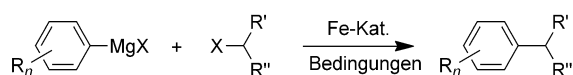


TMEDA in der Eisen-katalysierten Kumada-Kupplung: homoleptische at-Komplexe statt Diaminaddukte**

Robin B. Bedford,* Peter B. Brenner, Emma Carter, Paul M. Cogswell, Mairi F. Haddow, Jeremy N. Harvey, Damien M. Murphy, Joshua Nunn und Christopher H. Woodall

Abstract: Eisenchloride bilden mit Mesityl-Grignard-Reagentien und Tetramethylethyldiamin (TMEDA) unter katalyserelevanten Bedingungen nicht den entsprechenden Diaminkomplex, sondern den homoleptischen at-Komplex $[\text{Fe}(\text{mes})_3]^-$ (mes = Mesityl), der die katalytische Aktivität gewährleistet. Sowohl $[\text{Fe}(\text{mes})_3]^-$ als auch $[\text{Fe}(\text{Bn})_3]^-$ (Bn = Benzyl) reagieren mit repräsentativen Elektrophilen schneller als die entsprechenden neutralen $[\text{FeR}_2(\text{TMEDA})]$ -Komplexe. Mit Benzyl- oder kleineren Grignard-Reagentien werden zudem Fe^{I} -Spezies beobachtet. Die Festkörpermolekülstrukturen von $[\text{Fe}(\text{Bn})_3]^-$ und $[\text{Fe}(\text{Bn})_4]^-$ wurden bestimmt. $[\text{Fe}(\text{Bn})_4]^-$ ist der erste strukturell charakterisierte homoleptische Eisen(III)- σ -Organylkomplex.

Eisenkatalysierte Kupplungsreaktionen von Grignard-Reagentien („Grignards“) mit Alkylhalogeniden (Schema 1)^[1]

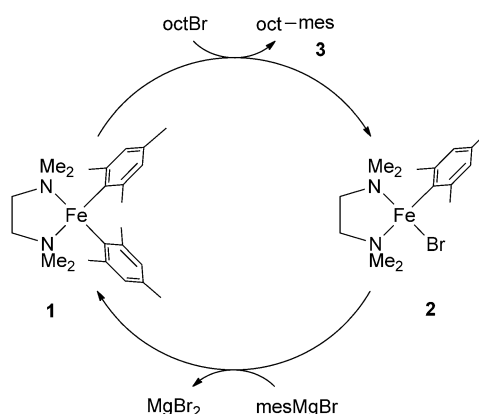


Schema 1. Eisenkatalysierte Kupplung von Aryl-Grignard-Reagentien mit Alkylhalogeniden.

werden unter einer Vielzahl unterschiedlicher Bedingungen durchgeführt, wobei sich die Gegenwart von chelatisierenden Diaminen wie z. B. TMEDA in vielerlei Hinsicht bewährt hat.^[2,3] Wir berichten hier über unsere ersten Studien zur Aufklärung der mechanistischen Rolle von TMEDA unter verschiedenen Bedingungen. Hierbei werden insbesondere die folgenden drei Fragen behandelt. 1) Welche Rolle spielt TMEDA in katalytischen Reaktionen mit Modellverbindungen, die sich von sterisch anspruchsvollen Grignard-Reagentien ableiten? 2) Inwiefern sind diese Modelle geeignet, um Reaktionen mit sterisch weniger anspruchsvollen Grignard-Reagentien zu beschreiben? 3) Können in Gegenwart von

TMEDA und Grignard-Reagentien auch niedrigere Oxidationsstufen als Fe^{II} angenommen werden?

Aufgrund der Reaktivität der isolierten Zwischenstufen **1** und **2** wurde der Katalysezyklus in Schema 2 als Modell für die durch Fe-TMEDA-Mischungen katalysierte Kupplung



Schema 2. Bislang vorgeschlagener Katalysezyklus.^[4]

von Aryl-Grignard-Reagentien mit Alkylhalogeniden vorgeschlagen.^[4] Die Bildung von **1** unter katalytischen Bedingungen wurde dabei von den ^1H -NMR-spektroskopischen Daten einer einzigen, den katalytischen Bedingungen allenfalls ähnlichen Reaktionsmischung gestützt. Diese wurde in Abwesenheit des Elektrophils und ohne einen Überschuss des Nukleophils durchgeführt.

