

Neue Trends bei der Katalyse mit definierten niedervalenten Eisenkomplexen

Olga García Mancheño*

Eisen · Niedervalente Verbindungen · Eliminierungen · Synthesemethoden

In den letzten Jahren haben sich eisenkatalysierte Transformationen zu einem wichtigen und anspruchsvollen Forschungsgebiet entwickelt, das bezüglich Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit gute Perspektiven bietet. Über die traditionelle Verwendung von Eisenkatalysatoren als Lewis-Säuren und für Redoxprozesse hinaus haben sich Organo-eisenverbindungen mittlerweile als hervorragende Katalysatoren für weitere Transformationen, wie Kreuzkupplungen, Allylierungen und Hydrierungen, erwiesen.^[1] Einfache, stabile und kommerziell verfügbare Katalysatoren, wie FeCl_2 , FeCl_3 , $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (acac = Acetylacetonat) oder $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, werden für diese Zwecke bevorzugt eingesetzt. Dabei erschwert allerdings die komplexe Zusammensetzung des Reaktionsgemisches die Identifizierung der katalytisch aktiven Eisen-spezies^[1a] und somit auch eine Aufklärung des genauen Reaktionsmechanismus. Dies behindert wiederum ein rationales Design und etwaige Modifizierungen des katalytischen Systems. Angesichts des wachsenden Interesses an hochreaktiven niedervalenten Organo-eisenkatalysatoren^[2,3] ist die Synthese von solch eindeutig charakterisierten Eisenverbindungen von wesentlichem Belang für das Verständnis und die Weiterentwicklung der modernen Eisenkatalyse. Entsprechend viele Syntheseveruche wurden unternommen,^[1–3] wobei die Reduktion der Eisen(II)-Spezies^[4] mit Alkalimetallen – oder neuerdings mit Zinkreagentien – zu einem niedervalenten Eisenkomplex zur Methode der Wahl geworden ist. Folglich nutzten nach Kochis und Tamuras erstem Bericht über Kreuzkupplungen mit einem in situ hergestellten niedervalenten Eisenkatalysator^[5] mehrere Arbeitsgruppen diese Methode, um den Einsatzbereich der Eisenkatalyse zu vergrößern (Abbildung 1).^[2]

Niedervalente Eisenkatalysatoren haben ein großes Potenzial, allerdings ist eine Charakterisierung von definierten Katalysatoren unabdingbar, um mehr Informationen über mechanistische Abläufe zu erhalten und die Anwendungsbreite zu vergrößern. Einen großen Beitrag haben in diesem Zusammenhang Fürstner et al. geleistet, nicht nur durch die Entwicklung einer Vielzahl an eisenkatalysierten Transformationen und deren Anwendung in der Totalsynthese,^[1f–g]

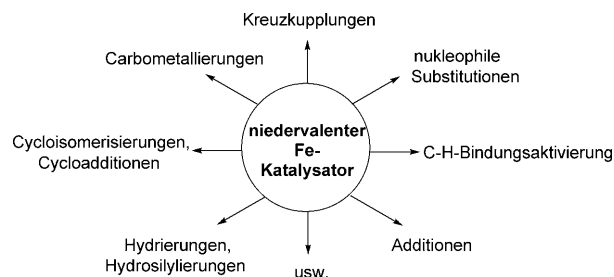


Abbildung 1. Übersicht der Transformationen mit niedervalenten Eisenkatalysatoren.

sondern auch durch systematische mechanistische Untersuchungen von isolierbaren niedervalenten Ferratkomplexen^[2c–d] (z. B. Schema 1, links und Mitte). Es wird angenom-



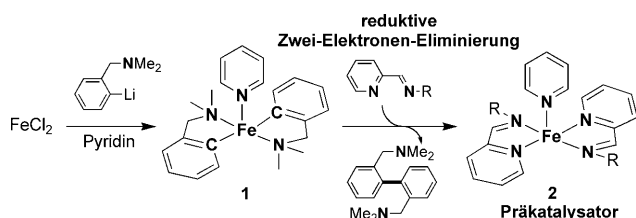
Schema 1. Ausgewählte definierte niedervalente Eisenkatalysatoren, die von Fürstner et al. (links, Mitte) und Chirik et al. (rechts) entwickelt wurden; PDI = Pyridindiimin.^[2a–d,6]

men, dass bei diesen Systemen miteinander verbundene $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^0$, $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{\text{II}}$ - und $\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Redoxzyklen durchlaufen werden.

Die Forschungsgruppen um Chirik und Wieghardt haben sich die Untersuchung der Eigenschaften und Wirkung von definierten niedervalenten Eisenspezies mit Bis(imino)pyridin-Liganden zur Aufgabe gesetzt (z. B. Schema 1, rechts).^[6] Hier ist von einem komplizierteren Zusammenhang auszugehen, da diese dreizähligen Liganden als redoxaktive Liganden betrachtet werden können. Folglich könnten sie an Reduktions- oder Oxidationsprozessen teilnehmen, während die Oxidationsstufe des Eisenzentrums unverändert bleibt.

