

- [6] a) M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 617–620 (ein Beispiel); b) Verwendung anderer elektronenreicher Phosphane in Pd^0 -katalysierten Aminierungen von Arylchloriden: N. P. Reddy, M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4807–4810; B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7369–7370; D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9722–9723.
- [7] a) F. Little, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3586–3587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3387–3388; b) Verwendung anderer elektronenreicher Phosphane in Pd^0 -katalysierten Suzuki-Reaktionen von Arylchloriden: F. Firooznia, C. Gude, K. Chan, Y. Satoh, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3985–3988; D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9722–9723.
- [8] M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1473–1478.
- [9] Heck-Reaktionen: a) A. F. Little, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 10–11. b) K. H. Shaughnessy, P. Kim, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2123–2132; c) Verwendung anderer elektronenreicher Phosphane in Pd^0 -katalysierten Heck-Reaktionen von Arylchloriden: Y. Ben-David, M. Portnoy, M. Gozin, D. Milstein, *Organometallics* **1992**, 11, 1995–1996; M. Portnoy, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1993**, 12, 4734–4735.
- [10] *Chemistry of Tin* (Hrsg.: P. J. Smith), Blackie, New York, 1998.
- [11] a) Tetrabutylammoniumdifluorotriphenylstannat wurde z. B. als wirksames Phenyllierungsmittel in Stille-Reaktionen von Aryl triflaten beschrieben: A. G. Martinez, J. O. Barcina, A. de F. Cerezo, L. R. Subramanian, *Synlett* **1994**, 1047–1048; b) E. Fouquet, M. Pereyre, A. L. Rodriguez, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5242–5243; E. Fouquet, A. L. Rodriguez, *Synlett* **1998**, 1323–1324.
- [12] Beispiele für eine erhöhte Reaktivität bei Stille-Reaktionen durch intramolekulare Koordination eines Nucleophils an ein Organozinnreagens: a) E. Vedejs, A. R. Haight, W. O. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6556–6558; b) J. M. Brown, M. Pearson, J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1440–1441; c) V. Farina, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 73–78; d) E. Fouquet, M. Pereyre, A. L. Rodriguez, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5242–5243.
- [13] a) Elektronenarme Arylchloride mit Organosiliciumverbindungen: K.-i. Gouda, E. Hagiwara, Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7232–7233; b) Arylhalogenide (-bromide, -iodide) mit Organosiliciumverbindungen: T. Hiyama in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), WILEY-VCH, New York, 1998, Kap. 10; c) Arylbromide und -triflate mit Organoborverbindungen: S. W. Wright, D. L. Hageman, L. D. McClure, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6095–6097.
- [14] K. Fugami, S.-y. Ohnuma, M. Kameyama, T. Saotome, M. Kosugi, *Synlett* **1999**, 63–64.
- [15] Stille-Kreuzkupplungen von Arylbromiden und -iodiden in Gegenwart von Hydroxid: A. I. Roshchin, N. A. Bumagin, I. P. Beletskaya, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 125–128.
- [16] Hiyama-Kreuzkupplungen in Gegenwart von Hydroxid: E. Hagiwara, K.-i. Gouda, Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 439–442. Siehe auch: C. Mateo, C. Fernandez-Rivas, D. J. Cardenas, A. M. Echavarren, *Organometallics* **1998**, 17, 3661–3669.