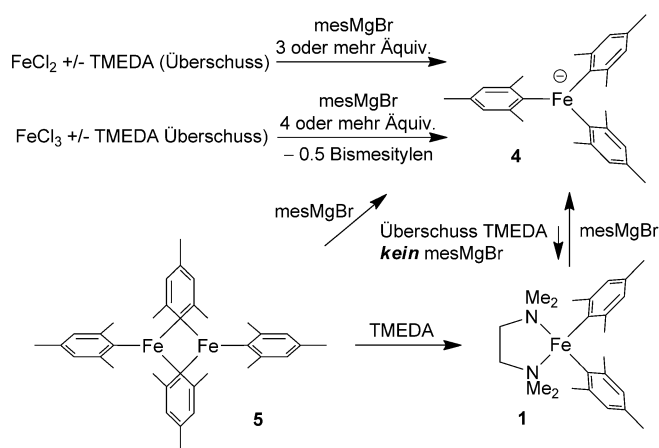
Verbindung **1** wird als vorherrschende paramagnetische eisenhaltige Spezies in einer Mischung von FeCl_3 , mesMgBr und TMEDA im Verhältnis 1:3:8 gebildet. Ein Äquivalent des Grignard-Reagens bedingt hier mutmaßlich die Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} (unter gleichzeitiger Bildung von Bismesitylen), wonach noch exakt zwei Äquivalente zur Bildung von Komplex **1** verfügbar sind. Unter katalytischen Bedingungen jedoch ist die Stoffmenge an Grignard-Reagens im Vergleich zu der von Eisen viel höher. Wir fanden heraus, dass bei der Reaktion von FeCl_3 , Grignard-Reagens und TMEDA im Verhältnis 1:3:8 in THF neben Komplex **1** auch mindestens zwei weitere paramagnetische Spezies gebildet werden.^[5] Die vorrangig gebildete Verbindung ist der at-Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{mes})_3]^-$ (**4**), von dem bereits berichtet wurde.^[6,7] Durch Zugabe von Grignard-Reagens steigt der relative Anteil von **4**, bis bei vier weiteren Äquivalenten **4** die einzige mittels ^1H -NMR-Spektroskopie detektierbare Verbindung darstellt.

[*] Prof. Dr. R. B. Bedford, Dr. P. B. Brenner, P. M. Cogswell, Dr. M. F. Haddow, Prof. Dr. J. N. Harvey, J. Nunn, Dr. C. H. Woodall
School of Chemistry, University of Bristol
Cantock's Close, Bristol, BS8 1TS (Großbritannien)
E-Mail: r.bedford@bristol.ac.uk

Dr. E. Carter, Prof. Dr. D. M. Murphy
School of Chemistry, Cardiff University, Main Building
Park Place, Cardiff CF10 3TB (Großbritannien)

[**] Wir danken dem EPSRC und Pfizer für Förderung über das Bristol Chemical Synthesis Doctoral Training Centre (P.M.C.) und für Stipendien (J.N., P.B.B., E.C.). TMEDA = Tetramethylethyldiamin.

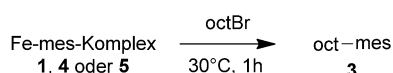
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201308395> zu finden.



Schema 3.

Schema 3 illustriert, dass **4** ebenfalls durch Reaktion von mesMgBr mit **1** oder $[\text{Fe}(\text{mes})]_2(\mu\text{-mes})_2$ (**5**) und mit FeCl₂ oder FeCl₃ sowohl in Gegenwart als auch Abwesenheit von TMEDA hergestellt werden kann. Das ¹H-NMR-Spektrum einer 1:1-Mischung von **4** und TMEDA zeigt in Abwesenheit von mesMgBr ausschließlich Signale von **4**, weitere Zugabe von TMEDA führt zur Bildung geringer Mengen von **1**, bis sich schließlich bei 10 Äquivalenten ein Verhältnis zwischen **4** und **1** von etwa 1:1.3 einstellt.^[5]

Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie kann **4** ebenfalls als einzige paramagnetische Verbindung in einer repräsentativen, katalytischen Kreuzkupplungsreaktionsmischung detektiert werden.^[8] Dieser Befund schließt natürlich die Gegenwart von **1** in einer Konzentration unterhalb der NMR-Nachweisgrenze nicht aus: Reagierte **1** viel rascher mit dem Elektrophil als **4**, so könnte es ungeachtet seiner geringen Konzentration trotzdem für den katalytischen Umsatz verantwortlich sein. Die in Schema 4 wiedergegebenen Daten



