

Asymmetrische Nanokatalyse: N-heterocyclische Carbene als chirale Modifikatoren von $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ -Nanopartikeln**

Kalluri V. S. Ranganath, Johannes Kloesges, Andreas H. Schäfer und Frank Glorius*

Während die asymmetrische homogene Katalyse bereits seit mehreren Jahrzehnten im Fokus der akademischen Forschung steht, sind bisher nur wenige katalytische Systeme entwickelt worden, die sich auch für die Anwendung in industriellem Maßstab eignen.^[1] Die chemische Industrie bevorzugt heterogenkatalytische Systeme: zum einen wegen der einfachen Handhabung, Robustheit und Wiederverwendbarkeit des Katalysators, zum anderen auch wegen der leichten Aufarbeitung und Reinigung der Produkte. Zur Überwindung der Probleme homogenkatalytischer Reaktionen wurden daher viele konzeptionell verschiedene Klassen chiraler Heterogenkatalysatoren für die asymmetrische Katalyse entwickelt.^[2]

Nanopartikel (NPs)^[3] gelten als halbheterogenes Trägermaterial,^[4] da sie sich einfach im Reaktionsmedium verteilen lassen und weil sie eine intrinsisch große Oberfläche haben, auf der sich zudem leicht zugängliche katalytisch aktive Zentren befinden. Speziell Fe_3O_4 -NPs^[5] sind in der letzten Zeit zunehmend als Trägermaterial für asymmetrische Katalysatoren genutzt worden. Die Gründe hierfür sind eine gute Verfügbarkeit und Robustheit sowie die Möglichkeit der magnetischen Abtrennung, die eine oft langwierige Filtration überflüssig macht.^[2g, 6, 7]

N-heterocyclische Carbene (NHCs) bilden mit vielen Metallen außergewöhnlich stabile Komplexe. Als Konsequenz haben sich NHCs als vielseitige elektronenreiche Liganden in der Übergangsmetallkatalyse etabliert,^[8] und selbst

mehrere hoch selektive Anwendungen in der asymmetrischen Katalyse sind bekannt.^[9] Allerdings ist bisher noch nicht über die erfolgreiche Anwendung enantiomerenreiner N-heterocyclischer Carbene als chirale Modifikatoren^[2, 10] von Heterogenkatalysatoren berichtet worden.

Hier beschreiben wir die Synthese von Pd-NPs auf Magnetit (Fe_3O_4) als Trägermaterial und die anschließende Oberflächenmodifikation der NPs durch enantiomerenreine NHCs. Dieser leicht zugängliche Katalysator wurde mit Erfolg in asymmetrischen heterogenkatalytischen Reaktionen eingesetzt und mehrmals wiederverwendet.

Die Herstellung der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ -NPs erfolgte nach einer in der Literatur beschriebenen Methode („wet impregnation“).^[11] Da diese NPs in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden sollten, wurde ihre Oberfläche durch Aufbringen der enantiomerenreinen Imidazoliniumsalze **L1–L5** (Abbildung 1, Schema 2) unter basischen Bedingungen mo-

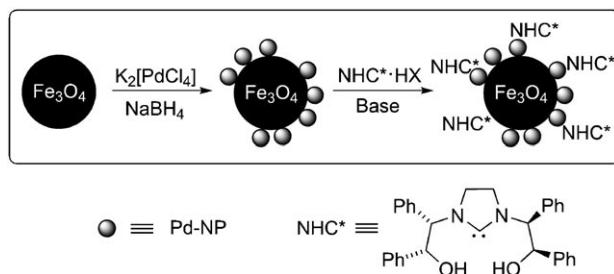


Abbildung 1. Syntheseroute zu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ -NPs, die durch chirale NHCs modifiziert sind. (Die Größenverhältnisse sind hier nicht originalgetreu dargestellt.)

