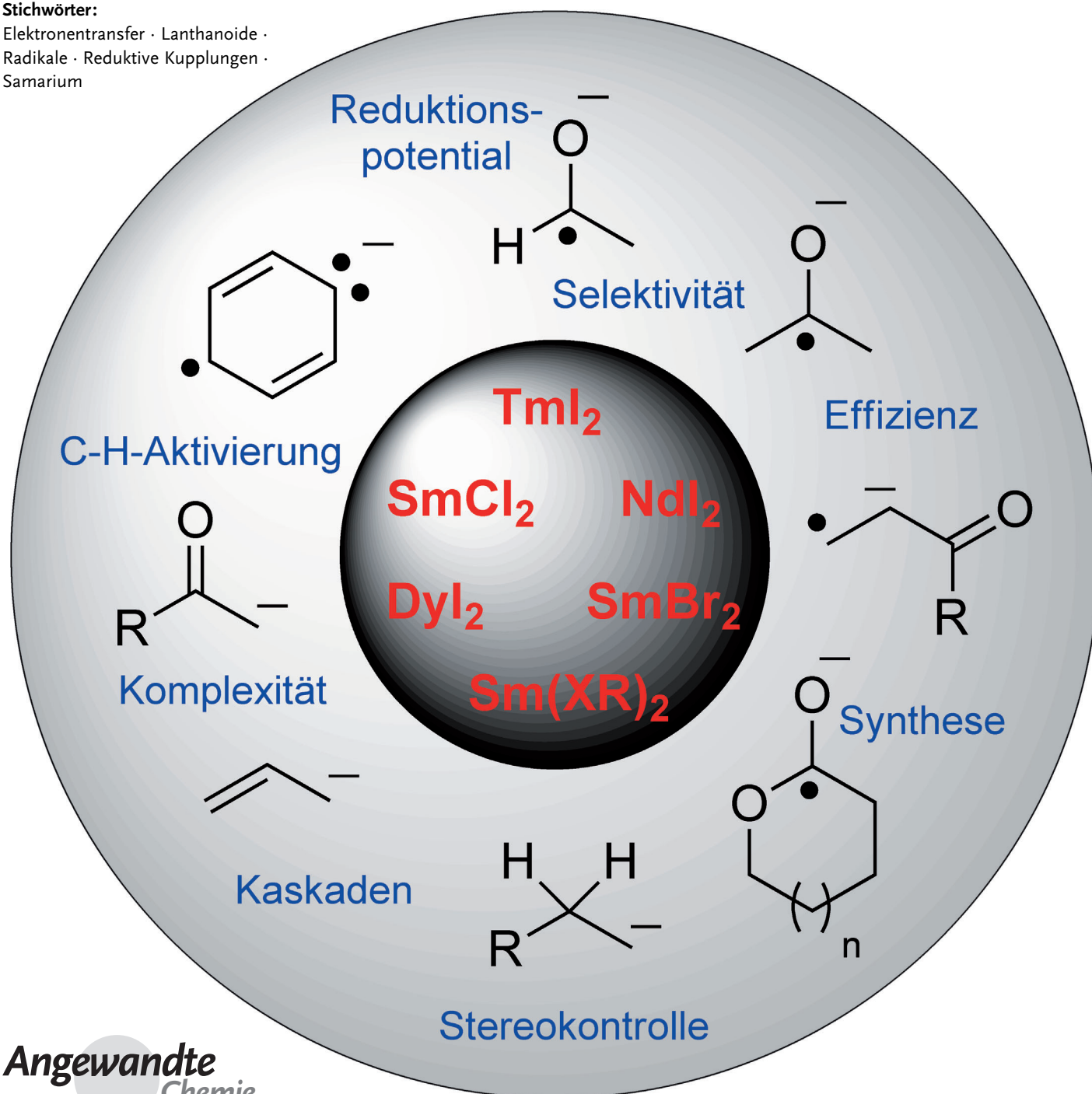


Jenseits von Samariumdiodid: Perspektiven für Lanthanoid(II)-vermittelte Reduktionen

Michal Szostak und David J. Procter*

Stichwörter:

Elektronentransfer · Lanthanoide · Radikale · Reduktive Kupplungen · Samarium



Reaktionen, die über offenschalige Einelektronenmechanismen ablaufen, führen zu interessanten alternativen Resultaten gegenüber solchen Reaktionen, die Zweielektronenmechanismen mit geschlossenen Schalen gehorchen. In diesem Zusammenhang entwickelte sich Samariumdiodid zu einem der wichtigsten Elektronentransferreagentien. In letzter Zeit wurde ein signifikanter Fortschritt auf dem Gebiet der reduktiven Chemie anderer zweiwertiger Lanthanoide erzielt, die viele Jahre lang als zu reaktiv erachtet worden waren, um von Nutzen für Syntheschemiker zu sein. Wir beschreiben hier, wie neue Samarium(II)-Komplexe und nichtklassische Lanthanoid(II)-Reagentien die moderne reduktive Chemie verändern.

1. Einleitung

Lanthanoide (Abbildung 1) werden in verschiedenen Branchen der Industrie eingesetzt und kommen im Allgemeinen in solch verschiedenen Produkten wie Automotoren,

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Abbildung 1. Lanthanoide: La = Lanthan, Ce = Cer, Pr = Praseodym, Nd = Neodym, Pm = Promethium, Sm = Samarium, Eu = Europium, Gd = Gadolinium, Tb = Terbium, Dy = Dysprosium, Ho = Holmium, Er = Erbium, Tm = Thulium, Yb = Ytterbium, Lu = Lutetium.

Fernsehbildschirmen, Lasern, Brennstoffzellen und Kontrastreagentien für die Magnetresonanztomographie (MRI) zur Anwendung.^[1] Neodym (Nd) und Dysprosium (Dy) wurden z. B. zu wesentlichen Elementen für Nd-Fe-B-Hochleistungsmagnete, die in Automotoren für Hybrid- und Elektrofahrzeuge eingesetzt werden.^[1d] Die rot emittierenden Leuchtstoffe in Plasmabildschirmen beruhen hingegen auf scharfen 4f-4f-Übergängen des Eu^{3+} -Ions.^[1e] Nach aktuellen Schätzungen wird der Einsatz von Lanthanoiden noch weiter steigen.^[1f-h]

In der organischen Chemie bieten Lanthanoide für die Katalyse und die reduktive Chemie viele interessante Möglichkeiten, die bei Verwendung anderer Reagentien nicht zur Verfügung stehen.^[2] Da die 4f-Orbitale der Lanthanoide von den 5s²- und 5p⁶-Orbitalen abgeschirmt werden, nehmen sie nicht an der Bindung teil, weswegen im Allgemeinen ähnliche chemische Eigenschaften für die gesamte Serie an Lanthanoiden zu erwarten sind.^[1a-c,3] Darüber hinaus

führt die Lanthanoidkontraktion zu einer schrittweisen Abnahme des Ionenradius mit steigender Ordnungszahl (Tabelle 1).^[3a] Lanthanoide sind in hohem Maße elektropositiv (1.1 auf der Pauling-Skala), was zum ionischen Charakter der Lanthanoidkomplexe beiträgt.^[3b] Die verhältnismäßig hohe

Lewis-Acidität^[3d,e] und die starke Oxophilie (zum Ausdruck gebracht als Dissoziationsenergie der entsprechenden Oxide)^[3e] spielen ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Bestimmung des Ergebnisses der Lanthanoid-vermittelten Transformationen. Die stabilste Oxidationsstufe von Lanthanoiden ist III, allerdings liegen einige Lanthanoide zweiwertig vor und finden dementsprechend Anwendung als starke Reduktionsmittel in der organischen Synthesechemie.^[3f]

Von den Lanthanoid(II)-Reagentien hat Samariumdiodid (SmI_2 , Kaganisches Reagens) das größte Interesse gefunden.^[4] Dieses Reagens ist im festen Zustand seit 1906 bekannt und wird vielfach in der anorganischen Chemie eingesetzt.^[5] Die Synthese von SmI_2 in Lösung durch Kagan und Mitarbeiter im Jahr 1977 markiert den Beginn einer Ära, in der SmI_2 umfassend auch in der organischen Chemie zur Anwendung gekommen ist (Schema 1).^[6] SmI_2 ist eines der wichtigsten Elektronentransferreagentien im Labor.^[7] Wegen

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	9373
2. Samarium(II)-Reagentien jenseits von Samariumdiodid	9374
3. Reduktionen mit neuen Lanthanoid(II)-Reagentien	9381
4. Andere Lanthanoid(II)-Reagentien	9384
5. Reduktionsreaktionen mit katalytischen Mengen an zweiwertigen Lanthanoiden	9386
6. Zusammenfassung	9386

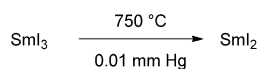
Tabelle 1: Eigenschaften ausgewählter Lanthanoide.

Nr.	Ln	Elektronenkonfiguration des Ln	Ionenradius Ln^{II} [Å] ^[a]	Ionenradius Ln^{III} [Å] ^[b]	Oxophilie $D_0(\text{Ln-O})$ [kcal mol ⁻¹] ^[c]	$E^\circ \text{Ln}^{\text{III}}/\text{Ln}^{\text{II}}$ [V] ^[d]
1	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	1.29	1.16	179	-2.62
2	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	1.27	1.13	138	-1.55
3	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	1.25	1.12	93	-0.35
4	Dy	[Xe]4f ⁹ 6s ²	1.19	1.08	145	-2.56
5	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	1.09	1.05	116	-2.22
6	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	1.14	1.04	88	-1.15

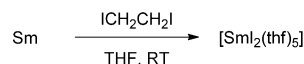
[a] Achtfach koordiniertes Ln^{II} ; Lit. [3a]. [b] Neunfach koordiniertes Ln^{III} ; Lit. [3a]. [c] Lit. [3e]. [d] Gegen NHE in H_2O ; Lit. [3f].

[*] Dr. M. Szostak, Prof. Dr. D. J. Procter
School of Chemistry, University of Manchester
Oxford Road, Manchester M13 9PL (Großbritannien)
E-Mail: david.j.procter@manchester.ac.uk
Homepage: <http://people.man.ac.uk/~mbdssdp2/>

■ vor 1977



■ Kagan (1977)



Schema 1. Synthese von Samariumdiodid (SmI_2 , Kagansches Reagens).

seiner Fähigkeit zur Initiierung anspruchsvoller chemischer Prozesse, entweder über offenschalige Einelektronenmechanismen oder über geschlossenschalige Zweielektronenmechanismen (die oftmals unter präziser Kontrolle der Struktur und der Konfiguration ablaufen), in Verbindung mit seiner Eignung zum Dirigieren leistungsstarker Kaskadenprozesse (die oftmals bei der Synthese komplexer Naturstoffe zum Einsatz kommen) hat SmI_2 unsere Herangehensweise an schwierige Bindungsspaltungen in der organischen Chemie verändert.^[8]

In den letzten Jahren wurden viele interessante Fortschritte auf dem Gebiet der reduktiven Chemie zweiwertiger Lanthanoide über SmI_2 hinaus erzielt, einschließlich der Synthese neuer Sm^{II} -Reagentien sowie nichtklassischer Lanthanoid(II)-Reagentien in Lösung (Abbildung 2).^[9]

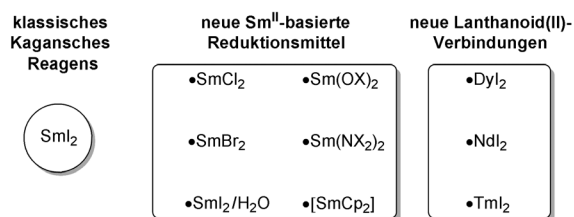


Abbildung 2. Neue Perspektiven auf dem Gebiet der Lanthanoid-vermittelten reduktiven Chemie. Cp = C_5H_5 .

Bei den neuen Sm^{II} -Komplexen und den ersten Komplexen niedervalenter nichtklassischer Lanthanoide, wie Dysprosium (Dy), Neodym (Nd) und Thulium (Tm), handelt es sich um wesentlich stärkere Reduktionsmittel als SmI_2 . Die neuen Sm^{II} -Komplexe erweiterten damit die SmI_2 -vermittelte

Chemie enorm und erwiesen sich als mögliche Ersatzmittel für SmI_2/HMPA (HMPA = Hexamethylphosphorsäuretri-
amid), einen Komplex mit toxischen Liganden. Die vor Kurzem entdeckte Reduktionsstärke nichtklassischer zweiwertiger Lanthanoide bringt Benchmark-Reaktionen in der reduktiven organischen Chemie, wie die Birch-Reduktion, in Reichweite, wobei zugleich die Selektivität von SmI_2 bewahrt wird. Somit stehen gänzlich neue Transportmittel für die Elektronenübertragung und die nachfolgende Nutzung offenschaliger Reaktionsmechanismen zur Verfügung. Im weiteren Sinne bietet die Verfügbarkeit neuer Lanthanoid(II)-Verbindungen in Lösung, die deutlich unterschiedliche Reduktionseigenschaften (Reduktionspotentiale von -0.35 bis -2.62 V; siehe Tabelle 1) und eine sich schrittweise ändernde Metallionengröße aufweisen, sich sonst aber chemisch ähnlich sind, noch nie dagewesene Möglichkeiten für die Abstimmung und Optimierung selektiver Elektronentransferreaktionen. In diesem Aufsatz wollen wir einen Eindruck von den neuesten Innovationen auf dem Gebiet der reduktiven Lanthanoidchemie vermitteln und die bereits weitreichenden Auswirkungen der neuen Lanthanoid(II)-Komplexe auf das Gebiet der organischen Synthese aufzeigen.

2. Samarium(II)-Reagentien jenseits von Samariumdiodid

Außer SmI_2 wurden hauptsächlich noch sechs andere Reagenssysteme auf Samarium(II)-Basis zur Vermittlung organischer Transformationen eingesetzt:

- 1) Samarium(II)-bromid (SmBr_2),
- 2) Samarium(II)-chlorid (SmCl_2),
- 3) Samarium(II)-iodid/Wasser-Komplex ($\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$),
- 4) Samarium(II)-amide,
- 5) Samarium(II)-alkoxide,
- 6) Cyclopentadienylsamarium(II)-Komplexe.

Im Allgemeinen zeichnen sich diese Einelektronenreduktionsmittel durch höhere Reduktionspotentiale als SmI_2 aus, wodurch sie die Aktivierung persistenter Substrate durch Elektronentransfer ermöglichen. Darüber hinaus bieten die neuen Samarium(II)-Reagentien ein höheres Maß an Chemo-, Regio- und Diastereoselektivität und weisen eine gute Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen auf. Dement-

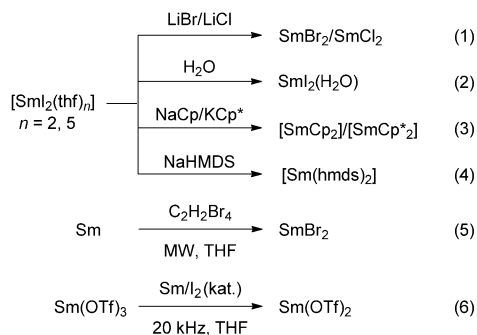


Michal Szostak erhielt 2005 seinen M.Sc. von der Wrocław Medical University in Polen unter der Anleitung von Prof. Stanisław Ryng. 2009 promovierte er an der University of Kansas unter der Anleitung von Prof. Jeffrey Aubé. Nach einem Postdoktorat an der Princeton University im Arbeitskreis von Prof. David MacMillan wechselte er zum Arbeitskreis von Prof. David Procter an der University of Manchester, wo er an der Chemie des Samarium(II)-iodids arbeitet.



David Procter erhielt seinen Dokortitel von der University of Leeds unter der Anleitung von Prof. Christopher Rayner. Nach einem Postdoktorat an der Florida State University im Arbeitskreis von Prof. Robert Holton übernahm er einen Lehrauftrag an der University of Glasgow. Er wechselte dann an die University of Manchester, wo er 2008 zum Professor befördert wurde. Seine Forschungsinteressen sind die Entwicklung organischer Reaktionen sowie deren Anwendung in der Biologie, der Medizin und den Materialwissenschaften. Er ist Mitverfasser des Forschungsberichts „Organic synthesis using samarium diiodide“.

sprechend konnte anhand zahlreicher Literaturbeispiele gezeigt werden, dass sich die Verwendung dieser Reduktionsmittel als vorteilhaft erweist. Analog zu SmI_2 ist die wachsende Bedeutung neuer Reagentien auf Samarium(II)-Basis auf ihre leichte Verfügbarkeit unter Standardlaborbedingungen zurückzuführen (Schema 2).