- [17] Die Umsetzung mit NaOH als Base verlief nicht ganz so glatt wie die Reaktion mit CsF.
- [18] Allgemeine Vorschrift: Unter Argon oder N_2 werden eine Lösung des Arylchlorids (1.0 mmol; in 0.5–0.6 mL Dioxan) und eine Lösung von $PtBu_3$ (0.060 mmol; in 0.4–0.5 mL Dioxan) nacheinander in ein Schlenk-Rohr mit $[Pd_2(dba)_3]$ (0.015 mmol) und CsF (2.2 mmol) überführt. Danach wird das Organostannan (1.05 mmol) mit einer Spritze zugegeben, das Schlenk-Rohr verschlossen und im 80–100 °C heißen Ölbad 12–48 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Et_2O verdünnt und durch Silicagel filtriert. Nach gründlichem Waschen des Filtermaterials mit Et_2O , Vereinigen die Etherphasen und Einengen im Vakuum wird das Produkt durch Flash-Chromatographie gereinigt.
- [19] Anmerkungen: a) Diese Kreuzkupplungen scheinen nicht sehr luft- oder feuchtigkeitsempfindlich zu sein. Die Umsetzungen können beispielsweise in analysenreinem Dioxan durchgeführt werden, durch das Argon geleitet wurde. b) Ohne $[Pd_2(dba)_3]$ oder $PtBu_3$ fand keine Reaktion statt (<2% Umsatz). c) Die Reaktionen verlaufen auch mit nur 1.1 Äquiv. CsF und nur 3.6% $PtBu_3$ vollständig, aber langsamer als unter den in Lit. [18] beschriebenen Bedingungen. d) Die Reaktion verläuft mit PCy_3 langsamer als mit $PtBu_3$, mit dem elektronenreichen und sterisch gehinderten Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphan findet keine Reaktion statt. e) Kreuzkupplungen in THF verlaufen ähnlich effizient wie in Dioxan; Reaktionen in Toluol sind etwas langsamer. f) $[Pd(OAc)_2]$ ist als Katalysatorvorstufe weniger geeignet als $[Pd_2(dba)_3]$. g) Bei diesen Stille-Kupplungen können auch geringere Katalysatormengen eingesetzt werden; die Ausbeuten sind dann etwas niedriger. So liefert die Kreuzkupplung von 4-n-Butylchlorobenzol mit Tributyl(vinyl)zinn in Gegenwart von 0.25% $[Pd_2(dba)_3]$ und 1.0% $PtBu_3$ das Produkt 4-n-Butylstyrol in 67% Ausbeute.
- [20] *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), WILEY-VCH, New York, 1998.
- [21] Bei den Stille-Kreuzkupplungen der anderen in Tabelle 3 aufgeführten Organostannanen findet kein nennenswerter Butyltransfer statt (<2%).
- [22] Zu einer allgemeinen Diskussion über das Problem der Abtrennung der Reaktionsprodukte von den zinnorganischen Rückständen siehe: D. Crich, S. Sun, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7200–7201.
- [23] M. Hoshino, P. Degenkolb, D. P. Curran, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8341–8349; D. P. Curran, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1230–1255; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1174–1196.
- [24] a) Die Zugabe eines Fluorids (z. B. KF) nach Beendigung einer Reaktion ist eine verbreitete Methode, um Organozinnhalogenid-Verunreinigungen zu entfernen: D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3636–3638; J. E. Liebner, J. Jacobus, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 449–450. b) Stille und Scott berichteten, daß bei der Zugabe von CsF zu Kreuzkupplungen von Vinyltriflaten mit Organozinnverbindungen ca. 80% des Zinns entfernt werden: W. J. Scott, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3033–3040. c) Unter unseren Bedingungen könnten wir nach Beendigung der Reaktion kein Bu_3SnCl nachweisen.