difiziert. Die Modifikatoren **L1–L5** wurden ausgewählt, da derartige Verbindungen zum einen aus den entsprechenden Aminoalkoholen einfach und mit diversen Substitutionsmustern herstellbar sind, und da sie zum anderen leicht mit Basen zu den freien NHCs deprotoniert werden können.^[12]

Zunächst wurde der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}/\text{L1}$ -Nanokatalysator durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) charakterisiert: Das Spektrum zeigte Bindungsenergien der Pd3d-Elektronen von 335.7 und 340.7 eV, was ein eindeutiges Zeichen für Pd in der Oxidationsstufe 0 ist. Weitere Signale bei 400 und 285 eV wurden den N1s- und C1s-Energieniveaus zugeordnet.^[13] Die ATR-IR-Spektroskopie lieferte weitere Anhaltspunkte für das Vorliegen einer NHC-modifizierten Oberfläche: Das Spektrum des freien Salzes **L1** weist gegenüber dem Spektrum des $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}/\text{L1}$ -Nanokatalysators deutlich veränderte Absorptionsbanden auf. Weiterhin erga-

[*] Dr. K. V. S. Ranganath, Dr. J. Kloesges, Prof. Dr. F. Glorius
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Organisch-Chemisches Institut
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-3202
E-Mail: glorius@uni-muenster.de
Homepage: <http://www.uni-muenster.de/Chemie.oc/glorius/index.html>

Dr. A. H. Schäfer
Nano Analytics GmbH
Heisenberg-Straße 11, 48149 Münster (Deutschland)

[**] Wir danken der Alexander von Humboldt-Stiftung (K.V.S.R.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (IRTG Münster-Nagoya; J.K.) sowie AstraZeneca für großzügige finanzielle Unterstützung. Die Forschung von F.G. wurde vom Alfried-Krupp-Preis für junge Hochschullehrer der Alfried Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung unterstützt. Wir danken Prof. Dr. Gerhard Wilde und Dr. Harald Rösner für TEM-Analysen, Prof. Dr. Uwe Karst und Michael Holtkamp für ICP-OES-Analysen, sowie Dr. Hubert Koller und Mark Weiß für die Bestimmung der BET-Oberflächen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Versuchsbeschreibungen sowie Analytik und Spektren für alle neuen Verbindungen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002782> zu finden.

ben sich unterschiedliche BET-Oberflächen für Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}/\text{L1}$ (43, 21 bzw. $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), was ebenfalls das Vorliegen einer modifizierten Oberfläche belegt.^[13]

Rasterelektronenmikroskopie/Röntgen-Mikroanalyse (SEM-EDX) zeigte ebenfalls die Präsenz aller erwarteten Elemente (Fe, Pd, O und C); quantitativ wurde ein Pd-Gehalt von 0.9 Gew.-% gemessen, was in einem separaten Experiment emissionsspektroskopisch verifiziert wurde (ICP-OES: 0.92%). Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) der NPs nach Oberflächenmodifikation mit **L1** zeigte deutlich Magnetit-Nanopartikel mit Durchmessern von 25–35 nm (Abbildung 2).

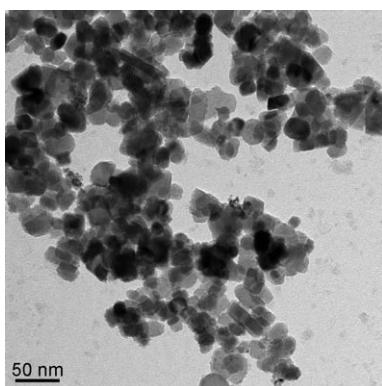
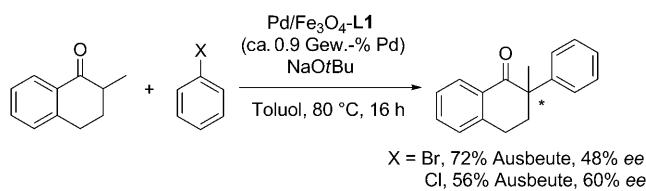


Abbildung 2. TEM-Aufnahme des $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ -Nanokatalysators nach Oberflächenmodifikation mit **L1**.