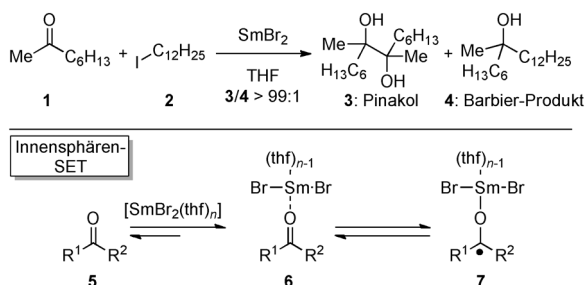


Schema 2. Synthese von Samarium(II)-Reduktionsmitteln. $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, HMDS = $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, MW = Mikrowellen, Tf = Trifluormethansulfonyl.

2.1. Samarium(II)-bromid

Obwohl es sich bei SmBr_2 um ein sehr starkes Reduktionsmittel handelt (SmBr_2 : -1.55 V gegen Kalomelektrode (SCE) in THF; SmI_2 : -0.98 V gegen SCE in THF),^[10] weist es bemerkenswerte Selektivitäten auf. Kagan und Mitarbeiter zeigten, dass SmBr_2 einfach durch die Reduktion von SmBr_3 mit metallischem Lithium hergestellt werden kann,^[11] während Namy und Mitarbeiter eine weitere unkomplizierte Synthese von SmBr_2 aus Samariummetall und Tetrabromethan beschrieben.^[12] Die zweite Vorgehensweise wurde kürzlich von Dahlén und Hilmersson überarbeitet [Schema 2, Gl. (5)].^[13] Die vielleicht praktischste Methode zur Synthese von SmBr_2 stammt allerdings von Flowers und Mitarbeitern, die leicht zugängliches SmI_2 und LiBr verwendeten [Schema 2, Gl. (1)].^[14]

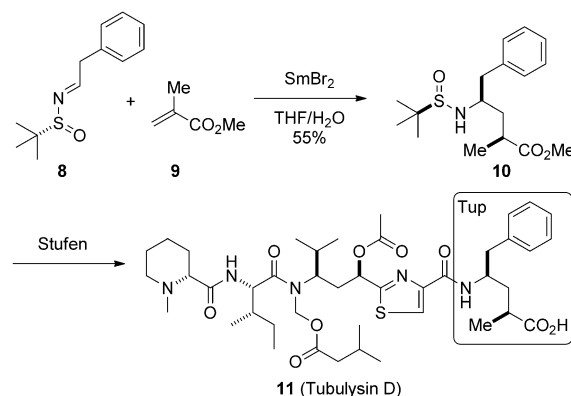
Flowers und Mitarbeiter erforschten die Verwendung von SmBr_2 im Rahmen von Reaktionen von Alkylhalogeniden mit Carbonylverbindungen unter C-C-Kupplung und beobachteten dabei vollständige Selektivität für die Pinakolkupplung in Gegenwart reaktiver Alkyljodide (Schema 3).^[10]



Schema 3. Chemoselektive SmBr_2 -vermittelte reduktive Kupplung von Alkylketonen durch Flowers und Mitarbeiter.^[10] SET = Einelektronentransfer.

Mit SmBr_2 als Reduktionsmittel wurde bei der Pinakolkupplung in Gegenwart reaktiver Alkyljodide vollständige Selektivität beobachtet. Interessanterweise wurden in durch SmI_2 oder SmCl_2 vermittelten Reaktionen Produktgemische nachgewiesen (Diskussion der Merkmale von SmCl_2 siehe Abschnitt 2.2), wogegen SmI_2/HMPA ^[15] (SmI_2/HMPA : -1.75 V gegen SCE in THF) ausschließlich Barbier-Produkte wie **4** ergab. Nach mechanistischen Untersuchungen erfolgt die Reduktion von Ketonen mit SmBr_2 nach einem Innensphären- und diejenige von Alkyljodiden mit SmI_2/HMPA über einen Außensphärenmechanismus.^[15] Diese Studie von Flowers et al. ist ein gutes Beispiel für die Fähigkeit zur genauen Einstellung der Selektivität und Reaktivität von Sm^{II} -Reagentien und basiert auf einem detaillierten Verständnis des zugrundeliegenden Mechanismus.

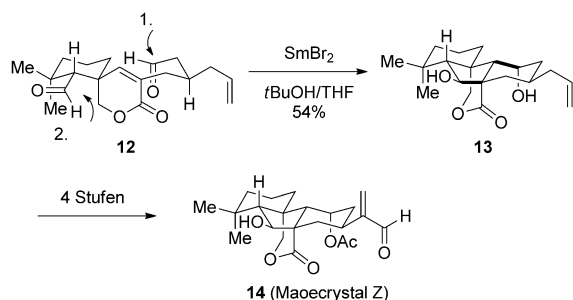
Im Rahmen einer eleganten Synthese von Tubulysin D, einem potenten Krebsmedikament, verwendeten Ellman und Mitarbeiter SmBr_2 bei einem Schlüsselschritt in Form einer asymmetrischen Kreuzkupplung eines chiralen Sulfinylamins mit einem α -substituierten α,β -ungesättigten Ester (Schema 4).^[16a] Diese Reaktion war das erste Beispiel einer asym-



Schema 4. Asymmetrische SmBr_2 -vermittelte reduktive Kupplung eines Sulfinylamins mit Methylmethacrylat bei der Totalsynthese von Tubulysin B durch Ellman und Mitarbeiter.^[16a] Tup = Tubulysinalanin.

metrischen Synthese eines α -substituierten γ -Aminosäurederivats über eine direkte Kupplung eines Imins; sie lieferte das Produkt in 99% Ausbeute und mit einer Diastereoselektivität von 80:15:3:2. Die chromatographische Reinigung ergab das saubere Produkt **10** in 55% Ausbeute. Das Cosolvens Wasser erwies sich als entscheidend für diese Reaktion, was darauf hindeutete, dass $\text{SmBr}_2/\text{H}_2\text{O}$ ein erhebliches Potenzial als Reagens für die Synthese haben könnte (Eigenschaften von $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$ siehe Abschnitt 2.3). Darüber hinaus verwendete die Gruppe von Ellman in situ aus SmI_2 und LiBr erzeugtes SmBr_2 .^[14] Es ist daher wahrscheinlich, dass das in der Lösung vorhandene Lithiumkation eine entscheidende Rolle bei der Bereitstellung eines hochgeordneten Übergangszustandes in der beschriebenen Kupplung spielt. Diese Hypothese wird durch den kürzlich erschienenen Bericht von Gilles und Py gestützt, die entdeckten, dass das Lithiumkation für das Erreichen hoher Diastereoselektivitäten in einer SmBr_2 -vermittelten Kreuzkupplung von Nitronen mit β -Silyl- α,β -ungesättigten Estern erforderlich ist.^[16b]

Eines der prägnantesten Beispiele für den Effekt eines Sm^{II} -Reagens wurde vor Kurzem von Reisman und Mitarbeitern bei der ersten Totalsynthese des cytotoxischen Di-terpens Maoecrystal Z beschrieben (Schema 5).^[17] Durch die



Schema 5. Diastereoselektive SmBr_2 -vermittelte Dialdehyd-Cyclisierungskaskade bei der Totalsynthese von Maoecrystal Z durch Reisman und Mitarbeiter.^[17]

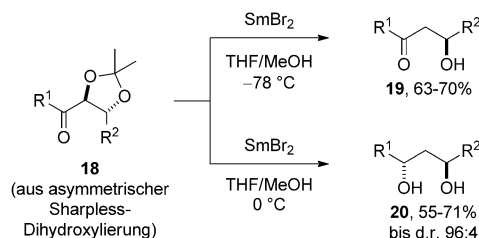
reduktive Kupplung eines Ketylradikals (das selektiv an der weniger gehinderten Seitenkette erzeugt wurde) mit der Doppelbindung eines α,β -ungesättigten Lactons, gefolgt von einer zweiten Elektronentransferreaktion und einer Aldolkondensation, wurden zwei Ringe und vier Stereozentren aufgebaut, wodurch ein beeindruckender Zugang zu einem späten Zwischenprodukt der Synthese eröffnet wurde. SmBr_2 erwies sich als Reagens der Wahl für die Kaskadencyclisierung des Dialdehyds **12**, wogegen SmI_2 (das in den ersten, von uns entwickelten Beispielen dieser Art von Kaskadenprozessen zum Einsatz kam)^[18] und SmCl_2 (das erfolgreich in einem Modellsystem angewendet wurde) ineffektiv waren. Die Arbeit von Reisman et al. belegt deutlich, dass eine vernünftige Auswahl des Lanthanoid(II)-Reagens einen wesentlichen Einfluss auf das Ergebnis einer gewünschten Transformation haben kann.

Fluorverbindungen sind nützlich in der pharmazeutischen und agrochemischen Industrie. Yokoyama und Mitarbeiter beschrieben die Synthese von 2-Fluorethanolderivaten durch selektive Cyanfluorierung von Aldehyden vom Reformatsky-Typ unter Verwendung von SmBr_2 als Elektronentransferreagens (Schema 6).^[19] SmBr_2 förderte Kupplungen von aromatischen und aliphatischen Aldehyden bei niedrigen Temperaturen und ergab die gewünschten Produkte in guten Ausbeuten. Flowers und Mitarbeiter untersuchten die Eigenschaften ähnlicher SmBr_2 /HMPA-Komplexe und fanden heraus, dass die Zugabe von HMPA zu SmBr_2 einen signifikanten Anstieg des Redoxpotentials des Reagens zur Folge hatte (SmBr_2 : -2.07 V ; SmBr_2 /HMPA: -2.63 V , beide gegen Ag/AgNO_3 in THF).^[20]



Schema 6. Chemoselektive SmBr_2 -vermittelte Cyanfluorierung von Aldehyden durch Yokoyama und Mitarbeiter.^[19]

Enantiomerenreine 1,3-Diole sind nützliche Bausteine für die Naturstoffsynthese. Zörb und Brückner berichteten, dass SmBr_2 eine neuartige Reduktion von Acetoniden vermittelt (die durch asymmetrische Sharpless-Dihydroxylierung erzeugt wurden), wobei enantiomerenreine 3-Hydroxyketone entstehen (Schema 7).^[21] Zusätzlich konnte die Reaktion



Schema 7. SmBr_2 -vermittelte Synthese enantiomerenreiner β -Hydroxyketone und 1,3-Diole durch Zörb und Brückner.^[21]

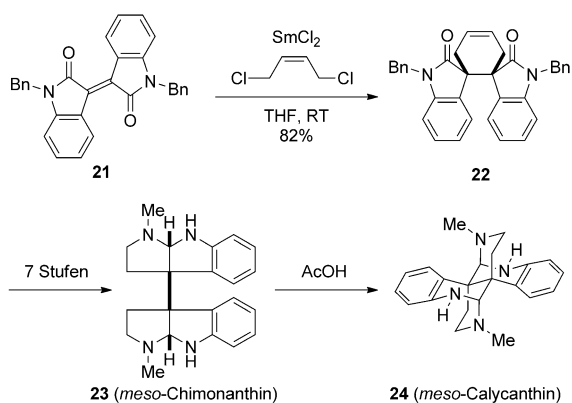
durch Anwendung der bestehenden Vorschrift für die diastereoselektive Reduktion von Hydroxyketonen^[22] mit guten Selektivitäten auf die Synthese von 1,3-*anti*-Diole erweitert werden.

2.2. Samarium(II)-chlorid

Das Redoxpotential von Samarium(II)-chlorid (SmCl_2 : -1.78 V gegen SCE in THF) ist höher als das von SmI_2 (SmI_2 : -0.98 V gegen SCE in THF).^[10] Die Methode der Wahl zur Bildung von SmCl_2 besteht aus einer In-situ-Reaktion von SmI_2 mit LiCl , die von Flowers und Mitarbeitern beschrieben wurde [Schema 2, Gl. (1)].^[14] Eine Untersuchung von Matsukawa et al. lässt darauf schließen, dass dieses Reagens auch aus SmCl_3 und Sm -Metall in Wasser hergestellt werden kann, was eher überraschend ist.^[23] Bei SmCl_2 handelt es sich um einen hervorragenden Promotor für schwierige Elektronentransferreaktionen.

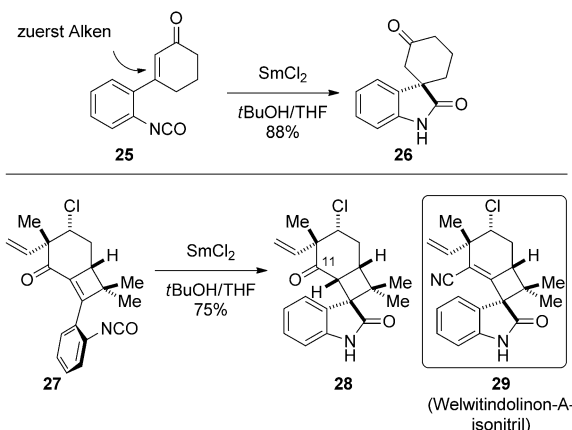
Link und Overman präsentierten die Verwendung von SmCl_2 bei der reduktiven Dialkylierung von Isoindigo **21** mit *cis*-1,4-Dichlor-2-buten unter milden Reaktionsbedingungen (Schema 8).^[24] Die SmCl_2 -vermittelte Reaktion ermöglichte den Aufbau von zwei quartären All-Kohlenstoff-Zentren mit exzellenter Stereokontrolle und bildete den Schlüsselschritt bei der ersten Totalsynthese der Polyindolalkaloide *meso*-Chimonanthin und *meso*-Calycanthin. Die beeindruckend starke Stereokontrolle ($> 20:1$) wurde mit der Chelatisierung beider Carbonylgruppen durch Sm^{III} erklärt, was zu einem hochorganisierten Übergangszustand mit anschließender diastereoselektiver Alkylierung des Samariumenolats führte.^[25] Andere Reagenssysteme einschließlich alternativer Sm^{II} -Systeme (SmI_2 , SmI_2 /HMPA) und traditionellere Vorgehensweisen, die auf der Deprotonierung der entsprechenden gesättigten Substrate beruhten, ergaben Produktgemische – ein Beleg für das bemerkenswerte Potenzial von SmCl_2 bei der Synthese komplexer Naturstoffe.

Wood und Mitarbeiter beschrieben die hochstereoselektive Synthese von quartären Zentren mithilfe SmCl_2 -vermit-



Scheme 8. Diastereoselektive SmCl_2 -vermittelte reduktive Dialkylierung bei der Totalsynthese von *meso*-Chimonanthin und *meso*-Calycanthin durch Link und Overman.^[24] Bn = Benzyl.

elter intramolekularer Kupplungen von Isocyanaten auf dem Weg zu einem Isonitril von Welwitindolinon A, einem hochfunktionalisierten Oxindolalkaloid (Schema 9).^[26] Die Reak-

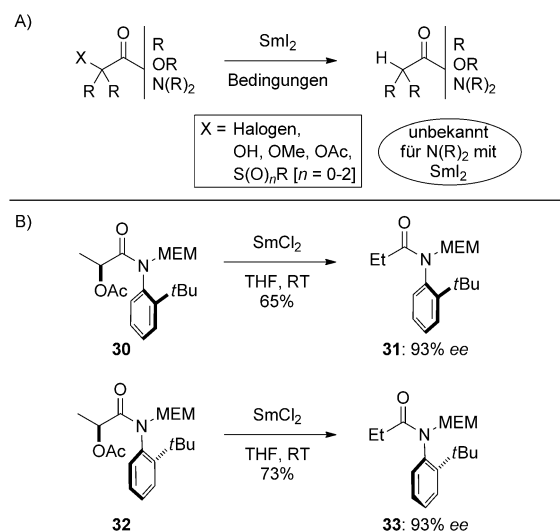


Scheme 9. SmCl_2 -vermittelte Synthese von Oxindolen über die reduktive Kupplung von Isocyanaten auf dem Weg zu einem Isonitril von Welwitindolinon A nach Wood und Mitarbeitern.^[26]

tion wurde zunächst anhand des Modellsystems **25** erforscht. Diese Untersuchungen belegten, dass SmCl_2 das Reagens der Wahl für die gewünschte Reaktion war und dass die Reaktion über einen Mechanismus verläuft, in dem das Alken an das Isocyanat gekuppelt wird („Alken-zuerst“-Mechanismus)^[8] anstelle des traditionelleren „Carbonyl-zuerst“-Mechanismus.^[8] Unter den optimierten Reaktionsbedingungen konnte durch die entscheidende Kupplung des Isocyanats **27** das komplexe Oxindol **28** in hervorragender Ausbeute und mit vollständiger Diastereokontrolle erzeugt werden. Übereinstimmend mit Untersuchungen von Flowers und Mitarbeitern (siehe auch Schema 3)^[10] war keine Reduktion des empfindlichen Alkylchloridrests zu beobachten, was die mit Samarium(II)-Reagentien mögliche Selektivität und Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen verdeutlicht.