25% aus **1** (75% octBr; < 1% Octan; < 1% Octen; Reaktion bleibt gelb)
50% aus **4** (0% octBr; 1% Octan; 49% Octen; Reaktion wird schwarz)
24% aus **5** (48% octBr; 1% Octan; 21% Octen; Reaktion wird schwarz)

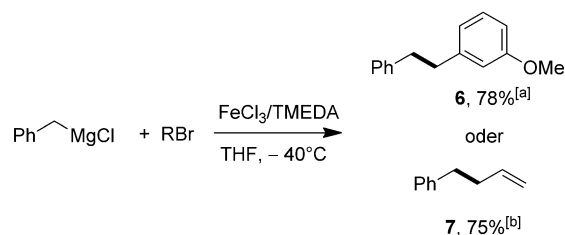
Schema 4.

und Reaktionsprofile (Abbildung S5 und S6 in den Hintergrundinformationen)^[9] belegen allerdings, dass Komplex **4** entscheidend schneller mit Bromoctan reagiert als Verbindung **1**. Des Weiteren zeigt die Reaktion von **1** eine ausgeprägte Induktionsperiode von mindestens fünf Minuten, was belegt, dass **1** nicht Teil des Katalysezyklus sein kann.

Zusammengenommen belegen die oben dargelegten Daten sowohl, dass TMEDA nicht an die unter katalytischen Bedingungen beobachteten Komplexe koordiniert, als auch dass es mit nur geringer Wahrscheinlichkeit eine Rolle im primären Katalysezyklus spielt. Anstelle von **1** sollte **4** im dargestellten Katalysezyklus (Schema 2) berücksichtigt werden.^[10,11]

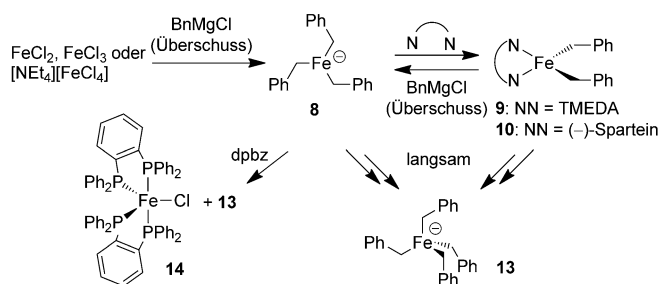
Welche Rolle spielt dann aber TMEDA?^[12] Wir stellten fest, dass die Ausbeute an gekuppeltem Produkt in einer repräsentativen katalytischen Reaktion nicht durch die Gegenwart oder Abwesenheit von TMEDA beeinflusst wird.^[13] In letzterem Fall kann jedoch weniger Edukt wiedergewonnen werden, und es bilden sich mehr Octen und Octan, was vermuten lässt, dass TMEDA eine unterdrückende Rolle für konkurrierende, unselektive Reaktionspfade einnimmt.^[14] Es erscheint somit plausibel, dass TMEDA außerhalb des Katalysezyklus gebildete Intermediate abfängt, welche andernfalls zur Population unselektiver Reaktionspfade führen würden.

Sterisch anspruchsvolle Liganden in Organometallkomplexen erweisen sich häufig als robust gegen deren reduktive Eliminierung. Demzufolge besteht die Möglichkeit, dass das Verhalten von Mesitylisenverbindungen dasjenige anderer Arylisenkomplexe nicht richtig widerspiegelt. Tatsächlich werden unter Verwendung 2,6-Dimethyl-substituierter Aryl-Grignards selbst nach mehreren Stunden Reaktionsdauer entweder schlechte Ausbeuten erhalten,^[4] oder es kann überhaupt keine Reaktion beobachtet werden.^[3a,15] Aus diesem Grund haben wir auch die Reaktivität sterisch weniger anspruchsvoller Grignards untersucht, darunter auch BnMgCl. Wie in Schema 5 gezeigt, unterläuft diese Verbindung in Anwesenheit von FeCl₃ und TMEDA ebenfalls eine Kreuzkupplungsreaktion, wenngleich einhergehend mit etwas Homokupplung.



Schema 5. Eisenkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen von Benzyl-Grignard-Reagentien. Die Ausbeuten wurden ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt. [a] Es wurden 35% 1,2-Diphenylethan und 14% 1,2-Di-(3-methoxyphenyl)ethan erhalten. R = 3-Methoxybenzyl. [b] Es wurden 8% 1,2-Diphenylethan und Hexadien in Spuren erhalten. R = Allyl.