Kürzlich stellten Ritter und Mitarbeiter eine neue, elegante Methode zur Herstellung von definierten und relativ stabilen niedervalenten Eisenkatalysatoren vor (Schema 2).^[7] Bei diesem Ansatz wurde zum ersten Mal die bereits für Übergangsmetalle (z. B. Pd, Rh, Ru oder Ni) gut bekannte

[*] Dr. O. García Mancheño
Organisch-Chemisches Institut, Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-83-33202
E-Mail: olga.garcia@uni-muenster.de



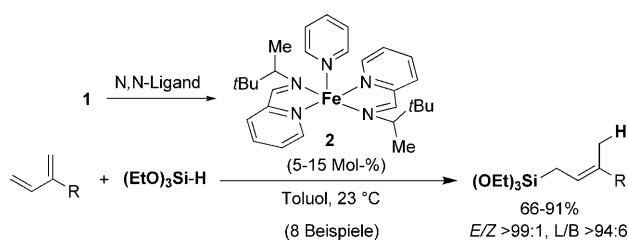
Schema 2. Synthese eines formal niedervalenten Eisenkomplexes von Ritter et al. über reduktive Eliminierung der Liganden.^[7a]

reduktive Zwei-Elektronen-Eliminierung an Eisenkomplexen genutzt. Um die gewünschte Transformation zu erreichen, wurde der Bis(aryl)eisen(II)-Komplex **1** ausgehend vom günstigen FeCl_2 , Pyridin und 2-[(*N,N*-Dimethylamino)methyl]phenyllithium synthetisiert.^[8] Die Verwendung von Aminoarylchelatligenanden, die eine pseudo-*trans*-Konformation der C-Donoren zufolge hat, war unabdingbar, um der reduktiven Eliminierung auf dieser Stufe vorzubeugen und eine Isolierung des stabilen Intermediats **1** zu ermöglichen. Auf geschickte Weise wurde der niedervalente Eisenkomplex **2** durch Zugabe eines exogenen Iminopyridinliganden erhalten; der Ligandenwanderung könnte hierbei eine kontrollierte reduktive Eliminierung folgen.

In Analogie zu den kürzlich gemachten Beobachtungen von Chirik, Wieghardt et al., die feststellten, dass die Eisen(0)-Spezies (d^8 -Elektronenkonfiguration) vermieden wird (z.B. Schema 1, rechts),^[6] schlugen die Autoren eine Eisen(II)-Oxidationsstufe im formal niedervalenten Komplex **2** vor, der zwei Liganden mit radikalalanionischem Charakter enthält. Ein interessantes Merkmal des Katalysators besteht folglich in den beiden potenziell redoxaktiven, eisenkoordinierten Liganden. Diese Liganden könnten dazu in der Lage sein, die elektronischen Ansprüche des Eisenzentrums während eines katalytischen Zyklus zu kompensieren und so die Aktivierungsbarriere durch interne Metall-Ligand-Ladungstransfer herabzusetzen.

Ähnliche katalytische Systeme, in denen niedervalente Eisenkatalysatoren in situ durch eine Reduktion mit Magnesium hergestellt werden, wurden effizient bei 1,4-Hydroborierungen und α -Olefinadditionen an Diene angewendet.^[7b,c] Allerdings führte dieser Ansatz zu einer nicht definierten katalytischen Spezies, die so gut wie keine Informationen auf die mechanistischen Abläufe lieferte. Einer der größten Vorteile des definierten homogenen Eisenkatalysators **2** besteht darin, dass der Reaktionsverlauf verfolgt werden kann. Dies ermöglichte es Ritter et al.,^[7a] die Anwendungen des Katalysators um eine hoch regioselektive 1,4-Hydrosilylierung von 1,3-Dienen zu erweitern (Schema 3).^[9]

Kinetische Untersuchungen mit dem isolierten niedervalenten Komplex **2** ließen wertvolle Rückschlüsse auf Eisenintermediate zu, die am katalytischen Zyklus beteiligt sind. So wurde eine katalytisch aktive Spezies mit nur einem chelatierenden *N,N*-Liganden postuliert. Darüber hinaus ermöglichte die In-situ-Herstellung des Katalysators **2** ausgehend von der stabilen Vorstufe **1** durch Zugabe eines exogenen Iminopyridinliganden eine schnelle Variation des Katalysators, wobei **2** mit $\text{R} = \text{CH}(\text{Me})t\text{Bu}$ die besten Selektivitäten lieferte (Schema 3).



Schema 3. Definierter niedervalenter Eisenkatalysator für eine regioselektive Hydrosilylierung von 1,3-Dienen; L = linear, B = verzweigt.^[7a]

Es besteht kein Zweifel an der Bedeutung der Eisenkatalyse für die moderne Chemie. Will man wesentliche Fortschritte auf diesem vielversprechenden Forschungsgebiet erzielen, ist es allerdings unbedingt notwendig, die Mechanismen der jeweiligen Katalysezyklen zu verstehen. In diesem Zusammenhang ist der Zugang zu definierten, formal (siehe z.B. Schema 1, rechts) oder tatsächlich (siehe z.B. Schema 1, links und Mitte) niedervalenten Eisenkomplexen von großer Bedeutung.