Die Eignung der oberflächenmodifizierten $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ -NPs für katalytische Anwendungen wurde zunächst durch α -Arylierung von 2-Methyl-1-tetralon mit verschiedenen Phenylhalogeniden in Toluol bei 80 °C untersucht, als Base wurde NaOtBu verwendet (Schema 1). Diese Pd-katalysierte Umsetzung liefert als Produkte wichtige Intermediate für die pharmazeutische Industrie.^[14–16]

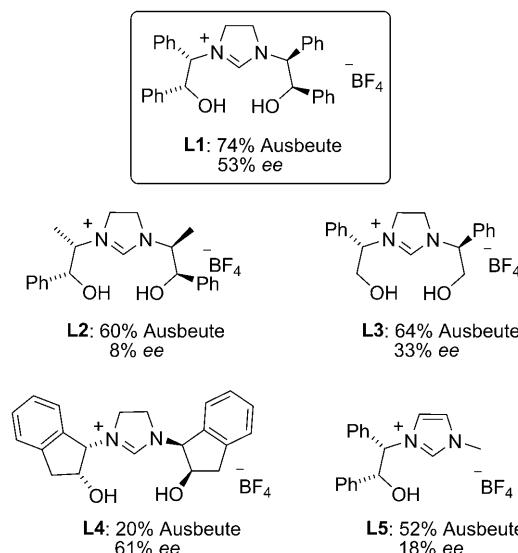


Schema 1. Asymmetrische α -Arylierung von 2-Methyl-1-tetralon mit Chlor- und Brombenzol.

In der Tat reagierten die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}/\text{L1}$ -NPs als vielseitiger chiraler Nanokatalysator. Bei Verwendung von Brombenzol wurde das erwartete α -Aryltetralon in 72 % Ausbeute mit einem signifikanten Enantiomerenüberschuss von 48 % ee erhalten; wurde Chlorbenzol verwendet, so betrug die Ausbeute 56 % bei 60 % ee. War kein Pd an die Oberfläche gebunden (also mit **L1**-modifiziertem Magnetit), so konnte keine Arylierung beobachtet werden. Die Reaktion mit NPs

ohne Carben (nur $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$) ergab das erwartete racemische α -arylierte Produkt lediglich in 22 % Ausbeute, zusammen mit einer nicht unweisen Zahl an Nebenprodukten, von denen eines durch GC-MS-Analyse als Biphenyl identifiziert wurde.

Um die Isolierung und Aufreinigung des Carben-modifizierten NP-Katalysators zu umgehen, stellten wir den Katalysator *in situ* her. Zu diesem Zweck wurden $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ -NPs im Lösungsmittel suspendiert, und eines der Imidazoliniumsalze **L1–L5** sowie Base wurden zugegeben; dieses Protokoll kam nun in allen weiteren Experimenten zur Anwendung. 2.5 Mol-% **L1** erwiesen sich als optimal für Selektivität und Reaktivität: Eine Erhöhung der Menge von **L1** auf 10 Mol-% hatte eine drastisch verringerte Aktivität zur Folge, eine Verringerung auf 1.25 Mol-% einen deutlich niedrigeren Enantiomerenüberschuss.^[13] Bei Verwendung von 2.5 Mol-% **L1** und dem *in situ* hergestellten Katalysator wurde das α -arylierte Tetralon in 74 % Ausbeute und mit 53 % ee erhalten (Schema 2). Alternativ hierzu ergab das Mischen von **L1** mit Base vorab und Rühren für 1 h, gefolgt von der Zugabe der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ -NPs, einen vergleichbar aktiven und selektiven Katalysator (48 % ee).