Die Reaktion von FeCl₂ mit 4 Äquivalenten BnMgCl liefert den neuen, bei Raumtemperatur stabilen 12-Elektronen-at-Komplex $[\text{FeBn}_3]^-$ (**8**). Dieser kann ebenfalls ausgehend von FeCl₃ oder $[\text{NEt}_4][\text{FeCl}_4]$ mit vier oder mehr Äquivalenten BnMgCl hergestellt werden (Schema 6).^[16] Während TMEDA die Mesitylgruppe in **4** nicht unter Bildung von **1** ersetzen kann, erhält man durch die Reaktion von **8** mit einem Überschuss von TMEDA den Komplex $[\text{FeBn}_2(\text{TMEDA})]$ (**9**),^[17] und durch Reaktion mit (–)-Sparteine entsteht **10** (Schema 6).^[18] In beiden Fällen kehrt sich die Reaktion durch Zugabe eines Überschusses an BnMgCl um. Sowohl die stöchiometrische Reaktion von **8** mit einem Überschuss von 3-Methoxybenzylbromid als auch die katalytische Reaktion ergeben bei –40°C **6** sowie Homokupp-



Scheme 6.

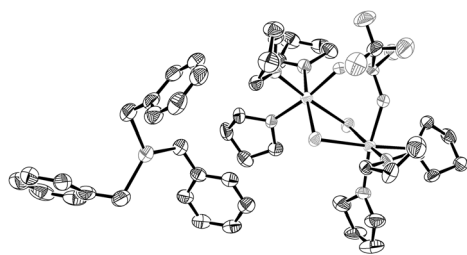


Abbildung 1. Molekülstruktur von $[(\text{THF})_3\text{Mg}]_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OTf})[\text{FeBn}_3]$, $[(\text{THF})_3\text{Mg}]_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-OTf})[\text{B}]$. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

lungsprodukte.^[9] Demgegenüber reagiert der TMEDA-Komplex **9** unter identischen Bedingungen nicht, was zeigt, dass dieser nicht Teil des Katalysezyklus ist.

Die Festkörpermolekülstruktur von **8** mit einem gemischten Magnesium-Halogenid/Triflat-Gegenion ist in Abbildung 1 dargestellt.^[19] Strukturell charakterisierte, einkernige, homoleptische Eisen(II)- σ -Organoylkomplexe sind rar und tragen, anders als im Falle von **8**, sterisch eher anspruchsvolle Liganden, wie z.B. $[\text{FeMes}^*_2]$ ($\text{Mes}^* = \text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-}t\text{Bu}_3$) und $[\text{Fe}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\}]$,^[20,21] oder es handelt sich um at-Komplexe mit stabilisierenden Li \cdots C-Wechselwirkungen, wie z.B. $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{Li}(\text{Dioxan})][\text{FePh}_4]$ (**11**), $[\text{Li}_3(\text{Me})(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{FeMe}_4]$ (**12**) und $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{Fe}(1\text{-Naphthyl})_4]$.^[22,23]

Mit C-Fe-C-Winkeln von 116.1(3) bis 124.3(2)° ist das Eisenzentrum von **8** annähernd trigonal planar koordiniert. Die Fe-C-Bindungslängen betragen 2.088(5) bis 2.115(6) Å und sind somit länger als die in $[\text{FeMes}^*_2]$ und $[\text{Fe}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_2\}]$, jedoch denen des anionischen Komplexes **11** ähnlich.

Bei der Kristallisation von Komplex **8** wurden reproduzierbar Kristalle einer zweiten Verbindung, dem homoleptischen 13e-Eisen(III)-tetrabenzyl-at-Komplex **13** mit einem $[\text{MgCl}(\text{THF})_5]^+$ -Gegenion (**13a**, Abbildung 2) erhalten. Nach unserem Kenntnisstand ist der annähernd quadratisch planare Komplex $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Fe}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]$ der einzige Eisen(III)- σ -Organoylkomplex, über den bislang berichtet wurde.^[24] In **13a** ist das Eisenzentrum dagegen mit C-Fe-C-Winkeln im Bereich von 106.05(7)–112.54(7)° tetraedrisch koordiniert. Die Fe-C-Bindungslängen reichen von 2.081(2) bis 2.101(2) Å und sind somit, trotz der unterschiedlichen Oxidationsstufe des Eisenzentrums, denen der terminalen Fe-CH₃-Bindungen im tetraedrischen Fe^{II}-Komplex **12** ähnlich (2.095(4) Å),

