit Atomabsorptionsspektroskopie zeigte, dass die kommerziell erhältliche Probe von FeCl_2 (98%) Spuren von Mn, Ni, Co und Cu enthält; daher wurden kleine Mengen (0.5%) der entsprechenden Chloride zu FeCl_2 (99.998%) absichtlich beigegeben.^[13]

Während FeCl_3 , CoCl_2 , MnCl_2 , CuCl_2 oder CuCl nur geringen Einfluss auf die Kreuzkupplungsgeschwindigkeit hatten (Tabelle 1, Nr. 3–7), wurde bei der Zugabe von 0.5% NiCl_2 eine ebenso schnelle Kreuzkupplung beobachtet wie mit 98% reinem FeCl_2 (Tabelle 1, Nr. 8). Interessanterweise ergaben Kombinationen von zwei und mehr Metallchloriden nur moderate Kreuzkupplungsgeschwindigkeiten (Tabelle 1, Nr. 9–17). Zusammenfassend ist die Gegenwart von 0.25% Ni in käuflichen FeCl_2 zweifellos für die beobachtete Kreuzkupplung verantwortlich. Aus praktischer Sicht wurde FeCl_2 (98%) verwendet, um **1** herzustellen, und die meisten der anschließenden Kreuzkupplungen wurden in Gegenwart von 4-Fluorstyrol (**4**; 10 Mol-%) ausgeführt.^[11]

Die Kreuzkupplung von **3a**, erhalten aus **2a**, mit Iodoctan läuft hervorragend ab (Tabelle 2, Nr. 1). Bromoctan reagiert langsamer und ergibt das Produkt **5a** in 74% Ausbeute nach 20 h bei 25°C (Tabelle 2, Nr. 2). Ebenso führen sekundäre Alkyliodide und -bromide wie *iPr*-Br, *cHex*-I und *cHex*-Br zu den entsprechenden Kreuzkupplungsprodukten **5b,c** in 60–83% Ausbeute (Tabelle 2, Nr. 3–5). Ohne Zusatz von 4-Fluorstyrol (**4**) wurde eine effiziente Reaktion mit Benzylchlorid beobachtet, die das benzylierte Aren **5d** in 88% Ausbeute ergab (Tabelle 2, Nr. 6). Bemerkenswerterweise gehen auch verschiedene funktionalisierte Alkyliodide glatte Kreuzkupplungen ein. So führt die Reaktion von **3a** mit 4-Iodbuttersäureethylester (1.2 Äquiv.) zu dem gewünschten Diester **5e** in 80% Ausbeute (Tabelle 2, Nr. 7). Iodmethylphosphonsäurediethylester reagiert bei –10°C ohne Zusatz von **4** zügig mit **3a** zu dem Phosphonat **5f** in 68% Ausbeute (Tabelle 2, Nr. 8). Weiterhin geht das Dihalogenid 1-Chlor-6-iodhexan nur eine Substitution der Kohlenstoff-Iod-Bindung zu dem Benzoat **5g** ein (85% Ausbeute, Tabelle 2, Nr. 9).

Tabelle 2: Kreuzkupplungen von **3a** mit organischen Halogeniden in Gegenwart von **4** zu den Substitutionsprodukten **5a–h**.

Nr.	Substrat	Halogenid	Produkt	Ausb. [%] ^a
1	3a	Oct–I	5a : R=Oct	88
2	3a	Oct–Br	5a : R=Oct	74
3	3a	<i>iPr</i> –Br	5b : R= <i>iPr</i>	70
4	3a	<i>cHex</i> –I	5c : R= <i>cHex</i>	83
5	3a	<i>cHex</i> –Br	5c : R= <i>cHex</i>	60
6	3a	PhCH_2Cl	5d : R=Bn	88 ^b
7	3a	$\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{Et}$	5e : R=(CH_2) ₃ CO_2Et	80
8	3a	$\text{ICH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	5f : R= $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	68 ^b
9	3a	$\text{I}(\text{CH}_2)_6\text{Cl}$	5g : R=(CH_2) ₆ Cl	85
10	3a	$\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$	5h : R=(CH_2) ₄ $\text{CH}=\text{CH}_2$	77

[a] Ausbeuten an isoliertem, analytisch reinem Produkt. [b] Ohne Zugabe von **4**.

Überraschenderweise ergibt die Umsetzung von **3a** mit 6-Iodhex-1-en ausschließlich das alkenyierte Produkt **5h** in 77% Ausbeute (Tabelle 2, Nr. 10), ohne dass Cyclisierungsprodukte auftreten.^[14]

Darüber hinaus kann dieses Metallierungs-Kreuzkupplungs-Protokoll auf weitere organische Halogenide ausgeweitet werden. So laufen die Ferrierungen von Ethyl-3-chlorbenzoat (**2b**) und Methyl-3-chlorbenzoat (**2c**) mit **1** innerhalb von 36 h bei 25°C ab, und die nachfolgenden Kupplungen mit einem Alkyliodid bzw. einem Benzylchlorid führen zu den gewünschten Produkten **5i,j** in 71 bzw. 66% Ausbeute (Tabelle 3, Nr. 1 und 2). Ebenso werden die cyan-

Tabelle 3: Herstellung von Diaryl-Eisen(II)-Verbindungen und Kreuzkupplung zu Produkten **5** mit diversen organischen Halogeniden in Gegenwart von **4** (10 Mol-%).