Die Reduktion α -heteroatomsubstituierter Carbonyl-derivate zu den Carbonylstammverbindungen ist eine der häu-

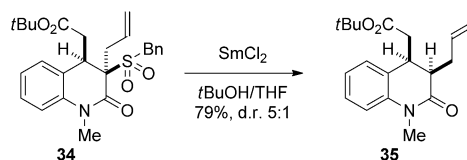
figsten Anwendungen von SmI_2 (Schema 10A).^[7,8] Im Zusammenhang mit der Synthese von atropisomeren Aniliden beschrieben Simpkins und Mitarbeiter die SmCl_2 -vermittelte



Scheme 10. A) Reduktion α -heteroatomsubstituierter Carbonylderivate mit SmI_2 . B) SmCl_2 -vermittelte Reduktion α -atropoisomerer Acyloxyamide durch Simpkins und Mitarbeiter.^[27] MEM = 2-Methoxyethoxymethyl.

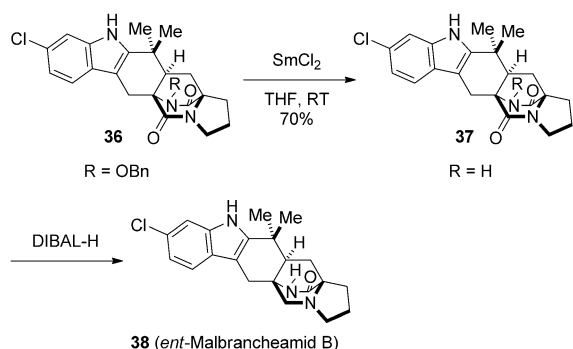
α -Desoxygenierung von Amidinen unter milden Reaktionsbedingungen (Schema 10B).^[27] Simpkins und Mitarbeiter demonstrierten, dass SmCl_2 auch das Reagens der Wahl für die Desoxygenierung anderer amidischer Substrate ist, eine Reaktion, die mit SmI_2 nicht gelingt. Die Leichtigkeit der Desoxygenierung von Amidinen mit dem starken Reduktionsmittel SmCl_2 lässt darauf schließen, dass der Mechanismus einen durch Chelatisierung unterstützten Elektronentransfer auf die Carbonylgruppe umfasst, der durch eine Komplexbildung des Samariums mit sowohl den α -Heteroatomsubstituenten als auch der Carbonylgruppe eingeleitet wird.^[8]

Unser Arbeitskreis beschrieb die SmCl_2 -vermittelte reduktive α -Desulfonylierung von Tetrahydrochinolen im Rahmen der Entwicklung einer neuen Linker-Strategie für die Festphasensynthese von Stickstoffheterocyclen (Schema 11).^[28] Im Festphasenmodellsystem **34** ermöglichte die gleichzeitige Verwendung von SmCl_2 und $t\text{BuOH}$ als Protonenquelle die Herstellung des *syn*-Produkts **35** in guter Ausbeute und mit hoher Diastereoselektivität. Im Anschluss daran wurden diese Bedingungen auf die Festphasensynthese einer Serie verschiedener Tetrahydrochinolone angewendet.



Scheme 11. SmCl_2 -vermittelte Spaltung eines α -Heteroatomsubstituenten bei der Synthese von Tetrahydrochinolen durch Procter und Mitarbeiter.^[28]

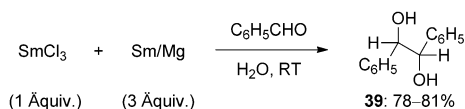
Die Selektivität von SmCl_2 wurde auch bei der reduktiven Spaltung einer N-O-Bindung für den vorletzten Schritt der Totalsynthese von *ent*-Malbrancheamid **B** (**38**) genutzt, was von Simpkins und Mitarbeitern beschrieben wurde (Schema 12).^[29] Eine nachfolgende selektive Reduktion des



Schema 12. SmCl_2 -vermittelte reduktive N-OBn-Spaltung in der Totalsynthese von *ent*-Malbrancheamid **B** durch Simpkins und Mitarbeiter.^[29] DIBAL-H = Diisobutylaluminiumhydrid.

Amids ergab den komplexen Naturstoff. SmCl_2 wurde in einem ähnlichen Zusammenhang für den letzten Schritt der Synthese des strukturell ähnlichen *ent*-Breviamid **B** eingesetzt.^[30] Bemerkenswert ist, dass das überfüllte Bicyclo-[2.2.2]diazaoctan-Gerüst nicht mit dem starken Reduktionsmittel wechselwirkte, ein weiterer Beleg für den strategischen Vorteil der Verwendung von SmCl_2 bei komplexen Fällen.

Matsukawa et al. beschrieben, dass *in situ* erzeugtes SmCl_2 für Pinakolkupplungen von Ketonen und Aldehyden in Wasser verwendet werden kann (Schema 13).^[23] Dabei



Schema 13. SmCl_2 -vermittelte Pinakolkupplung von Aldehyden in Wasser durch Matsukawa et al.^[23]

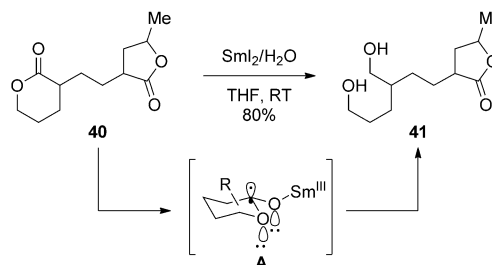
kann sowohl Sm- als auch Mg-Metall als Coreduktionsmittel mit SmCl_3 fungieren. Die Bildung von SmCl_2 in der wässrigen Umgebung wurde durch UV/Vis-spektroskopische Experimente bestätigt. Zwar können Pinakolkupplungen auch mit anderen Reagentien einfach erreicht werden,^[7,8] eine wichtige Konsequenz dieser Untersuchung ist aber der Hinweis, dass Samarium(II)-Reduktionsmittel abweichend von SmI_2 als starke Einelektronendonoren in Wasser wirken können (siehe Abschnitt 2.3). Dementsprechend ist leicht eine Vielzahl neuer $\text{SmX}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Spezies für Anwendungen in der Elektronentransferchemie vorstellbar.

2.3. Samarium(II)-iodid/Wasser-Komplex

Komplexe aus SmI_2 und Wasser stellen eine Familie leistungsstarker Reduktionsmittel zur Verfügung, die neue

Transformationen ermöglichen, die über radikalische Zwischenstufen ablaufen.^[31] Detaillierte mechanistische Untersuchungen belegten, dass durch die Komplexbildung von Wasser mit SmI_2 ein starkes Reduktionsmittel erzeugt wird ($\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$: bis zu -1.9 V gegen Ag/AgNO_3 in THF; SmI_2 : -1.33 V gegen Ag/AgNO_3 in THF).^[32] Außerdem befindet sich das Wasser in $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Komplexen in räumlicher Nähe zu Koordinationsstellen des Substrats, wodurch über einfache Protonierung der gebildeten Radikalanionen Selektivität verliehen wird.^[33] Wenngleich die genaue Beschaffenheit des $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Reagens noch zu bestimmen ist, konnten Prasad und Flowers zeigen, dass in Abhängigkeit von der Konzentration des Wassers (50 oder >100 Äquiv. in Bezug auf das SmI_2 in THF) zwei unterschiedliche $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Komplexe hergestellt werden können.^[32] Die unproblematische Natur des Wassers als Additiv und die einfache Reaktionsvorschrift trugen zur Aufmerksamkeit bei, die diesen Komplexen im Laufe des vergangenen Jahrzehnts zuteil wurde.

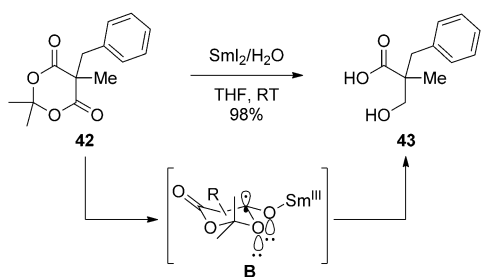
2008 beschrieben wir die ersten Reduktionen nichtaktiver cyclischer Ester unter Verwendung von $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$ (Schema 14).^[34] Vor dieser Studie war angenommen worden,



Schema 14. Ringgrößen-selektive Reduktion eines sechsgliedrigen Lactons mithilfe von $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$ durch Procter und Mitarbeiter.^[34]

dass Estercarbonylgruppen nicht durch SmI_2 reduziert werden könnten.^[7] Der $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Komplex ermöglichte nun aber eine vollständig selektive Reduktion von Lactonen neben Estern und wies dabei eine bemerkenswerte Ringgrößen-Selektivität auf, da nur sechsgliedrige Lactone in die entsprechenden Dirole umgewandelt wurden. Beispielsweise wurde das Bis(lacton) **40** selektiv zu **41** reduziert. Wir erklärten uns dies so, dass die ungewöhnliche Selektivität ein Resultat des ersten Elektronentransfers auf die Carbonylgruppe des Lactons zum Ketylradikalanion **A** war, das durch einen anomeren Effekt stabilisiert wurde, der in sechsgliedrigen Ringsystemen besonders ausgeprägt wäre.^[35]

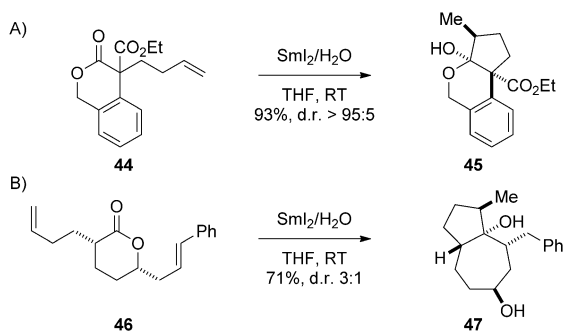
Außerdem entwickelten wir eine selektive Reduktion der Meldrumsäure mithilfe von $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$ (Schema 15).^[36] Zahlreiche Derivate der Meldrumsäure erfuhren in hervorragenden Ausbeuten eine Monoreduktion zu den entsprechenden 3-Hydroxysäuren. Empfindliche Gruppierungen, wie Arylbromide und Ester, wurden toleriert, was unterstreicht, dass das $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$ -System milde Reaktionsbedingungen ermöglicht. In Analogie zur Reduktion von sechsgliedrigen Lactonen wurde eine anomere Stabilisierung des Radikalanions **B** als ausschlaggebend für die Reaktivität angesehen. Diese Transformation bot den ersten direkten Zugang zu 3-Hydro-



Scheme 15. Selektive Monoreduktion einer Meldrumsäure mithilfe von $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$ durch Procter und Mitarbeiter.^[36]

xyssäure-Bausteinen aus einfach verfügbaren cyclischen 1,3-Diestern.

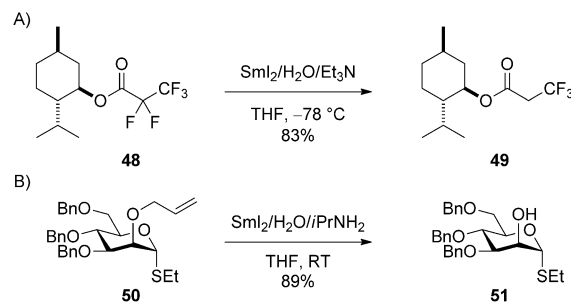
Im Anschluss daran nutzten wir die radikal-anionischen Intermediate, die bei der Reduktion sechsgliedriger Lactone mit $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$ gebildet wurden, für zuvor unbekannte intramolekulare Kupplungen mit Alkenen (Schema 16 A).^[37] Höhepunkte dieser Untersuchungen waren Kaskadencyclisie-



Scheme 16. Reduktive Cyclisierung eines sechsgliedrigen Lactons mithilfe von $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$ durch Procter und Mitarbeiter.^[37,38] A) Monocyclisierungen, B) Cyclisierungskaskaden.

rungsprozesse, die eine rasche Erhöhung der molekularen Komplexität in einem einzigen Reaktionsschritt ermöglichten (Schema 16 B).^[38] Die Reaktionen eröffneten einen Zugang zu fünf- und siebengliedrigen oxygenierten Gerüsten und Azulenmotiven in hervorragenden Ausbeuten und mit guten Diastereoselektivitäten. Das Cosolvens Wasser erwies sich als entscheidend für die Reaktivität; in Gegenwart anderer Additive wurden keine Cyclisierungen beobachtet. Vor Kurzem erweiterten wir diese Studien auf $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$ -vermittelte Cyclisierungskaskaden der Meldrumsäure zur Herstellung einer Familie sterisch überfrachteter carbobicyclischer 3-Hydroxysäuregerüste mit zwei benachbarten quartären Stereozentren.^[39]

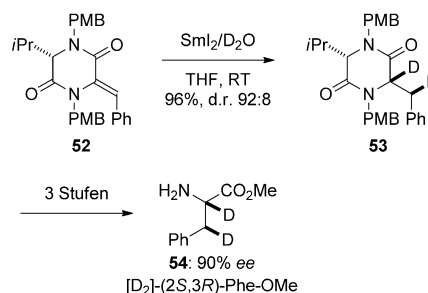
Hilmersson und Mitarbeiter bereiteten den Weg zur Nutzung von $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$ /Amin-Komplexen (Schema 17).^[40] Die Zugabe von Lewis-Basen verbesserte die Reaktivität des SmI_2 durch Koordination an das Metallzentrum und erhöhte somit das Redoxpotential des Reagens. Hilmersson et al. zeigten, dass dieses stark reduzierende System (-2.8 V gegen SCE in DMF)^[41] unter Beibehaltung der mit SmI_2 verbundenen Selektivität als praktische Alternative zu Hydridre-



Scheme 17. Ausgewählte Anwendungen von $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$ /Amin-Komplexen nach Hilmersson und Mitarbeitern.^[40] A) α,α -Difluorierung von Estern, B) Spaltung von Allylethern in komplexen Kohlenhydraten. Bn = Benzyl.

duktionen und zum Reduzieren mit sich lösendem Metall („dissolving metal reduction“) dienen kann. Beispielsweise wurden die selektive α -Defluorierung von einfach zugänglichen Perfluoralkylestern und -amiden (Schema 17 A)^[42] sowie die durch $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$ /Amin-Komplexe geförderte selektive Spaltung von Allylethern in komplexen Kohlenhydraten (Schema 17 B) beschrieben.^[43] Von Bedeutung ist die gute Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen trotz den stark reduzierenden Eigenschaften des Reagenssystems. Kürzlich verwendeten wir $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$ /Amin-Komplexe für die ersten Reduktionen aliphatischer Ester,^[44a] aliphatischer Carbonsäuren^[44b] und aller möglichen Ringgrößen von Lactonen^[44c] mithilfe von Samarium(II)-Reagentien.^[44]

Concellón et al. entwickelten das $\text{SmI}_2/\text{D}_2\text{O}$ -System zur Deuterierung aktivierter Doppelbindungen.^[45] Eine hochinteressante Anwendung dieses Reagenssystems wurde von Davies und Mitarbeitern mit der Synthese deuterierter Aminosäuren beschrieben (Schema 18).^[46] Die konjugierte



Scheme 18. Synthese von dideutierten Aminosäuren mithilfe des $\text{SmI}_2/\text{D}_2\text{O}$ -Komplexes durch Davies und Mitarbeiter.^[46] PMB = 4-Methoxybenzyl, Phe = Phenylalanin.



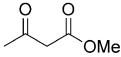
Reduktion des Diketopiperazins **52** lieferte das dideuterte Produkt **53** in hoher Ausbeute und mit hoher Diastereoselektivität. Die Entfernung der PMB-Gruppe und die Abspaltung des Diketopiperazintemplats unter sauren Bedingungen ergaben den Phenylalaninmethylester **54** mit 90 % ee und mit mehr als 99 % Deuteriumeinbau. Dieses Beispiel belegt den Nutzen von $\text{SmI}_2/\text{D}_2\text{O}$ für die stereoselektive Einführung von Deuterium im Laufe der Synthese biologisch relevanter Moleküle.