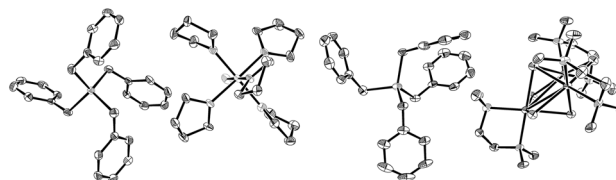


Abbildung 2. Molekülstrukturen von **13**; links mit $[\text{MgCl}(\text{THF})_5]^+$ - (**13a**) und rechts mit $[\text{Mg}_3\text{Cl}_5(\text{TMEDA})_3]^+$ -Gegenion (**13b**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome sowie ein Molekül Toluol (**13b**) sind nicht dargestellt.

jedoch signifikant kürzer als diejenigen, welche zusätzlich C \cdots Li-Wechselwirkungen aufweisen (im Durchschnitt 2.185(4) Å).^[22] Eine weitere Molekülstruktur von **13** wurde nach Reaktion von **8** mit TMEDA erhalten (**13b**, Abbildung 2). In diesem Fall zeigt die Charakterisierung des Gegenions $[\text{Mg}_3\text{Cl}_5(\text{TMEDA})_3]^+$ deutlich, dass TMEDA bevorzugt an Magnesiumionen und *nicht* an das Fe^{III}-Zentrum koordiniert. Während also TMEDA (reversibel) an Fe^{II}-Benzyl-Intermediate koordinieren kann, scheint es, zumindest in Gegenwart von Magnesiumsalzen, nicht an Fe^{III} zu koordinieren.

Aus der wahrscheinlich durch Disproportionierung der Fe^{II}-Vorstufe **8** erfolgenden Bildung der Fe^{III}-Spezies **13** lässt sich schließen, dass gleichfalls Eisenspezies in niedrigeren Oxidationsstufen als II gebildet werden. Obwohl wir diese reduzierten Verbindungen nicht direkt beobachten konnten, zeigt die mittels EPR-Spektroskopie beobachtete Reaktion von **8** mit dem chelatisierenden Diphosphan Bis(diphenylphosphino)benzol (dpbz)^[9] die Bildung des Fe^I-Komplexes **14** an.^[25] Kristalle, die aus dieser Reaktionsmischung isoliert wurden, erwiesen sich durch Einkristallröntgenstrukturanalyse als **13a**.

Schließlich richteten wir unser Interesse auf Fe-TMEDA-katalysierte Kupplungsreaktionen kleinerer Aryl-Grignard-Reagentien. Während Kupplungsreaktionen mit Mesityl-Grignards über die gesamte Reaktionsdauer gelbe, homogene Lösungen liefern, ist die optische Erscheinung von Reaktionsmischungen mit sterisch weniger anspruchsvollen Aryl-Grignard-Verbindungen sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. So erhält man im Falle der zügigen Zugabe des Grignards schwarze Suspensionen katalytisch aktiver, nullwertiger Eisennanopartikel,^[15] die langsame, tropfenweise Zugabe ergibt dagegen typischerweise kurzlebige rote Intermediate in ansonsten gelben Lösungen.^[26] Die einfache Reduktion unter Bildung von Fe⁰-Nanopartikeln^[27,28] steht hierbei im Gegensatz zu der augenfälligen Stabilität der oben beschriebenen Fe^{II}-Mesitylkomplexe, was deren Unvermögen zur reduktiven Eliminierung widerspiegelt.^[29]

Wir brachten 4-TolylMgBr in Anwesenheit von TMEDA mit FeCl₃ in THF bei –30 °C zur Reaktion, um die bei tropfenweiser Zugabe von Grignard-Reagens beobachteten Intermediate in katalytischen Reaktionen^[30] zu untersuchen. Diese Reaktionsmischungen ergaben rote Lösungen, deren eisenhaltige Spezies sich oberhalb von –20 °C zersetzten. Die detaillierte Zusammensetzung der Lösung ist bislang schwer zu erfassen,^[31] allerdings zeigten EPR-Spektren solcher Reaktionsmischungen (mit und ohne TMEDA) die Gegenwart

von $S = 1/2$ -Spezies an, was mit der Bildung eines Fe^I -Komplexes vereinbar ist.^[5] Darüber hinaus lieferte die Zugabe von dpbz den Fe^I -Phosphankomplex $[Fe(4-Tolyl)(dpbz)_2]$, über den wir bereits berichtet haben.^[25]