Ein hochaktiver Katalysator für Aminierung und Suzuki-Kupplung von Arylchloriden bei Raumtemperatur**

John P. Wolfe und Stephen L. Buchwald*

Palladium-katalysierte Aminierungen^[1] und Suzuki-Kupplungen^[2] haben in vielen Bereichen der Organischen Synthese breite Anwendung gefunden. Der Hauptgrund hierfür ist, daß diese Reaktionen die Knüpfung von $C(sp^2)-C(sp^2)$ -Bindungen

[*] Prof. Dr. S. L. Buchwald, Dr. J. P. Wolfe
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Fax: (+1) 617-253-3297
E-mail: sbuchwal@mit.edu

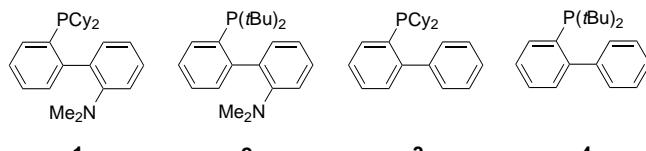
[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 58160 und GM 34917) und vom National Cancer Institute (Training grant Nr. CI T32CA09112) gefördert. Außerdem danken wir den Firmen Pfizer, Merck und Novartis für zusätzliche finanzielle Unterstützung. J.P.W. dankt der Organic Division der American Chemical Society für ein von der Firma Schering-Plough gestiftetes Stipendium. Weiterhin danken wir Dr. Ken Kamikawa für die Durchführung erster Experimente zur katalytischen Aminierung von Arylchloriden bei Raumtemperatur, Dr. Bryant Yang für die Durchführung der Experimente Nr. 1 und 2 in Tabelle 2 sowie Dr. Robert Singer für die Durchführung von Experiment Nr. 3 in Tabelle 2.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

sowie von (Aryl-C)-N-Bindungen ermöglichen, die mit klassischen Methoden nicht einfach zu erreichen wären. Die meisten der bisher für diese Art von Kupplungen entwickelten Verfahren verwenden dabei Katalysatorsysteme, die auf Triarylphosphan-Liganden basieren.^[1, 2] Diese Liganden, die in großer Vielfalt kommerziell erhältlich sind, erfordern allerdings eine Reaktionsführung bei erhöhter Temperatur (normalerweise 50–100 °C) und weisen im allgemeinen bei Umsetzungen von Arylchloriden keine Reaktivität auf.^[3–5]

Kürzlich berichteten wir, daß 2-Dicyclohexylphosphanyl-2'-dimethylaminobiphenyl **1** (Cy = Cyclohexyl) ein ausgezeichneter Ligand für Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen von Arylchloriden ist.^[6] Während ein entsprechendes Katalysatorsystem aus Pd und dem Liganden **1** Suzuki-Kupplungen von elektronenreichen und elektronenarmen Arylchloriden effizient bei Raumtemperatur katalysiert,^[7] waren analoge Versuche, mit diesem Liganden katalytische Aminierungen von Arylchloriden ebenfalls bei Raumtemperatur durchzuführen, weitgehend erfolglos. Nur das sehr reaktive 4-Chlorbenzonitril konnte unter diesen Bedingungen erfolgreich gekuppelt werden.

Weiterführende Studien ergaben, daß das sterisch anspruchsvollere Phosphan **2** bei der Palladium-katalysierten Knüpfung von C–O-Bindungen wesentlich effektiver ist als **1**. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die Fähigkeit von **2**, die Geschwindigkeit der reduktiven Eliminierung in diesem Prozeß zu beschleunigen.^[5g, 8] Darüber hinausgehende Experimente, die klären sollten, wie wichtig die Dimethylamino-Gruppe für einen effizienten Katalyseprozeß ist, zeigten, daß für einige Substratkombinationen der Desamino-Ligand **4** genauso wirkungsvoll ist wie **2**. Dieser Befund veranlaßte uns, die Verwendung von **4** auch für Aminierungen zu untersuchen.^[9]



Anhand der Ergebnisse in Tabelle 1 sieht man deutlich, daß die Aminierung von verschiedenen Arylchloriden durch Gemische von Palladiumacetat und dem Liganden **4** bei Raumtemperatur katalysiert wird, wobei auch elektronenreiche und/oder *ortho*-substituierte Arylchloride erfolgreich gekuppelt werden können. Unter den so gefundenen Bedingungen gelang die Kupplung sekundärer Amine mit

Tabelle 1. Katalytische Aminierung von Arylchloriden bei Raumtemperatur.^[a]