2.4. Samarium(II)-amide

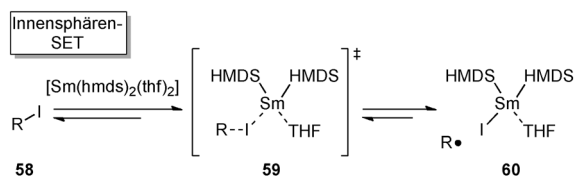
Amide finden sich als Liganden in zahlreichen Lanthanoidkomplexen.^[47] Samarium(II)-amide werden in einem einzigen Reaktionsschritt aus SmI_2 und den entsprechenden Anionen hergestellt [Schema 2, Gl. (4)].^[48] Diese Liganden ermöglichen eine genaue Einstellung der Eigenschaften des Samarium(II)-Komplexes durch Modulation des Redoxpotentials des Systems und Bereitstellung sterisch stärker gehinderter Reduktionsmittel. Darüber hinaus sind Samarium(II)-amide nützlich, da sie besser löslich als SmI_2 sind. Im Laufe des letzten Jahrzehnts entwickelte sich der (Trimethylsilyl)amid-Ligand (HMDS) zu einer wichtigen Vorstufe für in organischen und anorganischen Transformationen eingesetzte Sm^{II} -Komplexe.

Flowers und Mitarbeiter untersuchten die Eigenschaften des $[\text{Sm}(\text{hmde})_2]$ -Komplexes anhand der Reduktion von Alkylhalogeniden und -ketonen (Tabelle 2).^[49] Es konnte ge-

Tabelle 2: Von Flowers und Mitarbeitern ermittelte Reduktionsgeschwindigkeiten verschiedener funktioneller Gruppen mit $[\text{Sm}(\text{hmde})_2]$.^[49]

Nr.	SmX_2	$k [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$k [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$k [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$
				
1	$[\text{Sm}(\text{hmde})_2]$	19	1.7×10^2	2×10^3
2	$[\text{SmI}_2(\text{hmpa})]$	2.6	8×10^{-3}	9
3	SmI_2	8×10^{-4}	7×10^{-4}	2×10^{-1}

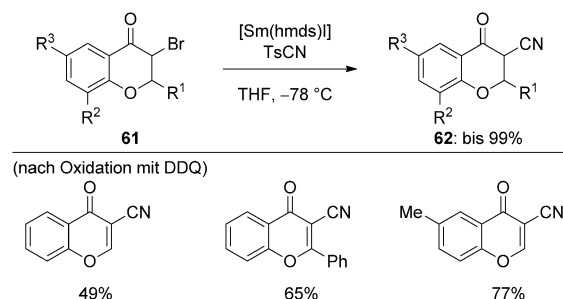
zeigt werden, dass das thermodynamische Redoxpotential von $[\text{Sm}(\text{hmde})_2]$ zwischen denjenigen von SmI_2 und $[\text{SmI}_2(\text{hmpa})]$ liegt ($[\text{Sm}(\text{hmde})_2]$: -2.1 V ; SmI_2 : -1.58 V ; $[\text{SmI}_2(\text{hmpa})]$: -2.35 V , alle gegen Ag/AgNO_3 in THF). Auffallend ist, dass $[\text{Sm}(\text{hmde})_2]$ trotz seinem moderaten Redoxpotential die Reduktion von Alkyljodiden und Alkylketonen deutlich besser fördert als das wesentlich stärker reduzierend wirkende $[\text{SmI}_2(\text{hmpa})]$. Dieser überraschende Unterschied wurde durch die Tatsache erklärt, dass solvatisiertes $[(\text{hmde})_2\text{Sm}(\text{thf})_2]$ gebogene Amidliganden enthält^[48] und dass durch die Abspaltung des THF das Metallzentrum besser für Wechselwirkungen mit dem Substrat zur Verfügung steht. Eine detaillierte Untersuchung der Aktivierungsparameter ließ darauf schließen, dass die Reduktion von Alkyljodiden und -ketonen mit $[\text{Sm}(\text{hmde})_2]$ über einen Innensphärenmechanismus abläuft (Schema 19), was den mechanistischen Vorschlag stützte. Eine weitere wichtige Beobachtung aus



Schema 19. Vorgeschlagener Mechanismus für die Reduktion von Alkyljodiden mit $[\text{Sm}(\text{hmde})_2]$ durch Flowers und Mitarbeiter.^[49]

dieser Arbeit ist, dass der $[\text{Sm}(\text{hmde})_2]$ -Komplex als nützlicher Ersatz für das beliebte, aber kanzerogene $[\text{SmI}_2(\text{hmpa})]$ -System fungieren kann.

Hilmersson und Mitarbeiter beschrieben den heteroleptischen $[\text{Sm}(\text{hmde})\text{I}]$ -Komplex als das Reagens der Wahl für die α -Funktionalisierung biologisch signifikanter Chromanone unter milden Reaktionsbedingungen (Schema 20).^[50] Eine Vielzahl an Alkyl- und Arylchromanonen erfuhr in



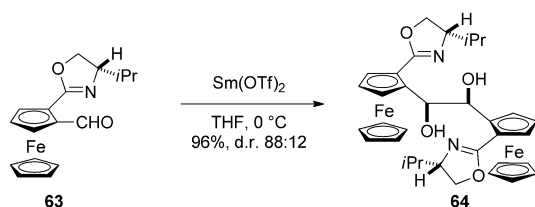
Schema 20. $[\text{Sm}(\text{hmde})\text{I}]$ -vermittelte α -Cyanierung von Alkyl- und Arylchroman-4-onen durch Hilmersson und Mitarbeiter.^[50] DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon.

hervorragenden Ausbeuten eine α -Cyanierung. Die Empfindlichkeit dieser Produkte verhinderte allerdings ihre effiziente Isolierung. Zur Lösung dieses Problems wendeten die Autoren ein Eintopfverfahren an, das auf der Oxidation des Substrats **62** mit DDQ zu den stabileren Chromonen beruhte. Alternative Methoden, einschließlich der direkten Cyanierung von 4-Chromanonen, führten nicht zu den gewünschten Produkten, was die bemerkenswerte Effizienz des Samarium(II)-Reagens bei dieser Transformation unterstreicht.

2.5. Samarium(II)-alkoxide

Samarium(II)-triflat, $\text{Sm}(\text{OTf})_2$, ist ein weiteres wertvolles Samarium(II)-System für die organische Synthese.^[51] Dieses Reagens kann in situ durch Reduktion von $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ mit Grignard- oder Organolithiumreagentien synthetisiert werden. Die Eigenschaften von derart hergestelltem $\text{Sm}(\text{OTf})_2$ werden durch die Gegenwart von Mg- oder Li-Salzen in der Lösung beeinflusst. Vor Kurzem beschrieben Flowers und Mitarbeiter eine praktische Methode zur Synthese von $\text{Sm}(\text{OTf})_2$, die eine Reaktion von $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ mit Sm-Metall einschließt [Schema 2, Gl. (6)].^[52] Das Redoxpotential von $\text{Sm}(\text{OTf})_2$ wurde noch nicht bestimmt; das Reagens kann jedoch Transformationen analog denen von SmI_2 vermitteln. In einigen Fällen führt die Verwendung von $\text{Sm}(\text{OTf})_2$ zu erhöhten Diastereoselektivitäten und höheren Ausbeuten für reduktive Prozesse.

Fukuzawa et al. setzten $\text{Sm}(\text{OTf})_2$ bei der Pinakolkupplung planarer chiraler Ferrocene ein und erreichten dadurch hohe Stereoselektivitäten (Schema 21).^[53] Eine Untersuchung verschiedener Reaktionsbedingungen offenbarte, dass $\text{Sm}(\text{OTf})_2$, das durch Reduktion von $\text{Sm}(\text{OTf})_3$ mit *s*-BuLi erhalten worden war, optimale Ergebnisse für die Kupplung des chiralen *ortho*-Oxazolin-substituierten Formylferrocens



Schema 21. $\text{Sm}(\text{OTf})_2$ -vermittelte diastereoselektive Kupplung von planaren chiralen Oxazolinferrocenen durch Fukuzawa et al.^[53]

63 lieferte. Im Unterschied dazu ergab SmI_2 ein Gemisch aller möglichen Diastereomere, was die Vorteile der Verwendung von $\text{Sm}(\text{OTf})_2$ als Einelektronentransferreagens in diesem Fall demonstrierte. Die hohe Selektivität dieser $\text{Sm}(\text{OTf})_2$ -vermittelten Reaktion wurde dem sterischen Einfluss des großen Triflatanions im Übergangszustand zugeschrieben.

2.6. Cyclopentadienylsamarium(II)-Komplexe

Bei Cyclopentadienylsamarium(II)-Komplexen handelt es sich um die stärksten Samarium(II)-Reduktionsmittel, was das Resultat ihrer einzigartigen Strukturen und ihrer hohen Redoxpotentiale ist (Abbildung 3).^[4c]

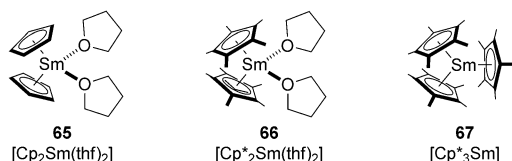
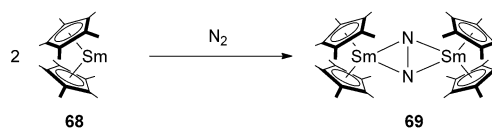


Abbildung 3. Strukturen von Cyclopentadienylsamariumkomplexen. $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$.

Das Dicyclopentadienylsamarium **65**, das leicht aus SmI_2 durch eine Ligandenmetathese mit NaCp hergestellt wurde [Schema 2, Gl. (3)],^[54] zeichnet sich durch ein sehr hohes Redoxpotential aus ($[\text{Cp}_2\text{Sm}]$: -2.66 V gegen $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+ / [\text{Cp}_2\text{Fe}]$ in THF).^[55] Als Folge seiner geringen Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln blieb dieses Reagens in der organischen Synthese allerdings lange Zeit unerforscht. Trotzdem wurde beschrieben, dass $[\text{Cp}_2\text{Sm}]$ vorteilhaft gegenüber SmI_2 sein kann;^[56] beispielsweise verliefen Kreuzkupplungen von Aldehyden oder Ketonen mit Alkylhalogeniden mit $[\text{Cp}_2\text{Sm}]$ in höheren Ausbeuten und unter milderer Reaktionsbedingungen als mit SmI_2 .^[56a]

Bei der Flüssigphasensynthese des solvatisierten Decamethylsamarocens **66** aus einfach zugänglichem SmI_2 und KCp^* nach Evans et al. [Schema 2, Gl. (3)]^[57] handelt es sich um einen Meilenstein auf dem Gebiet der Organolanthanoidchemie. Im Unterschied zu seinem Cp-Analogon **65** ist $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$ löslich in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, was seine Verwendung als Ausgangspunkt zum Aufbau anderer Samarium(II)-Komplexe ermöglicht. Das geschätzte Redoxpotential von $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]$ (-2.44 V gegen SCE in DMF)^[58] macht **66** zu einem der stärksten bis heute bekannten Samarium(II)-Reduktionsmittel.

Evans et al. beschrieben, dass beim Erhitzen im Vakuum das Decamethylsamarocen **66** den desolvatisierten Komplex **68** ergibt, der eine gebogene Struktur aufweist (siehe Schema 22 für die Struktur von **68**). Man beachte, dass im Eisenanalogon Ferrocen die Cp-Ringe parallel zueinander



Schema 22. Synthese des ersten Distickstofflanthanoidkomplexes mithilfe von Decamethylsamarocen durch Evans et al.^[61]

ausgerichtet sind (Schema 22).^[59] Der hochreaktive, koordinativ ungesättigte Komplex **68** ebnet neue Wege in der reduktiven Lanthanoidchemie.^[60] Evans et al. berichteten beispielsweise, dass **68** der erste Lanthanoidkomplex war, der die Fähigkeit zur Distickstoffaktivierung aufwies (Schema 22).^[61] Erst viel später gelang die Aktivierung von Stickstoff auch mit Komplexen nichtklassischer zweiwertiger Lanthanoide.^[62] Darüber hinaus reagieren verschiedene organische und anorganische Moleküle mit **66** und **68**.^[63]

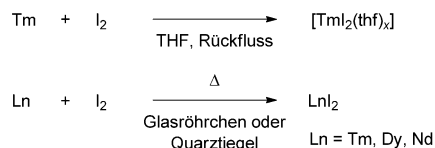
Bei einem weiteren Durchbruch konnten Evans et al. den sterisch stark überfrachteten Komplex **67** (Abbildung 3) mit drei Cp^* -Ringen um das Sm-Metall herum strukturell charakterisieren und fanden, dass er trotz dem dreiwertigen Oxidationszustand des Samariums als starkes Einelektronenreduktionsmittel wirkt.^[64] Die Autoren zeigten, dass in der sterisch überfrachteten Umgebung ein Cp^* -Ligand oxidiert wird, woraus ein Cp^* -Radikal und eine Sm^{III} -Spezies resultieren, ein Prozess, der auf andere Lanthanoidkomplexe übertragbar ist.^[65]

Harder und Mitarbeiter machten beachtliche Fortschritte auf dem Gebiet der Samariummetallocene.^[9e, 66] Unter Verwendung der äußerst sperrigen $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$ -Liganden [$\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H} = (4\text{-}n\text{BuC}_6\text{H}_4)_3\text{C}_5\text{H}$] gelang die Synthese von $[(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sm}]$ durch Reduktion der $[(2\text{-Me}_2\text{N-Benzyl})_3\text{Sm}]$ -Vorstufe. Die Reaktion besteht aus einer spontanen Reduktion von $[(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2(2\text{-Me}_2\text{N-Benzyl})\text{Sm}]$ zum gewünschten Metallocen und einem 2-Me₂N-Benzylradikal, das unter den Reaktionsbedingungen dimerisiert. Außer der Strukturcharakterisierung von $[(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sm}]$ ist auch die erfolgreiche Anwendung des Konzepts der sterisch induzierten Reduktion erwähnenswert. 2010 beschrieb die Gruppe von Mitzel eine spontane Reduktion von $\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_3$, induziert durch das sterisch anspruchsvolle 1,3,5-Tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexan (TCyTAC), zu $[(\text{TCyTAC})_2\text{Sm}(\text{AlMe}_4)_2]$.^[9f, 67] Dieser Prozess hat viele Gemeinsamkeiten mit der spontanen Reduktion des von Evans entwickelten $[\text{Cp}^*_3\text{Sm}]$ -Systems.