Schema 2. Auswirkung verschiedener chiraler Modifikatoren auf Ausbeute und Enantioselektivität der α -Arylierung von 2-Methyl-1-tetralon mit Brombenzol. Reaktionsbedingungen: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}$ (50 mg), Ligand (2.5 Mol-%), 2-Methyl-1-tetralon (0.3 mmol), PhBr (0.6 mmol), NaOtBu (0.6 mmol), Toluol (3.0 mL).

Die heterogene Natur des Katalysatorsystems wurde durch einige Versuche demonstriert:

Zuerst einmal konnte der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}/\text{L1}$ -Nanokatalysator fünf Mal ohne verminderte Aktivität oder Selektivität wiederverwendet werden.^[13] Nach Abschluss der ersten Arylierung wurde der paramagnetische Katalysator mit einem Magnet fixiert und durch Dekantieren von der Reaktionslösung abgetrennt. Der Katalysator wurde mit EtOH und CH_2Cl_2 gewaschen und 30 min im Hochvakuum getrocknet.

Eine neue Reaktion wurde dann mit frischen Reagentien und NaOtBu unter Verwendung desselben Katalysators durchgeführt. Die nach der magnetischen Abtrennung der Fe₃O₄/Pd/L1-NPs verbleibende Lösung war nicht mehr katalytisch aktiv (Filtrationstest).^[13]

Des weiteren wurde der Nanokatalysator vor und nach der zweiten Reaktion mit ICP-OES analysiert, um das „Ausbluten“ von katalytisch aktivem Pd vom Fe₃O₄-Träger zu untersuchen. Die Pd-Konzentration des Nanokatalysators betrug 0.92 % vor und 0.88 % nach der Reaktion. Im dekantierten Lösungsmittel wurde nur ein geringer Pd-Gehalt von 0.232 ppm gefunden. Dies zeigt, dass L1 wesentlich zur Stabilisierung des Katalysators beiträgt. Zum Vergleich: Nicht-modifizierte Fe₃O₄/Pd-NPs zeigten eine deutlich verringerte Reaktivität bei der zweiten Verwendung, und im dritten Durchlauf fand gar keine Reaktion mehr statt. Zudem wurde durch ICP-OES ein Pd-Gehalt von 16.6 ppm in der Reaktionslösung ermittelt, was das „Ausbluten“ des nichtmodifizierten Katalysators belegt.

Eine anerkannte Methode zur Untersuchung der heterogenen Natur von Katalysatorsystemen ist das Quecksilbertropfen-Experiment.^[17] Während ein Pd-L1-Komplex (in situ hergestellt aus [{Pd(Allyl)Cl}₂] und L1) als Homogenkatalysator seine katalytische Aktivität nach der Zugabe von elementarem Quecksilber nicht einbüßte, zeigte sich nach Zugabe von Hg zu unserem Fe₃O₄/Pd/L1-Katalysator ein kompletter Verlust der katalytischen Aktivität durch Vergiftung der Oberfläche – ein eindeutiger Nachweis für eine heterogene Katalyse.^[13]

Ein weiteres überzeugendes Indiz für die heterogene Natur unser Katalyse sind schließlich die deutlich niedrigeren Enantiomerenüberschüsse, die mit Pd-L1-Komplexen erzielt wurden. Beispielsweise ergab die Kombination von Pd(OAc)₂ mit L1 das α -arylierte Tetralon lediglich in racemischer Form.^[13] Darüber hinaus wurden bei allen Homogenkatalysatoren Biphenyl und weitere Verbindungen als Nebenprodukte nachgewiesen. Auch die Zugabe von Magnetit-NPs zu der Pd(OAc)₂/L1-katalysierten Reaktion ergab nur ein racemisches Produkt.^[13] Diese Versuche belegen nachdrücklich die Relevanz aller Komponenten unseres neuartigen paramagnetischen Fe₃O₄/Pd-NP-Heterogenkatalysators,^[19] stabilisiert und aktiviert durch chirale NHCs mit sekundären Hydroxygruppen. Unseres Wissens ist dies die erste erfolgreiche Verwendung von NHCs als chirale Modifikatoren von NP-Katalysatoren.