Nr.	Halogenid	Amin	Produkt	Mol-% Pd	t [h]	Ausb. [%]
1				1.0 0.005	19 19	98 95 ^[b]
2				1.0 0.05/ 3	20 26	94 89 ^[b]
3				2.0	18	81
4				1.0	21	98
5				2.0	18	99
6				2.0	20	90
7				1.0	15	86
8				1.0	14	99
9				1.0	16	97

[a] Reaktionsbedingungen: 1.0 Äquiv. Arylchlorid, 1.2 Äquiv. Amin, 1.4 Äquiv. NaOtBu, 1–2 Mol-% Pd(OAc)₂, 2–4 Mol-% **4**, Toluol (1 mL pro mmol Halogenid), Raumtemperatur (RT). Reaktionszeiten wurden nicht minimiert. Angegeben sind die Ausbeuten an isoliertem Produkt (Mittelwert aus zwei oder mehr Experimenten) mit einer durch ¹H-NMR-Spektroskopie und GC-Analyse (bekannte Verbindungen) oder Elementaranalyse (neue Verbindungen) bestimmten Reinheit von mehr als 95 %. [b] Die Reaktion wurde bei 100 °C mit Pd₂(dba)₃ anstelle von Pd(OAc)₂ durchgeführt. – Bn = Benzyl; dba = *trans,trans*-Dibenzylidenaceton.

diversen Arylchloriden problemlos, während primäre Amine effizient nur an *ortho*-substituierte Arylchloride gekuppelt werden konnten. Bei fehlender *ortho*-Substitution des Arylchlorids wurde unter den hier verwendeten Bedingungen kein vollständiger Umsatz erreicht.^[10] Substrate, die basenlabile funktionelle Gruppen tragen, konnten ebenfalls nicht erfolgreich gekuppelt werden, da NaOtBu unter sonst gleichen Bedingungen nicht durch schwächere Basen (z. B. K₃PO₄) ersetzt werden kann.^[10] Darüber hinaus war bei Verwendung der Liganden **3** und **4** in wenigen Fällen eine erfolgreiche Aminierung von Arylchloriden in Gegenwart sehr kleiner Katalysatorkonzentrationen (0.05 Mol-%) bei 100 °C möglich (Tabelle 1, Nr. 1, 2). Diese in Gegenwart sehr kleiner Mengen Katalysator durchführbare Kupplung ist allerdings bisher nicht generell anwendbar.^[10]

Weiterhin zeigte sich, daß auch Suzuki-Kupplungen von Arylchloriden mit Katalysatorsystemen auf der Basis von Ligand **4** bei Raumtemperatur durchführbar sind. Die Umsetzungen finden in Gegenwart von 1.0–1.5 Mol-% Pd und stöchiometrischen Mengen KF unter so milden Bedingungen statt, daß viele funktionelle Gruppen toleriert werden und die gewünschten Produkte in exzellenten Ausbeuten gebildet werden (Tabelle 2).^[11]

Werden die Suzuki-Kupplungen unter Verwendung von Katalysatoren auf Basis der Liganden **3** und **4** bei 100 °C

Tabelle 2. Suzuki-Kupplung von Arylchloriden bei Raumtemperatur.^[a]

Nr.	Halogenid	Boronsäure	Produkt	Mol-% Pd	t [h]	Ausb. [%]
1				1	24	95
2				1.5	21	92
3				1	24	96
4				1	20	91
5				1	2	91

[a] Reaktionsbedingungen: 1.0 Äquiv. Arylchlorid, 1.5 Äquiv. Boronsäure, 3.0 Äquiv. KF, Pd(OAc)₂ (kat.), **4** (kat.; 2 Liganden pro Pd), THF (1 mL pro mmol Halogenid), RT. Reaktionszeiten wurden nicht minimiert.