3. Reduktionen mit neuen Lanthanoid(II)-Reagentien

Eine große Zahl zweiwertiger Lanthanoidhalogenide kennt man im festen Zustand schon seit dem größten Teil des letzten Jahrhunderts.^[68] Lange hat man allerdings angenom-

men, dass ihre reduktive Chemie in Lösung auf die „klassischen“ Elemente Sm^{II} , Yb^{II} und Eu^{II} [69] beschränkt sei, wobei Eu^{II} ein deutlich geringeres Redoxpotential aufweist als Sm^{II} . [3f] Im Laufe des letzten Jahrzehnts entdeckten die Gruppen von Evans [9a] und Bochkarev, [9b] dass drei „nicht-klassische“ zweiwertige Lanthanoide – Tm^{II} , Dy^{II} und Nd^{II} – anhand einfacherer Vorschriften synthetisiert werden können als der typischerweise für die Festkörpersynthese erforderlichen (Schema 23) [70] und dass TmI_2 , DyI_2 und NdI_2 starke



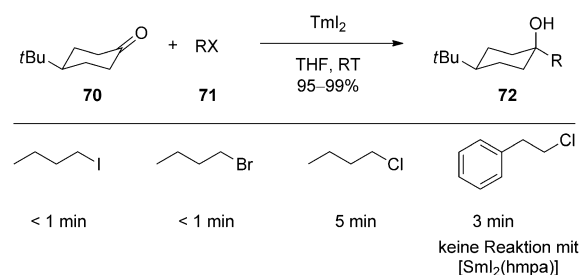
Schema 23. Praktische Synthese nichtklassischer Lanthanoid(II)-halogenide durch die Arbeitsgruppen von Evans und Bochkarev. [70, 76]

SET-Reagentien sind, die anspruchsvolle Kupplungsreaktionen unter milden Bedingungen in Ethersolventien vermitteln können. [9] Somit hat sich die Zahl zweiwertiger Lanthanoide für die reduktive Chemie verdoppelt, was noch nie dagewesene Möglichkeiten für diesen Forschungsbereich bietet. Wenngleich gezeigt werden konnte, dass alle drei LnI_2 -Verbindungen stabil und löslich in den gängigen Lösungsmitteln wie THF und DME sind, [71] handelt es sich bei NdI_2 wohl um das vielversprechendste Reagens, da es ein sehr hohes Redoxpotential aufweist, [3f] geringe Kosten verursacht [72] und gut verfügbar aus Neodym(II)-Vorstufen ist. [73]

3.1. Thulium(II)-iodid

Mit einem Redoxpotential von -2.3 V ($\text{Tm}^{\text{III}}/\text{Tm}^{\text{II}}$, gegen Normalwasserstoffelektrode (NHE)) wirkt Thulium(II) deutlich stärker reduzierend als Samarium(II) ($\text{Sm}^{\text{III}}/\text{Sm}^{\text{II}}$: -1.55 V gegen NHE). [3f, 74] Über Jahrzehnte hinweg wurde angenommen, dass zweiwertiges Thulium zu reaktiv sei, um in Lösung stabil zu sein. Tatsächlich misslangen Versuche zum Erhalt dieses Ions, und die für zweiwertige Lanthanoide typischen farbigen Lösungen wurden nur vorübergehend beobachtet. [68d] 1997 führten gemeinsame Arbeiten der Gruppen von Evans und Bochkarev zur Strukturcharakterisierung des ersten Thulium(II)-Komplexes, $[\text{TmI}_2(\text{dme})_3]$. [75] Die pentagonal-bipyramidale Struktur dieses Komplexes wies viele Parallelen zum Samariumanalogon $[\text{SmI}_2(\text{thf})_5]$ auf.

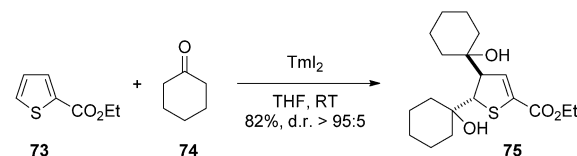
Im Anschluss daran bereiteten Evans und Allen den Weg für die Verwendung von TmI_2 in der organischen Synthese (Schema 24). [76] TmI_2 ist deutlich effizienter als SmI_2 bei der Vermittlung von Kreuzkupplungen mit Alkylhalogeniden und -ketonen. Besonders Kreuzkupplungen von Alkylchloriden, bei denen es sich um schwierige Substrate handelt, erfolgten nahezu sofort bei Raumtemperatur. Dagegen erwies sich $[\text{SmI}_2(\text{hmpa})]$, ein Lanthanoid(II)-Reagens der Wahl für diese Art von Kreuzkupplungen, [8] als ineffektiv unter den gegebenen Bedingungen. Evans et al. berichteten



Schema 24. Reduktive Kupplung nichtaktivierter Alkylhalogenide mithilfe von TmI_2 durch Evans und Allen. [76]

auch, dass Thulium(II)-Komplexe Distickstoff reduzieren können, [77] was eine Erklärung dafür sein könnte, dass die Herstellung dieses Reagens zuvor fehlgeschlagen war.

Evans und Mitarbeiter erforschten außerdem den Nutzen von TmI_2 als SET-Reagens bei Kreuzkupplungen von Thiophen-2-carboxylaten mit Carbonylverbindungen (Schema 25). [78] Interessanterweise führte die Kupplung des Thiophens **73** mit dem Cyclohexanon **74** zur reduktiven



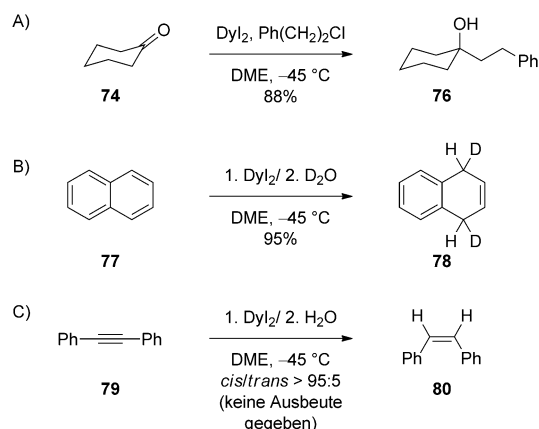
Schema 25. TmI_2 -vermittelte reduktive Kreuzkupplung von Thiophen mit Cyclohexanon durch Evans et al. [78]

Desaromatisierung und ergab das difunktionalisierte Dihydrothiophen **75** (über eine 1,6-Addition und elektrophiles Abfangen durch ein Thuliumenolat). Unter analogen Reaktionsbedingungen war SmI_2 ineffektiv, wodurch der Nutzen von TmI_2 für die Synthese heterocyclischer Gerüste verdeutlicht wird.

3.2. Dysprosium(II)-iodid

Der erste strukturell verifizierte Dysprosium(II)-Komplex wurde 2000 von Evans et al. beschrieben. [79] $[\text{DyI}_2(\text{dme})_3]$ erwies sich als isomorph zu $[\text{SmI}_2(\text{dme})_2]$. Mit einem Redoxpotential von -2.5 V ($\text{Dy}^{\text{III}}/\text{Dy}^{\text{II}}$, gegen NHE) [3f] nähert sich Dysprosium(II) außerdem der Reduktionsstärke klassischer Reagentien, die für Elektronentransferprozesse eingesetzt werden (Mg: -2.4 V ; Na: -2.7 V ; K: -2.9 V gegen NHE). Seine Strukturähnlichkeit zu SmI_2 ist vielversprechend für die Entwicklung selektiver Transformationen.

Evans et al. erforschten die Verwendung von DyI_2 in der organischen Synthese (Schema 26). [79] DyI_2 ist ein stärkeres Reduktionsmittel als TmI_2 bei Kreuzkupplungen von Alkylchloriden mit Alkylketonen (Schema 26A). Mit seinem hohen Redoxpotential ist DyI_2 das erste Lanthanoid(II)-Reagens, das Birch-Reduktionen aromatischer Systeme vermitteln kann (Schema 26B). Die milden Reaktionsbedin-



Schema 26. Reduktive Transformationen mit DyI_2 durch Evans et al.:^[79] A) Kreuzkupplung, B) Birch-Reduktion, C) Alkinreduktion.

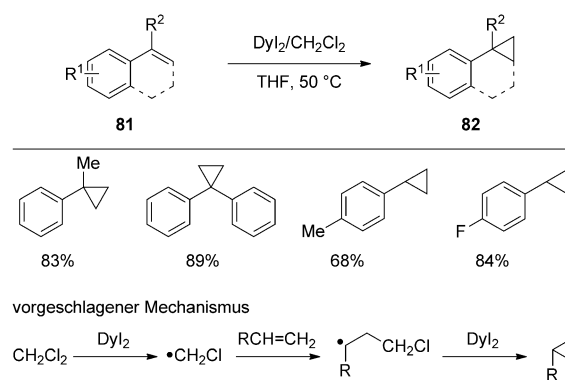
gungen für die Reduktion von Naphthalin mit DyI_2 sind gegenüber der traditionellen Verwendung von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak vorteilhaft.^[80] Darüber hinaus kann DyI_2 mit präparativ nützlicher Selektivität Alkine reduzieren (Schema 26C). Zweiwertiges Dysprosium zeichnete sich außerdem durch eine reichhaltige Distickstoffchemie aus.^[81]

Ein weiterer neuer Fortschritt auf dem Gebiet der reduktiven Chemie von Dysprosium(II) ist die Aktivierung von einfachen Grundchemikalien wie Dichlormethan oder Acetylenen zur Bildung präparativ nützlicher Produkte. Zhou und Mitarbeiter erforschten das hohe Redoxpotential von DyI_2 bei der Cyclopropanierung von Alkenen unter Verwendung von Dichlormethan als Methylentransferreagens (Schema 27).^[82] Die gewünschten Cyclopropane wurden in hervorragenden Ausbeuten isoliert, wenn ein sechsfacher Überschuss an Dichlormethan eingesetzt wurde. Andere Elektronentransferreagentien, einschließlich SmI_2 und Na, förderten die Reaktion nicht. Dichlormethan wird wegen seiner Stabilität nur selten als Reagens in der organischen Synthese eingesetzt.^[83]

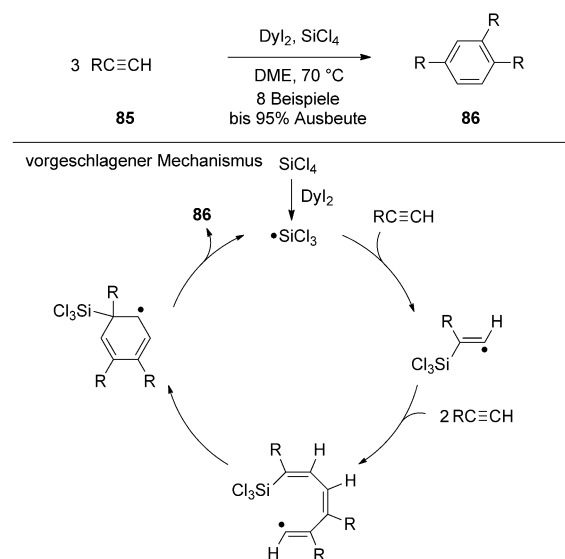
Eine regioselektive Cyclotrimerisierung terminaler Alkine in Gegenwart von DyI_2 wurde von Zhou und Mitarbeitern entwickelt (Schema 28).^[84] Andere Reduktionsmittel, einschließlich SmI_2 , förderten die Reaktion nicht, und weitere Silylradikalquellen erwiesen sich als weniger effizient. Die hohe Regioselektivität wurde der kooperativen Rolle von Dy^{II} und Dy^{III} im Katalysezyklus zugeschrieben. Die Autoren fanden außerdem heraus, dass $\text{DyI}_2/\text{SiCl}_4$ die Polymerisierung von Methacrylsäuremethylester fördert. Diese Studie belegte erstmals, dass nichtklassische Lanthanoid(II)-Reagentien als Katalysatoren für wertvolle Transformationen verwendet werden können (siehe Abschnitt 5 für weitere Ln^{II} -Katalysesysteme).

3.3. Neodym(II)-iodid

Der erste vollständig charakterisierte Neodym(II)-Komplex, $[\text{NdI}_2(\text{thf})_5]$, wurde 2001 von Bochkarev et al. beschrieben.^[85] Die Untersuchung der Struktureigenschaften offenbarte, dass $[\text{NdI}_2(\text{thf})_5]$ isotyp zu $[\text{SmI}_2(\text{thf})_5]$ ist. Bei



Schema 27. DyI_2 -vermittelte Cyclopropanierung von Styrolen mithilfe von CH_2Cl_2 als Methylentransferreagens durch Zhou und Mitarbeiter.^[82]

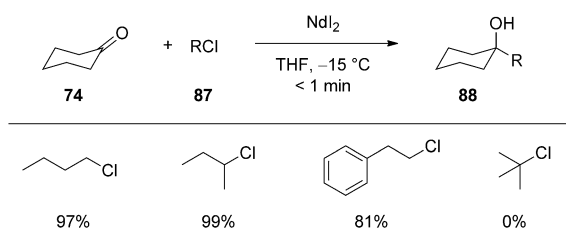


Schema 28. DyI_2 -vermittelte regioselektive Cyclotrimerisierung von terminalen Alkinen durch Zhou und Mitarbeiter.^[84]

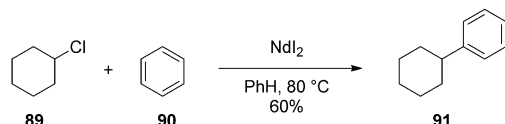
Neodym(II)-iodid ($\text{Nd}^{\text{III}}/\text{Nd}^{\text{II}}$ -Reduktionspotential -2.6 V gegen NHE)^[3] handelt es sich um das stärkste bis heute isolierte SmI_2 -analoge Lanthanoidreduktionsmittel.

Evans et al. erforschten den Nutzen von NdI_2 als Reduktionsmittel in der organischen Synthese (Schema 29).^[86] Wie angesichts seines Reduktionspotentials zu erwarten, war NdI_2 reaktiver bei Kreuzkupplungen von Alkylchloriden und -ketonen als andere Lanthanoid(II)-iodide. Bemerkenswerterweise gelang die Umsetzung sekundärer Alkylchloride bei kryogenen Temperaturen. Unter Verwendung tertiärer Chloride fand allerdings keine Reaktion statt. Darüber hinaus förderte NdI_2 die Birch-Reduktion von Naphthalin sowie Kreuzkupplungen von Alkylchloriden mit Aldehyden.

Evans, Bochkarev und Mitarbeiter erweiterten die Anwendungsbreite der Reaktionen von NdI_2 mit Organohalogeniden (Schema 30).^[87] In THF förderte NdI_2 die Reduktion von Arylhalogeniden zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen und geringen Mengen der Produkte einer Wurtz-Kupplung. In Benzol wurde allerdings eine Kreuzkupplung



Schema 29. Reduktive Kupplung von Alkylchloriden bei kryogenen Temperaturen mithilfe von NdI_2 durch Evans et al.^[86]



Schema 30. Kreuzkupplung von Alkylchloriden mit Benzol mithilfe von NdI_2 durch Evans, Bochkarev und Mitarbeiter.^[87]

von Alkylchloriden mit dem Lösungsmittel beobachtet.^[88] Die Autoren schlugen einen Mechanismus über eine Reduktion von **89** zu $[\text{NdI}_2\text{Cl}]$ mit nachfolgender Friedel-Crafts-Alkylierung vor. Da die kooperative Rolle von $\text{Sm}^{\text{II}}/\text{Sm}^{\text{III}}$ in der organischen Synthese bereits früher beobachtet wurde,^[89] stellt dieser Bericht die Weichen für zukünftige Entwicklungen von kooperativen $\text{Ln}^{\text{II}}/\text{Ln}^{\text{III}}$ -Prozessen unter Verwendung nichtklassischer Lanthanoide.

Insgesamt liefern die erstmalige Isolierung von Tm^{II} -, Dy^{II} - und Nd^{II} -Komplexen sowie deren erste Anwendungen in der organischen Synthese überzeugende Argumente für den Einsatz von TmI_2 , DyI_2 und NdI_2 für die Entwicklung neuer Reaktionen sowie die Optimierung von Elektronentransferprozessen, die gegenwärtig noch mithilfe von Alkalimetallen oder Samarium(II)-Reagentien ausgeführt werden. Wie in Tabelle 3 zusammengefasst, sind die nichtklassischen Lanthanoid(II)-Reduktionsmittel deutlich stärker als der häufig eingesetzte $[\text{SmI}_2(\text{hmpa})]$ -Komplex und dürften sich daher als wertvoll für die organische Chemie erweisen.^[90]

4. Andere Lanthanoid(II)-Reagentien

Weitere Lanthanoid(II)-Reagentien umfassen Lanthanoid(II)-halogenide, die von Lanthanoiden mit niedrigeren und höheren Redoxpotentialen abstammen als Samarium(II) [Ytterbium(II), Europium(II) und Cer(II) ($\text{Ln}^{\text{III}}/\text{Ln}^{\text{II}}$: Yb: -1.15 V ; Eu: -0.35 V ; Ce: -3.2 V ; Sm: -1.55 V , alle gegen NHE)],^[3f] metallorganische Lanthanoid(II)-Komplexe sowie zweiwertige Lanthanoide, die kurzlebig aus ihren dreiwertigen Vorstufen hergestellt wurden und sich durch wesentlich höhere Redoxpotentiale als Neodym(II) auszeichnen ($\text{Ln}^{\text{III}}/\text{Ln}^{\text{II}}$: Nd: -2.6 V ; Ho: -2.9 V ; Er: -3.1 V ; La: -3.1 V ; Tb: -3.7 V ; Gd: -3.9 V ; Lu, Y: nicht verfügbar, alle gegen NHE).^[3f]

Zwar sind YbI_2 , EuI_2 und CeI_2 nicht so populär wie das entsprechende Sm^{II} -Molekül, allerdings wurden Vorteile ihrer Verwendung oder der ähnlicher Reduktionsmittel beschrieben. In Analogie zu SmI_2 bietet die Flüssigphasensynthese von YbI_2 und EuI_2 aus 1,2-Diodethan und dem ent-

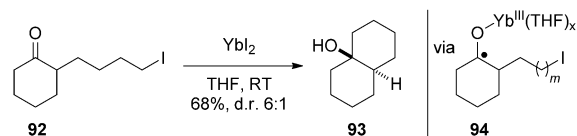
Tabelle 3: Vergleich der Reduktionseigenschaften zweiwertiger Lanthanoide.