Zweifelsohne ist der Erfolg der asymmetrischen Reaktion stark von der Struktur des gewählten Liganden abhängig. Eine Überprüfung verschiedener Liganden zeigte, dass die Struktur auf Aktivität und Enantiomerenüberschuss einen deutlichen Einfluss hat (Schema 2). Besonders für letztere Eigenschaft scheinen die Hydroxygruppen der Liganden essenziell zu sein.^[20]

Um die Substratbreite der Fe₃O₄/Pd/L1-NP-katalysierten enantioselektiven α -Arylierung zu untersuchen, wurden verschiedene Arylhalogenide untersucht (Tabelle 1). Bemerkenswerterweise reagierten sogar Arylchloride mit 2-Methyl-1-tetralon unter den typischen Reaktionsbedingungen (bis 61 % ee). Die gleiche Reaktion mit Iodbenzol ergab etwas niedrigere ee-Werte von 45 % (Tabelle 1, Nr. 2,3). Die meta-

Tabelle 1: Asymmetrische α -Arylierung von Ketonen mit Arylhalogeniden, katalysiert durch in situ erzeugte Fe₃O₄/Pd/L1-NPs.^[a]

Nr.	Keton	Arylhalogenid	Ausb. [%] ^[b]	ee [%] ^[c]
1		Ph-Cl	56	61
2		Ph-Br	74	53
3		Ph-I	70	45
4			58	33
5			90	61
6			83	60
7			78	57
8		Ph-Br	61	35
9			66	40
10			91 ^[d,e]	81 ^[e]
11			68 ^[d]	85

[a] Reaktionsbedingungen: Keton (0.3 mmol), Arylhalogenid (0.6 mmol), NaOtBu (0.6 mmol), Fe₃O₄/Pd-NPs (50 mg), Ligand L1 (2.5 Mol-%).

[b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Bestimmt durch HPLC an chiraler Phase. [d] Substrat (0.3 mmol), NaOtBu (0.6 mmol), Fe₃O₄/Pd modifiziert mit L1 (50.0 mg), Toluol (3.0 mL). [e] Unter homogenkatalytischen Bedingungen ($[\text{Pd}(\text{Allyl})\text{Cl}]_2$) (5.0 Mol-%), L1 (10 Mol-%), Substrat (0.3 mmol), NaOtBu (2.0 Äquiv.), Toluol (3.0 mL)) wurde das Produkt in 32 % Ausbeute mit 24 % ee erhalten.

und *para*-substituierten Arylbromide lieferten mäßige bis gute Enantiomerenüberschüsse. Die Umsetzungen von 2-Methyl-2-indanon mit Arylbromiden ergaben gute Ausbeuten mit deutlichen Enantiomerenüberschüssen (Nr. 8,9). Darüber hinaus konnten in intramolekularen α -Arylierungen mit unserem L1-modifizierten NP-Katalysator die erwarteten Indanone mit bis zu 85 % ee erhalten werden (Nr. 10,11).

Wir haben hier die Herstellung eines Heterogenkatalysators durch Modifikation von Fe₃O₄/Pd-NPs mit enantiomerreinen NHCs beschrieben. Der resultierende Nanokatalysator katalysiert asymmetrische α -Arylierungen mit bis zu

85 % ee. Zudem kann er einfach mithilfe eines Magneten vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden und ist ohne Verlust von Aktivität oder Selektivität mehrmals wiederverwendbar. Die Aufklärung des Wirkprinzips dieser neuen Klasse von Heterogenkatalysatoren für die asymmetrische Katalyse ist eines unserer erklärten Ziele.