Wir haben gezeigt, dass Reaktionen sterisch anspruchsvoller Aryl-Grignard-Verbindungen mit Eisenchloriden und TMEDA unter katalyserelevanten Bedingungen bevorzugt homoleptische Organyleisen-at-Komplexe bilden und keine Eisenaminkomplexe. Während TMEDA eine Reaktion mit $[Fe(Bn)_3]^-$ eingeht, reagiert es nicht mit Tetrabenzyl- Fe^{III} -at-Verbindungen, sondern koordiniert in diesem Fall bevorzugt an das magnesiumzentrierte Gegenion. Sowohl $[Fe(mes)_3]^-$ als auch $[Fe(Bn)_3]^-$ reagieren mit Elektrophilen schneller als entsprechende neutrale $[FeR_2(TMEDA)]$ -Komplexe.

Angesichts der in dieser Studie beobachteten Organyleisenkomplexe erscheinen katalytische Reaktionspfade mit Fe^{II} als niedrigster Oxidationsstufe mit sterisch anspruchsvollen Arylgruppen (wie z. B. Mesityl) aufgrund deren Unfähigkeit zur reduktiven Eliminierung als wahrscheinlich. Dagegen weisen sowohl die Bildung nullwertiger Nanopartikel mit kleineren Grignard-Reagentien als auch die Beobachtung von Fe^I -Spezies sowohl mit Benzyl- als auch mit Toly-Grignard-Reagentien stark auf die Mitwirkung katalyserelevanter Verbindungen in niedrigeren Oxidationsstufen als Fe^{II} hin – vorausgesetzt, es werden sterisch weniger anspruchsvolle Grignard-Reagentien als Mesityl eingesetzt.^[32]

Eingegangen am 25. September 2013,
veränderte Fassung am 31. Oktober 2013
Online veröffentlicht am 21. Januar 2014