Nr.	Substrat	t [h]	Halogenid	Produkt Ausb. [%] ^a
1	2b	36		5i : 71
2	2c	36		5j : 66 ^b
3	2d	18		5k : 75
4	2e	48		5l : 65
5	2f	9		5m : 70
6	2g	18		5n : 72 ^b
7	2h	10	Dec–I	5o : 77
8	2i	30	Oct–I	5p : 85
9	2j	60	Hex–I	5q : 66

[a] Ausbeuten an isoliertem, analytisch reinem Produkt. [b] Ohne Zugabe von **4**.

substituierten Ethylbenzoate **2d,e** bei 25 °C in 18 bzw. 48 h metalliert. Die anschließenden Kreuzkupplungen mit aliphatischen Iodiden bilden die Produkte **5k,l** in 75 bzw. 65 % Ausbeute (Tabelle 3, Nr. 3 und 4). Fluorsubstituierte Benzonitrile können ebenfalls effizient umgesetzt werden. So ist die Metallierung von 3-Fluorbenzonitril (**2f**) mit **1** (0.75 Äquiv.) bei 25 °C in 9 h abgeschlossen; hingegen benötigt die Metallierung von 4-Fluorbenzonitril (**2g**) 18 h. Die Alkylierung mit 6-Iod-2,2-dimethylhexanitril bzw. Iodmethylphosphonsäurediethylester ergibt die funktionalisierten Benzonitrile **5m,n** in 70 bzw. 72 % Ausbeute (Tabelle 3, Nr. 5 und 6). Darüber hinaus ist die Metallierung von 1,3-Difluorbenzol (**2h**) in 10 h abgeschlossen, und die Reaktion mit 1-Ioddecan führt zum Alkylierungsprodukt **5o** in 77 % Ausbeute (Tabelle 3, Nr. 7). Des Weiteren sind die geschützten Phenole **2i,j** mit **1** bei 25 °C nach 30 bzw. 60 h vollständig deprotoniert. Nach Alkylierungen mit 1-Iodoctan oder 1-Iodhexan können die substituierten Produkte **5p,q** in 85 bzw. 66 % Ausbeute erhalten werden (Tabelle 3, Nr. 8 und 9).

Um einen Einblick in den Reaktionsmechanismus und in die Reaktivität der Organoeisen-Intermediate zu erhalten, haben wir die Reaktion von tmpMgCl₂LiCl (3 Äquiv.) mit FeCl₃ (1 Äquiv.) in THF betrachtet. Interessanterweise ergeben Mößbauer-spektroskopische Studien (siehe Hintergrundinformationen), dass das Hauptprodukt dieser Reaktion ein Eisen(II)-Amid darstellt (70 % Ausbeute, verglichen mit 95 % für die Erzeugung von **1** aus FeCl₂·2 LiCl). Dieses Reagens **6** ist vergleichbar stabil wie **1** und geht eine glatte Deprotonierung (0.75 Äquiv., 25 °C, 3 h) von Ethyl-3-fluorbenzoat (**2a**) ein, die zu dem entsprechenden Eisen(II)-Derivat führt. Dessen Kreuzkupplung mit Iodoctan in Gegenwart von 4-Fluorstyrol (**4**) ist ähnlich schnell wie die mit der Eisen-Base **1**. Das entsprechende Kreuzkupplungsprodukt **5a** wurde in 72 % Ausbeute isoliert (88 % mit **1**; siehe Tabelle 1, Nr. 1).

Zusammenfassend haben wir eine gesteuerte Ferrierung von diversen funktionalisierten Arenen beschrieben. Diese Metallierung ist kompatibel mit vielen funktionellen Gruppen (Methyl- und Ethylester, Halogene, Nitrile) und findet bei 25 °C statt. Darüber hinaus haben wir beschrieben, dass die nachfolgende Kreuzkupplung mit funktionalisierten organischen Halogeniden von Nickel-Verunreinigungen in käuflichem FeCl₂ katalysiert wird. Weitere Untersuchungen zur Anwendungsbreite dieser Kreuzkupplung werden derzeit in unseren Laboratorien durchgeführt.

Experimentelles

1: In einem trockenen und mit Argon gefüllten 250-mL-Schlenk-Kolben wurde frisch titriertes tmpMgCl₂LiCl (100 mmol, 1.18 M, 85 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Dann wurde FeCl₂·2 LiCl (1 M in THF, 50 mL, 50 mmol) über einen Zeitraum von 5 min zugegeben. Die Mischung wurde 30 min bei 0 °C gerührt, auf 25 °C erwärmt und weitere 3 h gerührt. Die entstandene Lösung von **1** wurde im Vakuum eingeengt und vor Gebrauch bei 0 °C mit Benzoesäure (0.2 M in THF) gegen 4-(Phenylazo)diphenylamin als Indikator titriert. Die erreichte Konzentration beträgt 0.5 M in THF (95 % Ausbeute).