Eingegangen am 7. Mai 2010,
veränderte Fassung am 1. Juli 2010
Online veröffentlicht am 15. September 2010

Stichwörter: Asymmetrische Katalyse · Chirale Modifikatoren · Nanopartikel · N-heterocyclische Carbene · α -Arylierung

- [1] *Asymmetric Catalysis on Industrial Scales* (Hrsg.: H.-U. Blaser, E. Schmidt), Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [2] Übersichten zur asymmetrischen heterogenen Katalyse: a) M. Heitbaum, F. Glorius, I. Escher, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4732; b) C. E. Song, S. G. Lee, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3495; c) Q. H. Fan, Y. M. Li, A. S. C. Chan, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3385; d) L. Pu, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2405; e) A. Hu, H. L. NgO, W. Lin, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6182; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 6000; f) A. F. Trindade, P. M. P. Gois, C. A. M. Afonso, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 418. Ein aktueller Beitrag über die Verwendung von NPs in der asymmetrischen Katalyse: g) S. Roy, M. A. Pericas, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 2669.
- [3] Exzellente Aufsätze: a) C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetam, *The Chemistry of Nanomaterials*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2004; b) A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3757; c) M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 638; d) C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025.
- [4] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8062; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852.
- [5] Magnetische NPs: a) Y. Zhu, L. P. Stubbs, F. Ho, R. Liu, C. P. Ship, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 365; b) S. Shylesh, V. Schünemann, W. R. Thiel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3428; c) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, *287*, 1989; d) H. G. Bagaria, E. T. Ada, M. Shamsuzzoha, D. E. Nikles, D. T. Johnson, *Langmuir* **2006**, *22*, 7732; e) J. H. Gao, H. W. Gu, B. Xu, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1097; f) A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222.
- [6] Über die Verwendung magnetischer NPs in der asymmetrischen Katalyse: a) A. Hu, G. T. Yee, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12486; b) S. Luo, X. Zheng, J. P. Cheng, *Chem. Commun.* **2008**, *5719*; c) G. Chouhan, D. Wang, H. Alper, *Chem. Commun.* **2007**, *4809*; d) K. Mori, Y. Kondo, H. Yamashitha, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8949; e) B. Panella, A. Vargas, A. Baiker, *J. Catal.* **2009**, *261*, 88; f) A. Schätz, R. N. Grass, Q. Kainz, W. J. Stark, O. Reiser, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 305.
- [7] Über die Verwendung verwandter NPs in katalytischen Reaktionen: a) P. D. Stevens, G. Li, J. Fan, M. Yen, Y. Gao, *Chem. Commun.* **2005**, *4435*; b) F. Shi, M. K. Tse, S. Zhou, M. M. Pohl, J. Radnik, S. Hübler, K. Jähnisch, A. Brückner, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1775; c) V. Polshettiwar, B. Baruwati, R. S. Varma, *Chem. Commun.* **2009**, *1837*; d) S. Wittmann, A. Schätz, R. N. Grass, W. J. Stark, O. Reiser, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1867; e) R. Abu-Reziq, H. Alper, D. Wang, M. L. Post, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5279–5282; g) C. Ó Dálaigh, S. A. Corr, Y. G. Ko, S. J. Connolly, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4329;
- [8] Aufsätze über NHCs in der Katalyse: a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290; b) *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* (Hrsg.: S. P. Nolan), Wiley-VCH, Weinheim, 2006; c) *N-Heterocyclic Carbene in Transition Metal Catalysis* (Hrsg.: F. Glorius), Springer, Berlin, 2007; d) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768; e) S. Würz, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1523; f) S. Diez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612. In der Organokatalyse: g) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606. Physikochemische Eigenschaften von NHCs: h) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7094; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940.