Nr.	Reagens	E° ($\text{Ln}^{\text{III}}/\text{Ln}^{\text{II}}$) ^[a]	nichtaktivier- tes R-C ^[b]	Birch- Reduktion
1	$[\text{SmI}_2(\text{hmpa})]$	-2.05 V	–	–
2	TmI_2	-2.22 V	+	–
3	DyI_2	-2.56 V	+	+
4	NdI_2	-2.62 V	+	+

[a] Bei Nr. 1 wurden die Werte gegen Ag/AgNO_3 in THF ermittelt,^[20b] für Nr. 2–4 gegen NHE.^[87] [b] Nr. 1: 25°C , 18 h; Nr. 2: 0°C , 1 h; Nr. 3 und 4: $<0^\circ\text{C}$, $<5\text{ s}$.

sprechenden Metall einen direkten Zugang zu diesen Reagentien (siehe Schema 1).^[6,91]

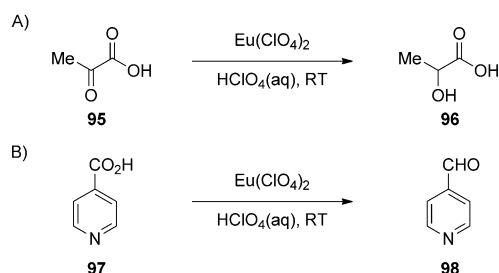
Mit einem Redoxpotential von -1.02 V (gegen Ag/AgNO_3) handelt es sich bei YbI_2 um ein starkes SET-Reagens mit der Fähigkeit, die meisten SmI_2 -typischen Transformationen zu vermitteln (SmI_2 : -1.55 V gegen Ag/AgNO_3).^[92] Die Unterschiede im Redoxpotential zwischen beiden Reagentien können weiter durch den Gebrauch geeigneter Additive verändert werden.^[41] Ein praktischer Vorteil der Verwendung von YbI_2 liegt darin, dass erhöhte Stereoselektivitäten erzielt werden können, was besonders für chelatisierende Substrate gilt. Beispielsweise beschrieben Molander und Etter, dass YbI_2 eine hohe Diastereokontrolle bei der Anellierung von 2-(Iodalkyl)ketonen zu fünf- und sechsgliedrigen Carbocyclen bietet (Schema 31).^[93] Es wurde vorgeschlagen, dass die kurze Yb-O-Bindung und der große Solva-



Schema 31. YbI_2 -vermittelte diastereoselektive Ringanellierung durch Molander und Etter.^[93]

tationsradius des Yb^{III} -Ions im angenommenen Ketylradikal **94** zu den beobachteten Stereoselektivitäten beitragen. Allerdings ist das Vorliegen eines alternativen Mechanismus über eine Organoytterbium-Zwischenstufe nicht auszuschließen.^[7c] Ähnliche Befunde wurden im Rahmen von Untersuchungen zur elektrochemischen Erzeugung von zweiwertigem Ytterbium beschrieben.^[94] Das vollständige Synthesepotenzial einer Größenoptimierung dieses Lanthanoid(II)-Reagens muss allerdings noch erforscht werden. Unter den anderen Ytterbium(II)-Spezies^[95] zog YbBr_2 die größte Aufmerksamkeit auf sich.^[96] Fujiwara und Mitarbeiter beschrieben eine unkomplizierte Synthese von YbBr_2 aus Yb-Metall und TMSBr sowie seinen nachfolgenden Einsatz für Kupplungen von Iminen,^[96a] Ketonen^[96b] und α,β -ungesättigten Verbindungen.^[96c]

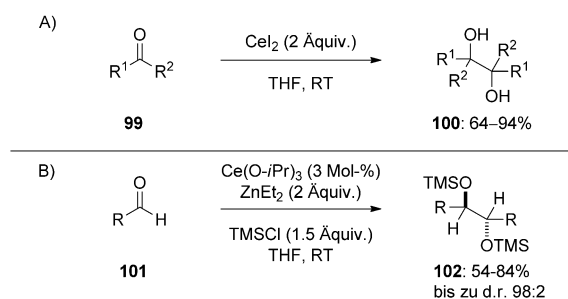
Europium(II)-Reagentien finden wegen ihrer geringen Reaktivität selten als Reduktionsmittel in der organischen Chemie Verwendung.^[7a] Katakis und Mitarbeitern gelang die Reduktion von Brenztraubensäure und Isonicotinsäure mithilfe von Europium(II)-perchlorat in wässrigen sauren Lösungen (Schema 32).^[97] Auf Grundlage kinetischer Untersu-



Schema 32. Europium(II)-vermittelte Reduktionen durch Katakis und Mitarbeiter.^[97] A) Reduktion von Brenztraubensäure, B) Reduktion von Nicotinsäure.

chungen wurde ein Mechanismus über zwei SETs vom zweiwertigen Europium vorgeschlagen. Der vielleicht interessante Aspekt dieser Arbeit ist, dass sich Nicotin- und Picolinsäuren^[97b] ebenso wie Dialkylketone^[13] als unreaktiv gegen Europium(II) erwiesen, womit ein Potenzial für chemoselektive Reduktionen gegeben ist. Darüber hinaus sind sowohl YbI₂ als auch EuI₂ wichtige Ausgangsmaterialien für metallorganische Ytterbium- und Europiumkomplexe, mit Folgeanwendungen in der anorganischen Chemie, Katalyse und Polymerisation.^[1a-c]

Cer(II)-iodid ist ein weiteres Lanthanoid(II)-Reagens, das in der organischen Synthese eingesetzt wurde (Schema 33).^[98] Imamoto et al. beschrieben eine chemoselektive Pinakolkupplung von Ketonen und Aldehyden, die durch CeI₂ vermittelt wurde, das in situ aus Cermetall und Iod hergestellt worden war (Schema 33 A).^[99] Pinakolkupplungen können zwar auch mit anderen Reagentien durchgeführt werden,^[100] allerdings handelt es sich bei den milden Reaktionsbedingungen und der hohen Kompatibilität funktioneller Gruppen um interessante Eigenschaften. Vor Kurzem beschrieben Groth und Jeske einen vielversprechenden Fortschritt bei Cer-vermittelten Pinakolkupplungen (Schema 33 B).^[101] Es stellte sich heraus, dass die durch katalytische Mengen an Ce(O-*i*Pr)₃ und Diethylzink als Coreduktionsmittel vermittelten Pinakolkupplungen von Aldehyden mit hoher *anti*-Selektivität die entsprechenden 1,2-Diole ergaben. Der Maßstab der Reaktion konnte auf mehr als 5 g bei einer Katalysatorbeladung von 1 Mol-% angehoben werden. Der vorgeschlagene Mechanismus umfasst einen SET von zweiwertigem Cer auf die Carbonylgruppe; ein Elektronentransfer



Schema 33. Ce^{II}-vermittelte Transformationen: A) stöchiometrische Pinakolkupplungen durch Imamoto et al.^[99] B) katalytische Variante von Groth und Jeske.^[101] TMS = Trimethylsilyl.

vom Diethylzink auf die Carbonylgruppe kann allerdings auch einen alternativen Mechanismus bewirken.^[102]

Ein umfassender Überblick über metallorganische Lanthanoid(II)-Reagentien würde den Rahmen dieses Aufsatzes sprengen,^[1a-c,103] es lohnt sich aber, einige jüngste Fortschritte auf diesem Gebiet vorzustellen (siehe Abbildung 4 für einige repräsentative Beispiele). 2002 beschrieben Evans et al. die

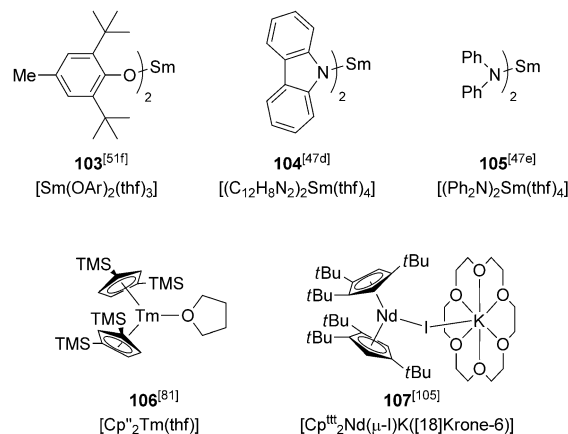
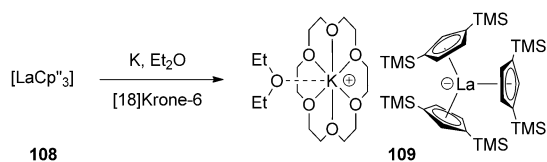


Abbildung 4. Strukturen ausgewählter Komplexe von zweiwertigen Lanthanoiden. Bei **103**–**105** sind die THF-Liganden nicht abgebildet. Cp' = 1,3-C₅H₃(SiMe₃)₂. Cp''' = 1,2,4-C₅H₂(*t*Bu)₃.

Synthese und Strukturcharakterisierung des ersten metallorganischen Thulium(II)-Komplexes, [Cp'₂Tm(thf)] (**106**; Abbildung 4), über eine Metathesereaktion von TmI₂ mit KCp' in THF.^[81] Diese Reaktion nutzt die Verfügbarkeit des vorher beschriebenen Thulium(II)-iodids in Lösung. Nief und Mitarbeitern gelang die erste Synthese von Organodysprosium-^[104] und Organoneodymkomplexen^[105] über einen reduktiven Weg ausgehend von Lanthanoid(III)-Vorstufen. In diesem Fall verhinderte die begrenzte Stabilität von DyI₂ und NdI₂ in polaren Lösungsmitteln die Durchführung von Metathesereaktionen ausgehend von den entsprechenden Iodiden.

Ein weiterer Durchbruch auf diesem Gebiet war die Synthese isolierbarer Lanthanoid(II)-Komplexe durch Lappert und Mitarbeiter (Schema 34).^[106] Ihnen gelang auch die erste Synthese eines Cer(II)-Komplexes (als gemischtvalenter Ce^{II}/Ce^{III}-Komplex).^[106] Kürzlich erforschten Evans et al. die Reaktivität des Lanthanoid(II)-Komplexes **104** gegen Stickstoff.^[107] Damit wurden bereits molekulare Verbindungen acht verschiedener zweiwertiger Lanthanoide isoliert und charakterisiert.^[108]

Schließlich beschrieben Evans et al. im Rahmen einer Untersuchung zur Distickstoffaktivierung mit nichtklassischen Lanthanoiden (Tm, Dy und Nd) einen interessanten Zugang zu anderen zweiwertigen Lanthanoiden durch eine In-situ-Reduktion ihrer dreiwertigen Vorstufen.^[109] Insbesondere fand dann eine Distickstoffaktivierung statt, wenn Lanthanoid(III)-amide, [Ln(hmds)₃], mit Alkalimetallen reagierten, was auf das Auftreten von Lanthanoid(II)-Intermediate schließen lässt. Bemerkenswerterweise erwies sich diese Reaktionssequenz als erfolgreich mit Tm, Nd, Dy, Ho, Er, Tb, Gd, Y und Lu. Ho^{II}-Chemie war zuvor noch nicht



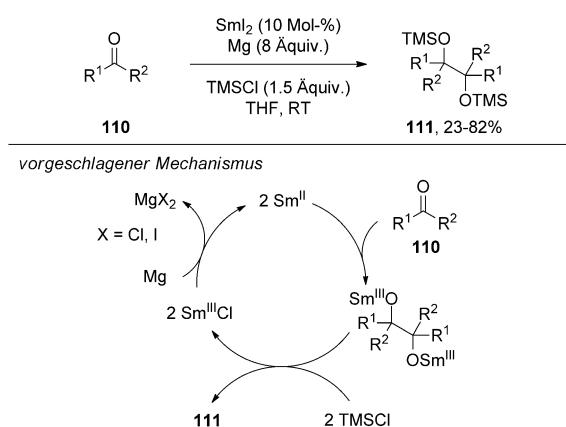
Scheme 34. Synthese eines molekularen Lanthanoid(II)-Komplexes durch Lappert und Mitarbeiter.^[106]

beschrieben worden. Diese Entdeckung belegte, dass Lanthanoide mit besonders hohen Redoxpotentialen für die reduktive Lanthanoid(II)-Chemie durch In-situ-Synthese zugänglich sind. Auch wenn diese Methode noch nicht in der organischen Chemie zum Einsatz gekommen ist, wird doch ihr Potenzial durch die erfolgreiche präparative Anwendung von $\text{Sm}(\text{OTf})_2$ ^[51–53] und NdI_2 demonstriert,^[86b] die in situ aus ihren dreiwertigen Vorstufen hergestellt wurden.

5. Reduktionsreaktionen mit katalytischen Mengen an zweiwertigen Lanthanoiden

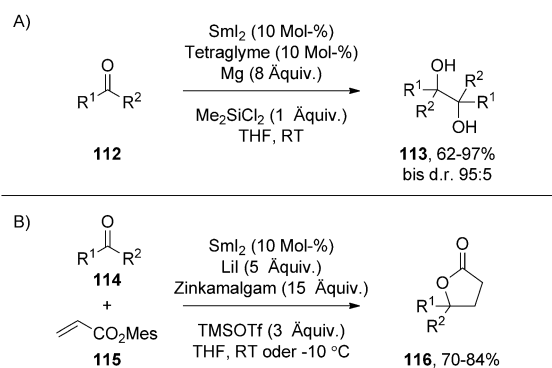
Der größte Nachteil der Verwendung zweiwertiger Lanthanoide in der organischen Synthese ist die Erfordernis stöchiometrischer Mengen der Lanthanoid(II)-Spezies. Trotz der zentralen Rolle von Lanthanoiden bei Elektronentransferprozessen^[7] entwickelten sich Reaktionen mit katalytischen Mengen an zweiwertigem Lanthanoid nur langsam.^[110]

Die wegweisenden Studien von Endo und Mitarbeitern verdeutlichten die Möglichkeit zur Verwendung von SmI_2 als Katalysator in Pinakolkupplungen (Schema 35).^[111] In diesem System wirkt Mg als stöchiometrisch eingesetztes Coreduktionsmittel, während TMSCl zur Regeneration von SmI_2Cl aus dem zunächst gebildeten Samarium(III)-pinakolat eingesetzt wird. Die mäßigen Ausbeuten und Diastereoselektivitäten bei Verwendung dieses Systems, besonders im Vergleich zu den Pinakolkupplungen mit stöchiometrischen Mengen an Samarium(II)-Reagentien,^[7] begrenzen dessen Nutzen in der Synthese.



Scheme 35. Wegweisende SmI_2 -katalysierte Pinakolkupplung von Ketonen und Aldehyden durch Endo und Mitarbeiter.^[111]

Nachfolgend wurden andere Systeme mit katalytischen Mengen an SmI_2 beschrieben (Schema 36). Ein Verfahren von Greeves und Mitarbeitern beruht auf einer stöchiometrischen



Scheme 36. Weitere SmI_2 -katalysierte reduktive Transformationen: A) diastereoselektive Pinakolkupplung durch Greeves und Mitarbeiter,^[112] B) Anellierung von Ketonen zu γ -Lactonen durch Corey und Zheng.^[113] Mes = Mesityl.

trischen Menge (in Bezug auf SmI_2) an Tetraglyme zur Verbesserung der Diastereoselektivität der SmI_2 -katalysierten Pinakolkupplung, die ursprünglich von Endo entwickelt worden war (Schema 36 A).^[112] Mit dem sterisch gehinderten Sm^{II} /Tetraglyme-Reduktionsmittel konnten beträchtliche Selektivitäten erreicht werden. Darüber hinaus verliefen intramolekulare Pinakolkupplungen mit katalytischen Mengen an SmI_2 in hohen Ausbeuten. Corey und Zheng beschrieben ein katalytisches SmI_2 -System für die Anellierung von Ketonen zu γ -Lactonen (Schema 36 B).^[113] Das Hauptmerkmal dieser Methode war die Verwendung von Zinkamalgame und TMSOTf als effizientere Coreduktionsmittel bzw. Capping-Reagentien. Zusätzlich wurde LiI zugefügt, um die Umwandlung von SmI_2OTf zu SmI_2 zu vereinfachen. In anderen Systemen erschwert die Metathese mit Chlorid- oder Alkoxidliganden den Katalysator-Turnover wegen der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit und der geringen Löslichkeit der SmX_3 -Spezies.