Wie in diesem Highlight gezeigt wurde, tragen die Isolierung und die einfache In-situ-Herstellung der katalytisch aktiven, niedervalenten Eisenspezies zum großen Potenzial dieser Methode bei. Diese beiden Aspekte ermöglichen eine Feineinstellung sowohl der elektronischen als auch der sterischen Eigenschaften des Katalysators. Zwar konnte nicht eindeutig geklärt werden, inwieweit das Eisenzentrum im aktiven Katalysator niedervalent ist, dennoch ist dieses Verfahren sehr vielversprechend für die Entwicklung neuer Eisenkatalysatoren und deren Verwendung in der präparativen Chemie; zugleich bietet es einen Ansatz für die Herstellung weiterer niedervalenter Eisensysteme. In naher Zukunft dürfen wir daher weitere bedeutende Fortschritte auf dem Gebiet der Eisenkatalyse erwarten.

Eingegangen am 18. November 2010
Online veröffentlicht am 8. Februar 2011

- [1] Ausgewählte Übersichtsartikel über eisenkatalysierte Transformationen: a) C. Bolm, J. Legros, J. Le Pailh, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6217–6254; b) A. Fürstner, R. Martin, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 624–629; c) *Iron Catalysis in Organic Chemistry: Reactions and Applications*, (Hrsg.: B. Plietker), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; d) A. Correa, O. García Mancheño, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1108–1117; e) S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3363–3367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3317–3321; f) B. D. Sherry, A. Fürstner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1500–1511; g) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1390–1393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1364–1367; h) W. M. Czaplik, M. Mayer, J. Cvengroš, A. Jacobi von Wangelin, *ChemSusChem* **2009**, 2, 396–417; i) E. Nakamura, N. Yoshikai, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6061–6067. Rolle von Metallverunreinigungen in der Eisenkatalyse: j) S. L. Buchwald, C. Bolm, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5694–5695; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5586–5587.
- [2] Ausgewählte Beispiele der Chemie des niedervalenten Eisens: a) S. C. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13794–13807; b) K. T. Sylvester, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8772–8773; c) A. Fürstner, K. Majima, R. Martin, H. Krause, E. Kattinig, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem.*

- Soc.* **2008**, *130*, 1992–2004; d) A. Fürstner, R. Martin, H. Krause, G. Seidel, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8773–8787; e) B. Plietker, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1497–1501; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1469–1473; f) M. Holzwarth, A. Dieskau, M. Tabassam, B. Plietker, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7387–7391; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7251–7255; g) N. Yoshikai, A. Matsumoto, J. Norinder, E. Nakamura, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2969–2972; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2925–2928; h) N. Yoshikai, A. Mieczkowski, A. Matsumoto, L. Ilies, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5568–5569; i) K. Suzuki, P. D. Oldenburg, L. Que, Jr., *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1913–1915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1887–1889; j) V. Lavallo, R. H. Grubbs, *Science* **2009**, *326*, 559–562; k) A. Boddien, B. Loges, F. Gartner, C. Torberg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8924–8934.
- [3] Übersichtsartikel über Eisen(0) mit CO- oder Cyclooctatetraen-Liganden: H. J. Knölker, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2941–2961.
- [4] Beispiel zur Reduktion eines Eisen(II)-Komplexes: M. Hirano, M. Akita, T. Morikita, H. Kubo, A. Fukuoka, S. Komiya, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3453–3458. Siehe auch Lit. [2a–d].
- [5] M. Tamura, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1487–1489.
- [6] Siehe z. B.: a) S. C. Bart, K. Chlopek, E. Bill, M. W. Bouwkamp, E. Lobkovsky, F. Neese, K. Wieghardt, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13901–13912; b) P. J. Chirik, K. Wieghardt, *Science* **2010**, *327*, 794–795.
- [7] a) J. Y. Wu, B. N. Stanzl, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13214–13216. Bisherige Katalyse mit In-situ-Generierung einer niedervalenten Eisenspezies mithilfe von Magnesium: b) B. Moreau, J. Y. Wu, T. Ritter, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 337–339; c) J. Y. Wu, B. Moreau, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12915–12917.
- [8] Weitere Beispiele von Bis(aryl)eisen-Komplexen: a) H. Müller, W. Seidel, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 133–136; b) A. Klose, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesivilla, C. Rizzoli, N. Re, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9123–9135; c) E. J. Hawrelak, W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, G. T. Yee, E. Bill, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3103–3111.
- [9] Weitere Beispiele: a) M. Gustafsson, T. Frejd, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2002**, 102–107; b) M. Gustafsson, T. Frejd, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 438–443; c) L. Bareille, S. Becht, J. L. Cui, P. Le Gendre, C. Moïse, *Organometallics* **2005**, *24*, 5802–5806.