- [9] L. Gade in *N-Heterocyclic Carbene in Transition Metal Catalysis* (Hrsg.: F. Glorius), Springer, Berlin, 2007, S. 117.
- [10] Eine Übersicht über chirale Modifikatoren in der asymmetrischen Katalyse: T. Mallat, E. Orglmeister, A. Baiker, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4863.
- [11] J. Liu, X. Peng, W. Sun, Y. Zhao, C. Xia, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3933.
- [12] Die Synthese der Salze **L2** und **L3** und deren Deprotonierung zu freien NHCs unter ähnlichen Reaktionsbedingungen (3 Äquiv. KOBu, Toluol) wurde bereits beschrieben: a) M. Gilani, R. Wilhelm, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 2346; b) V. Jurcik, M. Gilani, R. Wilhelm, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *5103*; c) V. Santes, E. Gomez, R. Santillan, N. Farfan, *Synthesis* **2001**, 235.
- [13] Weitere Details sind in den Hintergrundinformationen enthalten.
- [14] Kürzlich erschienene Beiträge mit kritischen Betrachtungen: a) C. C. C. Johansson, T. J. Colacot, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 686; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 676; siehe auch: b) D. A. Culkin, J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 234; c) M. Miura, M. Nomura, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 211.
- [15] a) J. Åhman, J. P. Wolfe, M. V. Troutman, M. Palucki, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1918; b) G. Chen, F. Y. Kwong, H. On Chan, W. Y. Yu, A. S. C. Chan, *Chem. Commun.* **2006**, *1413*; c) X. Liao, Z. Weng, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 195; d) E. P. Kündig, T. M. Seidel, Y.-X. Jia, G. Bernadini, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8636; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8484; e) X. Luan, R. Mariz, C. Robert, M. Gatti, S. Blumentritt, A. Linden, R. Dorta, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5569.
- [16] a) S. Würz, C. Lohre, R. Fröhlich, K. Bergander, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8344; b) F. Glorius, G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Chem. Commun.* **2002**, 2704.
- [17] C. M. Hagen, J. A. Widgren, P. M. Maitlis, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4423.
- [18] Katalytische Anwendungen von Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten: a) P. Migowski, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 32; b) J. Huang, T. Jiang, B. Han, H. Gao, Y. Chang, G. Zhao, W. Wu, *Chem. Commun.* **2003**, 1654; c) C. W. Scheeren, G. Machado, J. Dupont, J. F. P. Fichtner, S. R. Texeria, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4738; d) L. S. Ott, M. L. Cline, M. Deetlefs, K. P. Seddon, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5758; e) F. Fernández, B. Cordero, J. Durand, G. Muller, F. Malbosc, Y. Kihn, E. Teuma, M. Gómez, *Dalton Trans.* **2007**, 5572.
- [19] Thomas et al. haben bereits darüber berichtet, dass die Kombination eines immobilisierten chiralen Liganden mit SiO₂-stabilisierten Dimetallnanopartikeln bessere Enantioselektivitäten hervorbringen kann: über den vorteilhaften Effekt der Immobilisierung von chiralen Katalysatoren in Nanoporen: a) R. Raja, J. M. Thomas, M. D. Jones, B. F. G. Johnson, D. E. W. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14982; b) J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, R. Raja, G. Sankar, P. A. Midgley, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 20; c) M. D. Jones, R. Raja, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, D. W. Lewis, J. Rouzaud, K. D. M. Harris, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4326.

- [20] Ein ähnlicher Effekt wurde in der NAP-MgO-katalysierten (NAP = nanocrystalline aerogel-prepared) asymmetrischen Epoxidierung und Michael-Reaktion mit chiralen Modifikatoren beobachtet: a) B. M. Choudary, M. L. Kantam, K. V. S. Ranganath, K. Mahender, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3396; b) B. M. Choudary, K. V. S. Ranganath, U. Pal, M. L. Kantam, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13167.
- [21] Es handelt sich hierbei nicht um die Immobilisierung eines erfolgreichen Homogenkatalysators, der auch immobilisiert sein Wirkprinzip beibehält. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Pd}/\text{L1}$ hingegen ist ein neuartiger Katalysator mit eigenem Wirkprinzip.
-