Stichwörter: Eisen · Grignard-Reagentien · Katalyse · Kreuzkupplungen

- [1] Übersichtsartikel: a) C. Bolm, J. Legros, J. Le Pailh, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6217; b) A. Fürstner, R. Martin, *Chem. Lett.* **2004**, 33, 624; c) B. D. Sherry, A. Fürstner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1500; d) W. M. Czaplik, M. Mayer, J. Cvangroš, A. J. von Wangelin, *ChemSusChem* **2009**, 2, 396.
- [2] Stöchiometrische Zugabe von TMEDA: M. Nakamura, K. Matsuo, S. Ito, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3686.
- [3] Katalytische Verwendung von TMEDA: a) R. B. Bedford, D. W. Bruce, R. M. Frost, M. Hird, *Chem. Commun.* **2005**, 4161; b) G. Cahiez, V. Habiak, C. Duplais, A. Moyeux, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4442; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4364.
- [4] D. Noda, Y. Sunada, T. Hatakeyama, M. Nakamura, H. Nagashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6078.
- [5] Siehe Spektren in den Hintergrundinformationen.
- [6] a) V. W. Seidel, K.-J. Lattermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 488, 69; b) M. Irwin, R. K. Jenkins, M. S. Denning, T. Krämer, F. Grandjean, G. J. Long, R. Herchel, J. E. McGrady, J. M. Goicoechea, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6160.
- [7] Das Spektrum ist dem einer nach Lit. [6a] hergestellten authentischen Probe von **4** ähnlich.
- [8] Kreuzkupplung von OctBr und mesMgBr katalysiert durch $FeCl_3/TMEDA$ wie in Lit. [4] beschrieben. 1H -NMR-Spektrum nach 70 min bei Raumtemperatur (ca. 10% Umsetzung zu **3**).
- [9] Siehe Hintergrundinformationen.
- [10] Die 1H -NMR-Spektren der Reaktion von **4** mit 0.8 Äquivalenten octBr zeigen die Signale eines Rückstands von **4** sowie Signale bei $\delta = 131$, 106 und 30 ppm, die vorläufig dem Komplex $[FeBr(mes)_2]^-$ zugewiesen werden, da diese den Signalen ähnlich sind, welche von einer Mischung von **5** und $[NBU_4]Br$ erhalten werden. Wir schlagen deshalb vor, dass die Komplexe **1** und **2** in dem stark vereinfachten, in Schema 2 dargestellten Zyklus durch **4** bzw. $[FeBr(mes)_2]^-$ ersetzt werden sollten.
- [11] Siehe eine Übersicht über frühe Vorschläge für die Funktion homoleptischer Fe^{II} -at-Komplexe in C-C-Bindungsknüpfungen: T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 386.
- [12] TMEDA koordiniert auch $ArMgX$, wodurch gleichwohl dessen Nukleophilie als auch die Transmetallierungsgeschwindigkeit gesteigert wird. Siehe: O. Vechorkin, V. Proust, X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9756.
- [13] Die Kreuzkupplung von OctBr mit mesMgBr katalysiert durch $FeCl_3/TMEDA$ analog der Beschreibung in Lit. [4] ergibt **3** in einer Ausbeute von 35%. Die entsprechende Reaktion in Abwesenheit von TMEDA ergibt 36% Ausbeute von **3**. Aus der ersten Reaktionsmischung konnten 64% des eingesetzten Bromoctans neben <1% Octan und <1% Octen zurückgewonnen werden, aus letzterer Mischung waren es 57%, 2% bzw. 5%.
- [14] Dieser Sachverhalt spiegelt sich sowohl in der geringeren Selektivität von **4** und **5** in den in Schema 4 dargestellten Reaktionen als auch in der unterschiedlichen Erscheinung der Reaktionsmischungen wider. Verallgemeinernd lässt sich festhalten, dass weniger selektiv verlaufende Reaktionen schwarze Suspensionen von reduziertem Eisen liefern. Wie in Abbildung S6 dargestellt, verläuft die Reaktion von octBr mit **4** ganz zu Beginn hochgradig selektiv unter der Bildung von **3**, jedoch nimmt die Selektivität im Reaktionsverlauf zügig ab. Dies bedeutet, dass die aus **4** gebildeten Eisenspezies Ursache der konkurrierenden Nebenreaktionen sind.
- [15] R. B. Bedford, M. Betham, D. W. Bruce, S. A. Davis, R. M. Frost, M. Hird, *Chem. Commun.* **2006**, 1398.
- [16] Das 1H -NMR-Spektrum von **8** zeigt Signale bei $\delta = 945.4$, 31.4, –49.5 und –76.5 ppm. In Spektren verschiedener Proben wurde zudem ein nicht zugeordnetes Signal geringer Intensität bei 65.5 ppm detektiert. Der experimentell bestimmte μ_{eff} -Wert (5.7 BM) ist im Einklang mit High-Spin- Fe^{II} .
- [17] a) D. H. Hill, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1650; b) D. H. Hill, M. A. Panes, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2889.
- [18] S. C. Bart, E. J. Hawrelak, A. K. Schmisser, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2004**, 23, 237.
- [19] Das Gegenion wurde durch Metathese mit Trimethylsilyltriflat gebildet, was eine zweifelsfreie Röntgenstrukturanalyse ermöglichte. Die Details der Molekülstruktur von $[(THF)_3Mg]_2(\mu-Cl)_3[FeBn_3]$ geringer Auflösung befinden sich in den Hintergrundinformationen.
- [20] H. Müller, W. Seidel, H. Görls, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 325.
- [21] A. M. LaPointe, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 345, 359.
- [22] A. Fürstner, R. Martin, H. Krause, G. Seidel, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8773.
- [23] T. A. Bazhenova, R. M. Lobovskaya, R. P. Shibaeva, A. K. Shilova, M. Gruselle, G. Leny, E. Deschamps, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 244, 375.
- [24] P. J. Alonso, A. B. Arauzo, J. Forniciés, M. Angeles García-Monforte, A. Martín, J. I. Martínez, B. Menjón, C. Rillo, J. J. Sáiz-Garitaonandia, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6859; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6707.
- [25] C. J. Adams, R. B. Bedford, E. Carter, N. J. Gower, M. F. Haddow, J. N. Harvey, M. Huwe, M. A. Cartes, S. M. Mansell, C. Mendoza, D. M. Murphy, E. C. Neeve, J. Nunn, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 10333.
- [26] Siehe die Hintergrundinformationen für einen Videoclip.
- [27] Die Bildung eines Fe^0 -Komplexes unter katalyserelevanten Bedingungen wurde basierend auf einer irrigen Molekülstrukturanalyse vorgeschlagen (siehe Lit. [22]). Die dabei zugrundelie-

gende Struktur sollte allerdings besser als Fe^{II} -Dihydrid modelliert werden. Fehlerhafte Strukturbestimmung: T. A. Bazhenova, R. M. Lobkovskaya, R. P. Shibaeva, A. E. Shilov, A. K. Shilova, M. Gruselle, G. Leny, B. Tchoubar, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 244, 265; korrigierte Molekülstruktur: J. M. Jefferis, G. S. Girolami, *Organometallics* **1998**, 17, 3630.