durchgeführt, so können äußerst geringe Katalysatorkonzentrationen verwendet werden. Gewöhnlich sind hierbei die erreichbaren Umsatzzahlen bei Verwendung des Liganden **3** höher als bei Verwendung von **4** (Tabelle 3).^[12] Die Kupplung von 4-Bromacetophenon mit Phenylboronsäure (Nr. 3) konnte beispielsweise mit 10⁻⁶ Mol-% Pd durchgeführt werden (Umsatzzahl = 10⁸).^[13] Allerdings erreichte der Umsatz dieser Reaktion bei einem Kontrollexperiment ohne Phosphanligand unter Verwendung von 10⁻³ Mol-% Pd(OAc)₂ ebenfalls 100%, was zur Annahme führt, daß diese Substratkombination außerordentlich leicht zu kuppln ist.^[14] Darüber hinaus wurden Arylchloride in Gegenwart von 0.02–0.05 Mol-% Pd erfolgreich gekuppelt. Derart kleine Katalysatorkonzentra-

tionen sind bisher noch nie für Suzuki-Kupplungen von Arylchloriden beschrieben worden.^[13a]

Obwohl die Gründe für die hohe Aktivität der Katalysatorsysteme, die auf den Liganden **3** und **4** basieren, zur Zeit noch nicht detailliert verstanden werden, nehmen wir an, daß folgende Struktureigenschaften der Liganden für ihr außergewöhnliches Verhalten von Bedeutung sind. Der elektronenreiche Phosphanteil erleichtert die oxidative Addition von Arylchloriden^[15] und verhindert durch eine starke Bindung an das Metallzentrum ein Ausfallen des Katalysators. Darüber hinaus fördert der große Raumbedarf der Liganden die reduktive Eliminierung der Reaktionsprodukte. Untersuchungen an Modellen legen außer-

dem nahe, daß der *o*-Phenylsubstituent der Liganden räumlich so angeordnet ist, daß eine Wechselwirkung zwischen dem π -System des Phenylrings und Orbitalen des Metallzentrums stattfinden kann.^[16] Diese Anordnung könnte dafür sorgen, daß sich der Substrat-Arylrest vorzugsweise senkrecht zur N-Pd-Bindung anordnet, was der stereoelektronisch günstigsten räumlichen Anordnung für die folgende reduktive Eliminierung entspricht.^[17] Diese Kombination von Effekten führt dazu, daß der Schritt der oxidativen Addition beschleunigt wird, ohne daß die Schritte der Transmetallierung und der reduktiven Eliminierung inhibiert werden.

Wir haben für die Palladium-katalysierte Aminierung sowie die Suzuki-Kupplung von Arylchloriden ein neues, hochaktives Katalysatorsystem auf Basis des Liganden **4** entwickelt, mit dem beide Reaktionen bei Raumtemperatur und mit sehr geringen Katalysatormengen durchgeführt werden können. Während **4** generell für Umsetzungen bei Raumtemperatur am effektivsten ist, liefert der leicht veränderte Ligand **3** häufig bessere Ergebnisse bei Suzuki-Kupplungen sterisch gehinderter Substrate und bei Umsetzungen mit sehr kleinen Mengen an Katalysator.^[12] Die für die beschriebenen Reaktionen äußerst milden Reaktionsbedingungen geben einen weiteren Hinweis darauf, daß die oxidative Addition von Arylchloriden an Pd⁰-Komplexe bei tiefen Temperaturen möglich ist, wenn die verwendeten Liganden passende sterische und elektronische Eigenschaften aufweisen.

Tabelle 3. Suzuki-Kupplung von Arylhalogeniden bei kleinen Katalysatorkonzentrationen.^[a]

Nr.	Halogenid	Boronsäure	Produkt	Mol-% Pd	Ligand	t [h]	Ausb. [%]
1				2 × 10 ⁻²	4	26	92
				5 × 10 ⁻³		16	93
2				5 × 10 ⁻³	3	20	96
3				1 × 10 ⁻³	4	19	96 ^[e]
				1 × 10 ⁻³		19	100 ^[b]
				1 × 10 ⁻⁶		24	91 ^[c]
4				1 × 10 ⁻¹	4	25	95
				5 × 10 ⁻²		25	94 ^[d]
5				2 × 10 ⁻²	4	23	92