Systeme mit katalytischen Mengen an anderen zweiwertigen Lanthanoid(II)-Reduktionsmitteln wurden außerdem mit SmBr_2 /Mischmetall in Pinakolkupplungen,^[12] mit SmI_2 /Mischmetall in Barbier-Reaktionen,^[114] mit SmI_2 /Mg in Reformatsky-Reaktionen^[115] und mit SmI_2 in radikalischen Atomtransferadditionsreaktionen beschrieben.^[116] Darüber hinaus wurde bereits die Verwendung nichtklassischer Lanthanoid(II)-Reagentien, DyI_2 ^[84] und TmI_2 ,^[9c] in katalytischen Mengen dokumentiert. Insgesamt bieten diese Untersuchungen eine solide Grundlage für zukünftige Entwicklungen praktischer Synthesen mit katalytischen Mengen an Lanthanoid(II)-Reduktionsmitteln.^[117]

6. Zusammenfassung

Das Design neuer Reagentien und Strategien für selektive Transformationen ist von zentraler Bedeutung für die orga-

nische Synthese. Die einzigartigen Eigenschaften von SmI_2 wurden innerhalb der letzten 35 Jahre von Organikern erforscht. Im Laufe des letzten Jahrzehnts gelangen wichtige Fortschritte im Bereich der Synthese, beim mechanistischen Verständnis und bei der Anwendung von Lanthanoid(II)-Komplexen über SmI_2 hinaus. Diese neuartigen Elektronentransferreagentien sind stärker als SmI_2 , und dennoch werden die bemerkenswert hohe Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen sowie die mit dem Kaganschen Reagens mögliche Selektivität beibehalten; zudem haben sich diese Reagentien bereits als unverzichtbare Hilfsmittel in der organischen Synthese erwiesen. Besonders die unterschiedlichen Strukturmerkmale und Redox Eigenschaften der neuen Lanthanoidkomplexe ermöglichen deren Maßschneiderung für Transformationen, die mit anderen Reagentien nicht möglich sind, in einem oftmals komplexen molekularen Umfeld.

Wir wollen betonen, dass die in diesem Aufsatz beschriebenen Lanthanoidreagentien nur einen kleinen Teil der großen Familie kürzlich entworfener und strukturell charakterisierter Lanthanoidkomplexe ausmachen, und weitere Fortschritte bei ihrer Entwicklung und Anwendung sind zu erwarten. Die zukünftigen Fortschritte können redoxaktive Liganden,^[118] photoinduzierte Reduktionen,^[119] enantioselektive Varianten^[120] und theoretische Untersuchungen anhand rechnerischer Methoden umfassen.^[121] Insgesamt liefern die Innovationen auf dem Gebiet der reduktiven Chemie von Lanthanoiden neue Impulse für die Entwicklung von Elektronentransferprozessen, die mit hoher Effizienz und Selektivität ablaufen und von neuen, maßgeschneiderten Lanthanoidreduktionsmitteln vermittelt werden.

Wir danken dem EPSRC für die finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 8. Februar 2012,

veränderte Fassung am 3. April 2012

Online veröffentlicht am 15. August 2012

Übersetzt von Dr. Farina Schill, Göttingen

- [1] a) S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley, Chichester, **2006**; b) T. Imamoto, *Lanthanides in Organic Synthesis* Academic Press, London, **1994**; c) *Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis* (Hrsg.: S. Kobayashi), Springer, Berlin, **1999**; d) M. Nakamura, K. Ozaki, S. Hara, M. Tanaka, T. Oki, T. Akai, Y. Watanabe, *AIST Today* **2008**, 29, 1; e) *Luminescence: From Theory to Applications* (Hrsg.: C. R. Ronda), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; f) G. B. Haxel, J. B. Hedrick, G. J. Orris, *Rare Earth Metals—Critical Resources for High Technology*, US Geological Survey, Fact Sheet 087, **2002**; g) J. Jubak, *A rare opportunity in mining stocks*, <http://www.moneyshow.com>, 11/9/2009; h) J. S. Getsinger, *Resource World Magazine* **2009**, 8, 6.
- [2] a) H. B. Kagan, J. L. Namy, *Tetrahedron* **1986**, 42, 6573; b) G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 29; c) K. Mikami, M. Terada, H. Matsuzawa, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3554; d) M. Shibasaki, S. Matsunaga, N. Kumagai in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: H. Yamamoto), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 635; e) G. A. Molander, J. A. C. Romero, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2161; f) Z. Hou, Y. Luo, X. Li, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3114; g) M. Nishiura, Z. Hou, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 257; h) L. Perrin, F. Bonnet, T. Chenal, M. Visseaux, L. Maron, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 11376.
- [3] Ionenradius: a) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751; Elektronegativität: b) M. Husain, A. Batra, K. S. Srivastava, *Polyhedron* **1989**, 8, 1233; Lewis-Acidität: c) H. Tsuruta, K. Yamaguchi, T. Imamoto, *Chem. Commun.* **1999**, 1703; d) H. Tsuruta, K. Yamaguchi, T. Imamoto, *Tetrahedron* **2003**, 59, 10419; Oxophilie: e) E. Murad, D. L. Hilderbrand, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 4005; Redoxpotential: f) L. R. Morss, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 827; Vorkommen: g) K. H. Wedepohl, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, 59, 1217.
- [4] a) H. B. Kagan, M. Sasaki, J. Collin, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1725; b) H. B. Kagan, J. L. Namy, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 6 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, **1984**, S. 525; c) R. A. Flowers II, E. Prasad, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 36 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., J. C. Bünzli, V. K. Pecharsky), Elsevier, Amsterdam, **2006**, S. 393.
- [5] a) C. A. Matignon, E. Caze, *Ann. Chim. Phys.* **1906**, 8, 417; b) G. Jantsch, *Naturwissenschaften* **1930**, 18, 155; c) M. D. Taylor, *Chem. Rev.* **1962**, 62, 503; d) G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 93; umfassende Studie zur Präparation von SmI_2 -Lösungen: e) M. Szostak, M. Spain, D. J. Procter, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 3049.
- [6] a) J. L. Namy, P. Girard, H. B. Kagan, *Nouv. J. Chim.* **1977**, 1, 5; b) P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2693.
- [7] Übersichtsartikel: a) H. B. Kagan, *Tetrahedron* **2003**, 59, 10351; b) G. A. Molander, C. R. Harris, *Tetrahedron* **1998**, 54, 3321; c) A. Krief, A. M. Laval, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 745; d) P. G. Steel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2001**, 2727; e) D. J. Edmonds, D. Johnston, D. J. Procter, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3371; f) K. C. Nicolaou, S. P. Ellery, J. S. Chen, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7140; g) M. Szostak, D. J. Procter, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 7881; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7737; h) A. Dahlén, G. Hilmersson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3393; i) R. A. Flowers II, *Synlett* **2008**, 1427; j) C. Beemelmans, H. U. Reissig, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2199; k) H. Y. Harb, D. J. Procter, *Synlett* **2012**, 23, 6.
- [8] D. J. Procter, R. A. Flowers II, T. Skrydstrup, *Organic Synthesis using Samarium Diiodide: A Practical Guide*, RSC Publishing, Cambridge, **2009**.
- [9] a) W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3435; b) M. N. Bochkarov, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 835; c) F. Nief, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6589; d) K. Izod, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 769; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 743; e) G. Meyer, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5040; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4962; f) G. Meyer, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3182; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3116.
- [10] R. S. Miller, J. M. Sealy, M. Shabangi, M. L. Kuhlman, J. R. Fuchs, R. A. Flowers II, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7718.
- [11] A. Lebrun, J. L. Namy, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2311.
- [12] F. Hélion, M. I. Lannou, J. L. Namy, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 5507.
- [13] A. Dahlén, G. Hilmersson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3020.
- [14] J. R. Fuchs, M. L. Mitchell, M. Shabangi, R. A. Flowers II, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 8157.
- [15] Untersuchungen zu SmI_2/HMPA : a) K. A. Choquette, D. V. Sadasivam, R. A. Flowers II, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17396; b) D. V. Sadasivam, P. K. S. Antharjanam, E. Prasad, R. A. Flowers II, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7228; c) E. Prasad, R. A. Flowers II, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6895; es wurde gezeigt, dass vier oder sechs HMPA-Moleküle an SmI_2 koordinieren: d) R. J. Enemark, T. Hertz, T. Skrydstrup, K. Daasbjerg, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3747; e) Z. Hou, Y. Wakatsuki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1205; f) Z. Hou, Y.

- Zhang, Y. Wakatsuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 149; g) J. B. Shotwell, J. M. Sealy, R. A. Flowers II, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5251.
- [16] a) H. M. Peltier, J. P. McMahon, A. W. Patterson, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16018; b) P. Gilles, S. Py, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1042.
- [17] J. Y. Cha, J. T. S. Yeoman, S. E. Reisman, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14964.
- [18] a) M. D. Helm, M. D. Silva, D. Sucunza, T. J. K. Findley, D. J. Procter, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9315; b) M. D. Helm, D. Sucunza, M. Da Silva, M. Helliwell, D. J. Procter, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3224; c) M. D. Helm, M. Da Silva, D. Sucunza, M. Helliwell, D. J. Procter, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10816.
- [19] Y. Asano, S. Suzuki, T. Aoyama, K. Shimizu, M. Kajitani, Y. Yokoyama, *Synthesis* **2007**, 1309.
- [20] a) B. W. Knettle, R. A. Flowers II, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2321; Untersuchungen der elektrochemischen Eigenschaften von SmI_2/HMPA : b) M. Shabangi, R. A. Flowers II, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1137.
- [21] A. Zörb, R. Brückner, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4785.
- [22] a) G. E. Keck, C. A. Wager, T. Sell, T. T. Wager, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2172; b) P. R. Chopade, T. A. Davies, E. Prasad, R. A. Flowers II, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2685; c) T. A. Davis, P. R. Chopade, G. Hilmersson, R. A. Flowers II, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 119.
- [23] a) S. Matsukawa, Y. Hinakubo, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1221; b) siehe auch: S. Matsukawa, K. Ichikawa, Y. Ogura, *Synth. Commun.* **2010**, *40*, 1345.
- [24] J. T. Link, L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8166.
- [25] Übersicht zu Sm-Enolaten: I. M. Rudkin, L. C. Miller, D. Procter, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *34*, 19.
- [26] a) J. M. Ready, S. E. Reisman, M. Hirata, M. M. Weiss, K. Tamaki, T. V. Ovaska, J. L. Wood, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1270; b) S. E. Reisman, J. M. Ready, A. Hasuoka, C. J. Smith, J. L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1448; c) S. E. Reisman, J. M. Ready, M. M. Weiss, A. Hasuoka, M. Hirata, K. Tamaki, T. V. Ovaska, C. J. Smith, J. L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2087.
- [27] a) A. D. Hughes, N. S. Simpkins, *Synlett* **1998**, 967; b) A. D. Hughes, D. A. Price, N. S. Simpkins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1999**, 1295.
- [28] a) K. L. Turner, T. M. Baker, S. Islam, D. J. Procter, M. Stefaniak, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 329; b) L. A. McAllister, K. L. Turner, S. Brand, M. Stefaniak, D. J. Procter, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6497; c) siehe auch: F. McKerlie, D. J. Procter, G. Wynne, *Chem. Commun.* **2002**, 584; d) L. A. McAllister, S. Brand, R. de Gentile, D. J. Procter, *Chem. Commun.* **2003**, 2380; e) L. A. McAllister, R. McCormick, S. Brand, D. J. Procter, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 452; f) L. A. McAllister, R. A. McCormick, K. M. James, S. Brand, N. Willetts, D. J. Procter, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1032; g) K. M. James, N. Willetts, D. J. Procter, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1203.
- [29] F. Frebault, N. S. Simpkins, A. Fenwick, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4214.
- [30] F. Frebault, N. S. Simpkins, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6585.
- [31] M. Szostak, M. Spain, D. Parmar, D. J. Procter, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 330.
- [32] E. Prasad, R. A. Flowers II, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18093.
- [33] a) M. Amiel-Levy, S. Hoz, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8280; b) D. V. Sadasivam, J. A. Tepovich, Jr., D. J. Procter, R. A. Flowers II, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4140.
- [34] L. A. Duffy, H. Matsubara, D. J. Procter, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1136.
- [35] a) V. Malatesta, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 609; b) B. Giese, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 969; c) T. Cohen, M. Bhupathy, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 152; d) A. J. Buckmelter, A. I. Kim, S. D. Rychnovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9386.
- [36] a) G. Guazzelli, S. De Grazia, K. D. Collins, H. Matsubara, M. Spain, D. J. Procter, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7214; b) M. Szostak, M. Spain, D. J. Procter, *Nat. Protocols* **2012**, *7*, 970.
- [37] D. Parmar, L. A. Duffy, D. V. Sadasivam, H. Matsubara, P. A. Bradley, R. A. Flowers II, D. J. Procter, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15467.
- [38] D. Parmar, K. Price, M. Spain, H. Matsubara, P. A. Bradley, D. J. Procter, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2418.
- [39] a) B. Sautier, S. E. Lyons, M. R. Webb, D. J. Procter, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 146; reduktive Monocyclisierungen von Meldrumsäuren mithilfe von $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}$: b) K. D. Collins, J. M. Oliveira, G. Guazzelli, B. Sautier, S. De Grazia, H. Matsubara, M. Helliwell, D. J. Procter, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10240.
- [40] a) A. Dahlén, G. Hilmersson, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7197; b) A. Dahlén, G. Hilmersson, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1123; c) A. Dahlén, A. Petersson, G. Hilmersson, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 2423; d) M. Kim, B. W. Knettle, A. Dahlén, G. Hilmersson, R. A. Flowers II, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10397; e) A. Dahlén, G. Hilmersson, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2661; f) A. Dahlén, G. Hilmersson, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4870; g) A. Dahlén, G. Hilmersson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8340; h) T. Ankner, G. Hilmersson, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5707; i) T. Ankner, G. Hilmersson, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10856; j) T. Ankner, G. Hilmersson, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 503.
- [41] A. Dahlén, Å. Nilsson, G. Hilmersson, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1576.
- [42] J. Wettergren, T. Ankner, G. Hilmersson, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7596.
- [43] a) A. Dahlén, A. Sundgren, M. Lahmann, S. Oscarson, G. Hilmersson, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4085; Spaltung von Propargylethern: b) S. Manabe, A. Ueki, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 5159.
- [44] Reduktion von Carbonsäurederivaten mithilfe eines $\text{SmI}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Amin-Komplexes}$: a) M. Szostak, M. Spain, D. J. Procter, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10254; b) M. Szostak, M. Spain, D. J. Procter, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 840; c) M. Szostak, K. D. Collins, N. J. Fazakerley, M. Spain, D. J. Procter, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5820.
- [45] a) J. M. Concellón, P. L. Bernad, H. Rodríguez-Solla, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3897; b) J. M. Concellón, H. Rodríguez-Solla, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4266; c) J. M. Concellón, H. Rodríguez-Solla, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4493; d) J. M. Concellón, E. Bardales, R. Llavona, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1585; e) J. M. Concellón, M. Huerta, E. Bardales, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 10059.
- [46] a) S. G. Davies, H. Rodríguez-Solla, J. A. Tamayo, A. C. Garner, A. D. Smith, *Chem. Commun.* **2004**, 2502; b) S. G. Davies, H. Rodríguez-Solla, J. A. Tamayo, A. R. Cowley, C. Concellón, A. C. Garner, A. L. Parkes, A. D. Smith, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1435.
- [47] a) T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3725; b) W. J. Evans, G. W. Rabe, J. W. Ziller, *Organometallics* **1994**, *13*, 1641; c) Z. Hou, A. Fujita, Y. Zhang, T. Miyano, H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 754; d) W. J. Evans, J. C. Brady, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3340; e) R. K. Minhas, Y. Ma, J. I. Song, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1866; f) W. J. Evans, M. A. Johnston, R. D. Clark, R. Anwender, J. W. Ziller, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2483.
- [48] W. J. Evans, D. K. Drummond, H. Zhang, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 575.
- [49] a) E. Prasad, B. W. Knettle, R. A. Flowers II, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14663; Untersuchung des $[\text{Sm}(\text{hmds})_2](\text{hmpa})_n$ -Komplexes: b) E. Prasad, B. W. Knettle, R. A. Flowers II, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6891.