- [28] Basierend auf sowohl stöchiometrischen als auch katalytischen Reaktionen von $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2[\text{Fe}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_4]$ wurde ein $\text{Fe}^{-\text{II}}/\text{Fe}^0$ -Reaktionspfad vorgeschlagen, da diese Reaktionen viel schneller verlaufen als jene von Modellkomplexen in den Oxidationsstufen 0, I oder II (siehe Lit. [22]). Die Modellkomplexe enthalten allerdings allesamt entweder einen Cp- (Cp = Cyclopentadienyl) oder einen Cp*-Liganden (Cp* = Penta-methylcyclopentadienyl), weshalb eine einfachere Erklärung sein könnte, dass diese Liganden – und nicht die Oxidationsstufe der Präkatalysatoren – die beobachtete Reaktionsverlangsamung verursachen. Der $\text{Fe}^{-\text{II}}/\text{Fe}^0$ -Hypothese folgend müsste demnach der getestete Fe^0 -Modellkomplex $[\text{Li}(\text{TMEDA})][\text{CpFe}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ genauso effektiv wie der $\text{Fe}^{-\text{II}}$ -Komplex sein, wenn der Cp-Ligand nicht die Produktivität verringern würde, tatsächlich weist dieser aber die geringste katalytische Aktivität auf.
- [29] Die Nanopartikel könnten ganz einfach als „Ruhezustandsreservoirs“ für aktive homogene Spezies in höheren Oxidationsstufen dienen. In der Tat reagieren sie rasch bei schneller Zugabe zu einem großen Überschuss an Elektrophil (siehe Videoclip in den Hintergrundinformationen), was nahelegt, dass zumindest ein Teil, wenn nicht sogar der gesamte Katalysezyklus in Lösung verläuft.
- [30] Eine frühere Studie legte ihren Schwerpunkt auf die Isolierung von Modellkomplexen, welche durch Reaktion von ArLi-Reagentien anstatt von ArMgX bei ähnlichen Bedingungen erhalten wurden (siehe Lit. [22]). Es kann allerdings nicht angenommen werden, dass die selben Spezies gebildet werden. Tatsächlich verlaufen die Fe-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen unter Verwendung von Li-Reagentien deutlich ineffizienter. Die bei Raumtemperatur durch FeCl_2 (5 Mol-%) und TMEDA (10 Mol-%) katalysierte Reaktion von CyBr ergibt z.B. mit PhMgBr 76% CyPh, mit PhLi erhält man dagegen nur 38%. Siehe auch das Beispiel in Lit. [22].
- [31] $\text{FeCl}_2 + 3$ oder 5 Äquivalente von 4-TolylMgCl (THF, -30°C) liefern eine rote Lösung, welche paramagnetisch verschobene ^1H -NMR-Signale bei 292.3, 117.9 und 99.2 ppm aufweist. Die Stöchiometrie stimmt dabei mit einem at-Komplex der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{4-tol})_3]^-$ überein, in Analogie zu **4**. Wiederholung der Reaktion mit 1–10 Äquivalenten TMEDA liefert gleichfalls an Intensität zunehmende Signale einer zweiten Spezies (221.7, 95.3 und 89.4 ppm), welche eventuell der Bildung von $[\text{Fe}(\text{4-tol})_4]^{2-}$, einem Analogon von $[\text{Fe}(\text{Ph})_4]^{2-}$ (Lit. [22]), oder $[\text{FeCl}(\text{4-tol})_3]^-$ zuzuweisen sind. Signale, die auf die Koordination von TMEDA an ein paramagnetisches Eisenzentrum hinweisen, konnten nicht detektiert werden. Dennoch können wir nicht ausschließen, dass TMEDA an ein NMR-inaktives Fe-Zentrum koordiniert.
- [32] Aktuelle Beispiele der mutmaßlichen Beteiligung von Fe^{I} in Kreuzkupplungen mit Aryl-Grignard-Reagentien: a) A. Hedström, E. Lindstedt, P.-O. Norrby, *J. Organometal. Chem.* **2013**, 748, 51; b) A. Hedström, U. Bollmann, J. Bravidor, P.-O. Norrby, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 11991; c) J. Kleimark, A. Hedström, P.-F. Larsson, C. Johansson, P.-O. Norrby, *ChemCatChem* **2009**, 1, 152.