5a: In einem trockenen und mit Argon gefüllten 25-mL-Schlenk-Rohr mit magnetischem Rührkern und Septum wurde eine Lösung von **2a** (336 mg, 2 mmol) in wasserfreiem THF (1 mL) vorgelegt. **1**

(0.5 M in THF, 3.0 mL, 1.5 mmol) wurde tropfenweise hinzugefügt, und die Reaktionsmischung wurde 3 h bei 25 °C gerührt. Dann wurde **4** (24 mg, 0.2 mmol) zugegeben, gefolgt von 1-Iodoctan (576 mg, 2.4 mmol), und die Mischung wurde 7 h bei 25 °C gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, Pentan/Diethylether 100:1), und man erhielt **5a** (493 mg, 88 % Ausbeute) als farblose Flüssigkeit.

Eingegangen am 16. September 2009
Online veröffentlicht am 18. November 2009

Stichwörter: Ferrierungen · Gesteuerte Metallierung · Homogene Katalyse · Kreuzkupplungen · Nickel

- [1] Übersichten: a) C. Bolm, J. Legros, J. LePiah, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217; b) B. D. Sherry, A. Fürstner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1500.
- [2] a) A. Fürstner, M. Méndez, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5355; b) A. Fürstner, A. Leitner, M. Méndez, H. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13856; c) A. Fürstner, R. Martin, H. Krause, G. Seidel, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8773; d) J. Norinder, A. Matsumoto, N. Yoshikai, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5858; e) M. Nakamura, K. Matsu, S. Ito, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3686; f) G. Cahiez, L. Foulgoc, A. Moyeux, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3013; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2969; g) G. Cahiez, V. Habiak, C. Duplais, A. Moyeux, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4442; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4364; h) I. Sapountzis, W. Lin, C. C. Kofink, C. Despotopoulou, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1654; i) C. Duplais, F. Bures, I. Sapountzis, T. J. Korn, G. Cahiez, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2968; j) M. Carril, A. Correa, C. Bolm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4862; k) O. Bistri, A. Correa, C. Bolm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 596; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 586; l) A. Correa, M. Carril, C. Bolm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2880; m) A. Correa, C. Bolm, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9018; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8862; n) R. B. Bedford, M. Huwe, C. M. Wilkinson, *Chem. Commun.* **2009**, 600; o) R. B. Bedford, M. Betham, D. W. Bruce, A. A. Danopoulos, R. M. Frost, M. Hird, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1104; p) A. Guérinot, S. Reymond, J. Cossy, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6521.
- [3] a) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1390; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1364; b) A. Fürstner, K. Majima, R. Martin, H. Krause, E. Kattnig, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1992; c) A. Fürstner, H. Krause, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 454; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 440; d) R. Martin, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4045; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3955.
- [4] C. Kishan Reddy, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1812; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1700.
- [5] a) T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 386; b) H. Bürger, U. Wannagat, *Makromol. Chem.* **1963**, *94*, 1007.
- [6] P. Alborés, L. M. Carrella, W. Clegg, P. Garcí-Alvares, A. R. Kennedy, J. Klett, R. E. Mulvey, E. Rentschler, L. Russo, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3317.
- [7] a) A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958; b) W. Lin, O. Baron, P. Knochel, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5673; c) N. Boudet, J. R. Lachs, P. Knochel, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5525; d) N. Boudet, S. R. Dubbaka, P. Knochel, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1715; e) A. H. Stoll, P. Knochel, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 113; f) M. Mosrin, P. Knochel, *Org.*

- Lett. **2008**, *10*, 2497; g) G. C. Clososki, C. J. Rohbogner, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7681; h) C. J. Rohbogner, G. C. Clososki, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1503.
- [8] a) S. H. Wunderlich, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7685; b) S. H. Wunderlich, P. Knochel, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4705; c) S. H. Wunderlich, P. Knochel, *Chem. Commun.* **2008**, 6387; d) M. Mosrin, P. Knochel, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1837.
- [9] S. H. Wunderlich, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1501.
- [10] S. H. Wunderlich, M. Kienle, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7256.
- [11] a) A. Devasagayaraj, T. Stüdemann, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2952; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2723; b) R. Giovannini, T. Stüdemann, G. Dussin, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2387; c) R. Giovannini, T. Stüdemann, A. Devasagayaraj, G. Dussin, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3544; d) A. E. Jensen, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 79; e) T. J. Korn, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3007; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2947.
- [12] I. Solinas, H. D. Lutz, *J. Solid State Chem.* **1995**, *117*, 34.
- [13] a) S. L. Buchwald, C. Bolm, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5586; b) P.-F. Larsson, A. Correa, M. Carril, P.-O. Norrby, C. Bolm, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5691.
- [14] a) V. B. Phapale, D. J. Cardenas, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1598; b) V. B. Phapale, D. J. Cardenas, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8946; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8790.