- [50] T. Ankner, M. Friedén-Saxin, N. Pemberton, T. Seifert, M. Grötl, K. Luthman, G. Hilmersson, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2210.
- [51] a) T. Hanamoto, Y. Sugimoto, A. Sugino, J. Inanaga, *Synlett* **1994**, 377; b) S. Fukuzawa, T. Tsuchimoto, T. Kanai, *Chem. Lett.* **1994**, 1981; c) S. Fukuzawa, K. Mutoh, T. Tsuchimoto, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5400; d) K. Mashima, T. Oshiki, K. Tani, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7114; e) J. Collin, N. Giuseppone, F. Machrouhi, J. L. Namy, F. Nief, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3161; weiteres Beispiel eines Sm^{III}-Alkoxids: f) Z. Hou, T. Miyano, H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4421.
- [52] a) J. A. Teprovich, Jr., P. K. S. Antharjanam, E. Prasad, E. N. Pesciotta, R. A. Flowers II, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5015; b) T. Maisano, K. E. Tempest, D. V. Sadasivam, R. A. Flowers II, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 1714.
- [53] S. Fukuzawa, Y. Yahara, A. Kamiyama, M. Hara, S. Kikuchi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5809.
- [54] J. L. Namy, P. Girard, H. B. Kagan, P. E. Caro, *Nouv. J. Chim.* **1981**, *5*, 479.
- [55] A. M. Bond, G. B. Deacon, R. H. Newnham, *Organometallics* **1986**, *5*, 2312.
- [56] a) J. L. Namy, J. Collin, J. Zhang, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 81; b) H. B. Kagan, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *140*, 3; c) J. Collin, C. Bied, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 629; d) C. Bied, J. Collin, H. B. Kagan, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3877.
- [57] W. J. Evans, J. W. Grate, H. W. Choi, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 941.
- [58] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2600.
- [59] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, *5*, 1285.
- [60] W. J. Evans, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 61.
- [61] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6877.
- [62] a) W. J. Evans, G. Zucchi, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10; Übersichtsartikel: b) W. J. Evans, D. S. Lee, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 375; c) S. Gambarotta, J. Scott, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5298.
- [63] W. J. Evans, *J. Alloys Compd.* **1993**, *192*, 205.
- [64] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7423.
- [65] W. J. Evans, B. L. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2119.
- [66] C. Ruspig, J. R. Moss, M. Schürmann, S. Harder, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2121.
- [67] D. Bojer, A. Venugopal, B. Neumann, H. G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2665; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2611.
- [68] a) K. Stöwe, S. Tratzky, H. P. Beck, A. Jungmann, R. Claessen, R. Zimmermann, G. Meng, P. Steiner, S. Hüfner, *J. Alloys Compd.* **1997**, *246*, 101; b) S. Mishra, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1996; c) G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2537; d) F. Nief, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 40 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., J. C. Bünzli, V. K. Pecharsky), Elsevier, **2010**, S. 241; e) siehe auch Lit. [5c,d].
- [69] a) W. J. Evans, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206–207*, 263; b) W. J. Evans, *J. Alloys Compd.* **2009**, *488*, 493.
- [70] a) M. N. Bochkarev, A. A. Fagin, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2990; b) M. N. Bochkarev, A. A. Fagin, *Russ. Chem. Bull.* **1999**, *48*, 1200; c) W. J. Evans, N. T. Allen, P. S. Workman, J. C. Meyer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3097.
- [71] Bochkarev zeigte, dass die Löslichkeit von [NdI₂(thf)₃]/[NdI₂(dme)₃] und [DyI₂(thf)₃]/[DyI₂(dme)₃] (hergestellt durch Auflösen von festem NdI₂/DyI₂ in den entsprechenden Lösungsmitteln und Eindampfen des Lösungsmittels) in THF/DME bei Raumtemperatur zwischen 0.02 und 0.04 mol L⁻¹ liegt. Solva-
- tisierte Komplexe von NdI₂ und DyI₂ weisen in THF/DMF bei Raumtemperatur eine annehmbare Stabilität auf, zersetzen sich allerdings langsam innerhalb von 2–3 h wegen der Spaltung der C–O-Bindungen in Etherlösungen. Erwartungsgemäß sind Lösungen von TmI₂ in THF/DME mehrere Tage stabil (siehe Lit. [70a]). Außerdem wurden Reaktionen nichtklassischer zweiwertiger Lanthanoide mit anderen Lösungsmitteln beschrieben: a) M. N. Bochkarev, G. V. Khoroshenkov, H. Schumann, S. Dechert, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2894; b) M. N. Bochkarev, G. V. Khoroshenkov, D. M. Kuzyaev, A. A. Fagin, M. E. Burin, G. K. Fukin, E. V. Baranov, A. A. Maleev, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3315; c) M. N. Bochkarev, A. A. Fagin, G. V. Khoroshenkov, *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *51*, 1909.
- [72] Preise von Strem: a) (Metallpulver mit einer Korngröße von 40 mesh) Nd \$ 235.00/25 g, Dy \$ 196.00/25 g, Tm \$ 395.00/5 g, Sm \$ 306.00/50 g, Yb \$ 264.00/10 g; b) (Barren) Nd \$ 240.00/100 g, Dy \$ 327.00/100 g, Sm \$ 228.00/100 g, Yb \$ 239.00/25 g, Eu \$ 476.00/5 g; c) (Oxide) Nd₂O₃ \$ 165.00/250 g, Dy₂O₃ \$ 147.00/100 g, Tm₂O₃ \$ 155.00/5 g, Sm₂O₃ \$ 294.00/500 g, Yb₂O₃ \$ 118.00/100 g, Eu₂O₃ \$ 360.00/25 g; d) siehe auch: S. B. Castor, J. B. Hedrick in *Industrial Minerals and Rocks* (Hrsg.: J. E. Kogel, N. C. Trivedi, J. M. Baker, S. T. Krukowski), Society for Mining, Metallurgy and Exploration, **2006**, S. 769.
- [73] Konzentration ausgewählter Lanthanoide in der kontinentalen Erdkruste [ppm]: La 30; Nd 27; Pr 6.7; Sm 5.3; Dy 3.8; Yb 2.0; Eu 1.3; Tm 0.3. Zum Vergleich: Cu 25; Co 24; B 11; Cs 3.4; Sn 2.3; Bi 0.09; Ag 0.07; In 0.05. Siehe Lit. [3g].
- [74] I. L. Fedushkin, M. N. Bochkarev, S. Dechert, H. Schumann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3558.
- [75] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. V. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. Broomhall-Dillard, W. J. Evans, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 133.
- [76] W. J. Evans, N. T. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2118.
- [77] W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7927.
- [78] J. J. Shie, P. S. Workman, W. J. Evans, J. M. Fang, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2703.
- [79] W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11749.
- [80] L. N. Mander in *Comprehensive Organic Synthesis Vol. 8* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 490.
- [81] W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 359.
- [82] X. Xiang, Q. Shen, J. Wang, Z. Zhu, W. Huang, X. Zhou, *Organometallics* **2008**, *27*, 1959.
- [83] a) T. H. Yan, C. C. Tsai, C. T. Chien, C. C. Cho, P. C. Huang, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4961; b) K. W. Lin, C. Y. Chen, W. F. Chen, T. H. Yan, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4759; c) K. W. Lin, C. H. Tsai, I. L. Hsieh, T. H. Yan, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1927.
- [84] Z. Zhu, C. Wang, X. Xiang, C. Pi, X. Zhou, *Chem. Commun.* **2006**, 2066.
- [85] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, S. Dechert, A. A. Fagin, H. Schumann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3268; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3176.
- [86] a) W. J. Evans, P. S. Workman, N. T. Allen, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2041; b) W. J. Evans, P. S. Workman, *Organometallics* **2005**, *24*, 1989.
- [87] A. A. Fagin, T. V. Balashova, D. M. Kusyaev, T. I. Kulikova, T. A. Glukhova, N. P. Makarenko, Y. A. Kurskii, W. J. Evans, M. N. Bochkarev, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1105.
- [88] Review über direkte Arylierungen: D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174.
- [89] S. C. Coote, S. Quenum, D. J. Procter, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5104.

- [90] Weitere Beispiele zur Verwendung nichtklassischer zweiwertiger Lanthanoide: a) W. J. Evans, R. N. R. Broomhall-Dillard, J. W. Ziller, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3361; b) M. A. Katkova, G. K. Fukin, A. A. Fagin, M. N. Bochkarev, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 218; c) D. Turcitu, F. Nief, L. Ricard, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4916; d) A. A. Fagin, M. N. Bochkarev, S. A. Kozimor, J. W. Ziller, W. J. Evans, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2848; e) T. V. Balashova, D. M. Kusyaev, T. I. Kulikova, O. N. Kuznetsova, F. T. Edelmann, S. Gießmann, S. Blaurock, M. N. Bochkarev, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 256; f) A. A. Fagin, S. V. Salmova, M. N. Bochkarev, *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 230.
- [91] P. L. Watson, T. H. Tulip, I. Williams, *Organometallics* **1990**, *9*, 1999.
- [92] A. Dahlén, E. Prasad, R. A. Flowers II, G. Hilmersson, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3279.
- [93] G. A. Molander, J. B. Etter, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1778.
- [94] a) J. D. Parrish, R. D. Little, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7767; b) R. Andreu, D. Pletcher, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1065; c) B. A. Frontana-Urbe, R. D. Little, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1383; d) R. Yee, J. Mallory, J. D. Parrish, G. L. Carroll, R. D. Little, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *593*, 69.
- [95] YbI₂: a) P. Saikia, D. D. Laskar, D. Prajapati, J. S. Sandhu, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7525; b) W. K. Su, B. B. Yang, *J. Indian Chem. Soc.* **2003**, *80*, 163; siehe auch Lit. [6], Lit. [92]; YbI₂/hv: c) T. Kondo, M. Akazome, Y. Watanabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 757; d) A. Ogawa, S. Ohya, Y. Sumino, N. Sonoda, T. Hirao, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 9017; YbI₂/Yb: e) A. Ogawa, T. Nanke, N. Takami, M. Sekiguchi, N. Kambe, N. Sonoda, *Appl. Organomet. Chem.* **1995**, *9*, 461; Yb(SPh)₂: f) Y. Taniguchi, K. Nagata, T. Kitamura, Y. Fujiwara, D. Deguchi, M. Maruo, Y. Makioka, K. Takaki, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3465.
- [96] a) Y. Taniguchi, T. Kuno, M. Kakahashi, K. Takaki, Y. Fujiwara, *J. Alloys Compd.* **1994**, *216*, L9; b) Y. Taniguchi, M. Nakahashi, T. Kuno, M. Tsuno, Y. Makioka, K. Takaki, Y. Fujiwara, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4111; c) Y. Taniguchi, T. Kuno, M. Nakahashi, K. Takaki, Y. Fujiwara, *Appl. Organomet. Chem.* **1995**, *9*, 491.
- [97] a) E. Vrachnou-Astra, D. Katakis, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3814; b) E. Vrachnou-Astra, D. Katakis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5357; c) J. Konstantatos, E. Vrachnou-Astra, N. Katsaros, D. Katakis, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 122.
- [98] CeI₂ ist als Festkörper bekannt: K. W. Krämer, H. U. Güdel, P. Fischer, L. Keller, *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, s595.
- [99] T. Imamoto, T. Kusumoto, Y. Hatanaka, M. Yokoyama, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1353.
- [100] B. E. Kahn, R. D. Rieke, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 733.
- [101] a) U. Groth, M. Jeske, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 574; b) siehe auch: U. Groth, M. Jeske, *Synlett* **2001**, 129.
- [102] Weitere Transformationen mit niedervalentem Cer: a) S. Takahashi, N. Mori, *Chem. Lett.* **1989**, 13; b) S. Fukuzawa, T. Fujinami, S. Sakai, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 179; c) T. Imamoto, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 747; d) T. Imamoto, T. Kusumoto, Y. Tawarayama, Y. Sugiura, T. Mita, Y. Hatanaka, M. Yokoyama, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3904; e) siehe auch Lit. [2b].
- [103] a) F. T. Edelmann in *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Vol. 4 (Hrsg.: D. M. P. Mingos, R. H. Crabtree), Elsevier, Oxford, **2007**, S. 1; b) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New-York, **1988**; c) *Synthesis of Organometallic Compounds: A Practical Guide* (Hrsg.: S. Komiya), Wiley, Chichester, **1997**; d) N. Kaltsoyannis, *The f Elements*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [104] F. Jaroschik, F. Nief, X. F. Le Goff, L. Ricard, *Organometallics* **2007**, *26*, 1123.
- [105] F. Jaroschik, A. Momin, F. Nief, X. F. Le Goff, G. B. Deacon, P. C. Junk, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1137; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1117.
- [106] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. Maron, A. V. Protchenko, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1488.
- [107] a) M. R. MacDonald, J. W. Ziller, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15914; b) siehe auch: M. Fang, D. S. Lee, J. W. Ziller, R. J. Doedens, J. E. Bates, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3784.
- [108] Außerdem wurden Komplexe mit zweiwertigem Metallzentrum von zwei weiteren Seltenerdelementen, Sc und Y, isoliert: a) G. K. B. Clentsmith, F. G. N. Cloke, J. C. Green, J. Hanks, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1068; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1038; b) siehe auch Lit. [107a].
- [109] W. J. Evans, D. S. Lee, D. B. Rego, J. M. Perotti, S. A. Kozimor, E. K. Moore, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14574.
- [110] Verwandte katalytische Einelektronenreduktionsmittel: a) T. Hirao, *Synlett* **1999**, 175; b) A. Gansäuer, H. Bluhm, M. Pierobon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12849; c) A. Fürstner, A. Hupperts, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4468; d) A. Fürstner, N. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2533.
- [111] R. Nomura, T. Matsuno, T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11666.
- [112] H. C. Aspinall, N. Greeves, C. Valla, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1919.
- [113] E. J. Corey, G. Z. Zheng, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2045.
- [114] a) F. Héllion, J. L. Namy, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2944; Übersichtsartikel: b) M. I. Lannou, F. Héllion, J. L. Namy, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10551.
- [115] a) F. Orsini, E. M. Luci, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1909; b) J. M. Concellón, H. Rodríguez-Solla, C. Concellón, A. Díaz-Pardo, R. Llavona, *Synlett* **2011**, 262.
- [116] X. Lu, S. Ma, J. Zhu, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5129.
- [117] Sm^{III} wurde in katalytischen Mengen als Prækatalysator für Sm^{III} oder als Lewis-Säure verwendet: a) D. A. Evans, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6447; b) J. L. Hsu, C. T. Chen, J. M. Fang, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1989; c) C. A. Fan, X. D. Hu, Y. Q. Tu, B. M. Wang, Z. L. Song, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4301; d) N. Giuseppone, Y. Courtaux, J. Collin, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7845L; e) N. Jaber, J. C. Fiaud, J. Collin, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 9157; f) J. Collin, N. Jaber, M. I. Lannou, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7405; g) R. Göttlich, M. Noack, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7771; h) S. C. George, S. S. Kim, S. T. Kadam, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 994; i) J. Collin, S. Bezzenine-Lafollée, R. Gil, N. Jaber, M. Martin, I. Reboule, *Synlett* **2009**, 2051.
- [118] I. L. Fedushkin, O. V. Maslova, M. Hummert, H. Schumann, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2901.
- [119] a) A. Ogawa, Y. Sumino, T. Nanke, S. Ohya, N. Sonoda, T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2745; b) Y. Sumino, N. Harato, Y. Tomisaka, A. Ogawa, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10499; c) E. Prasad, B. W. Knettle, R. A. Flowers II, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3105; d) J. M. Concellón, H. Rodríguez-Solla, C. Simal, M. Huerta, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5833; e) Y. Tomisaka, A. Nomoto, A. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 584; f) M. Amiel-Levy, S. Hoz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 805; g) A. Nomoto, Y. Kojo, G. Shiino, Y. Tomisaka, I. Mitani, M. Tatsumi, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6580.
- [120] a) M. Bandini, P. G. Cozzi, P. Melchiorre, A. Umani-Ronchi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3357; b) H. Guo, C. G. Dong, D. S. Kim, D. Urabe, J. Wang, J. T. Kim, X. Liu, T. Sasaki, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15387; c) X. Liu, J. A. Henderson, T. Sasaki, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16678; d) siehe auch Lit. [2c].
- [121] S. Labouille, F. Nief, L. Maron, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8295.