[a] Reaktionsbedingungen: 1.0 Äquiv. Arylchlorid, 1.5 Äquiv. Boronsäure, 2.0 Äquiv. K₃PO₄, Pd(OAc)₂ (kat.), Ligand (kat.; 2 Liganden pro Pd), Toluol (3 mL pro mmol Halogenid), 100°C. Reaktionszeiten wurden nicht minimiert. Falls nicht anders angegeben erreichten alle Reaktionen 100% Umsatz. [b] Ausbeute durch GC-Analyse bestimmt. [c] Ein Experiment von zwei durchgeföhrten erreichte 99% Umsatz. [d] Der Umsatz betrug 99%. [e] Pd₂(dba)₃ statt Pd(OAc)₂ verwendet.

Eingegangen am 7. Mai 1999 [Z13382]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.*
1999, 38, 2413–2416

Stichwörter: Aminierungen • Biaryle • Katalysatoren • Ligandeneffekte • Palladium

- [1] a) J. P. Wolfe, S. Wagaw, J.-F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805–818; b) J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154–2177; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2046–2067; c) B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125–146.
- [2] A. Suzuki in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, Kap. 2.
- [3] V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047–1062.
- [4] a) Es wurde gezeigt, daß sich der Herrmann/Beller-Palladacyclus-Katalysator bei 135 °C für die Knüpfung einiger C-C- sowie C-N-Bindungen ausgehend von Arylchloriden eignet: T. H. Riermeier, A. Zapf, M. Beller, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 301–309, zit. Lit. b) Herrmann führte erfolgreich Suzuki-Kupplungen an 4-Chloracetophenon in Gegenwart von Palladiumkomplexen durch, die chelatisierende, heterocyclische Carbenliganden enthalten: W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93–96.
- [5] c) Trudell und Nolan et al. berichten über erfolgreiche Suzuki-Kupplungen von Arylchloriden unter Verwendung sterisch anspruchsvoller, heterocyclischer Carbenliganden: C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804–3805.
- [6] Kürzlich durchgeführte Arbeiten führen zur Verwendung von sterisch anspruchsvollen, elektronenreichen Phosphanen als Liganden für Palladium-katalysierte Aminierungen, Diaryletherbildungen und Suzuki-Kupplungen von Arylchloriden. Diese Katalysatorsysteme erfordern allerdings eine Reaktionsführung bei erhöhter Temperatur. Außerdem sind sie für die Suzuki-Kupplung von elektronenreichen Arylchloriden häufig ineffektiv. Für Aminierungen siehe Lit. [6] sowie: a) M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 617–620; b) T. Yamamoto, M. Nishiyama, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2367–2370; c) N. P. Reddy, M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4807–4810; d) B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7369–7370; e) X. H. Bei, A. S. Guram, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1237–1240. Für Diaryletherbildungen siehe: f) G. Mann, C. Incarvito, A. L. Rheingold, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3224–3225; g) A. Aranyos, D. W. Old, A. Kiyomori, J. P. Wolfe, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4369–4378. Für Suzuki-Kupplungen siehe Lit. [6] sowie: h) W. Shen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5575–5578; i) N. A. Bumagin, V. V. Bykov, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14437–14450; j) M. B. Mitchell, P. J. Wallbank, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2273–2276; k) F. Firooznia, C. Gude, K. Chan, Y. Satoh, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3985–3988; l) B. Cornils, *Org. Proc. Res. Dev.* **1998**, *2*, 121–127. m) Fu und Littke berichteten kürzlich über die Suzuki-Kupplung von elektronenreichen Arylchloriden unter Verwendung von Palladiumkomplexen mit $P(tBu)_3$ als unterstützendem Liganden: A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3586–3587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3387–3388; n) X. Bei, T. Crevier, A. S. Guram, B. Jandeleit, T. S. Powers, H. W. Turner, T. Uno, W. H. Weinberg, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3855–3858.
- [7] D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722–9723.
- [8] Die wenigen, früher publizierten Methoden für bei Raumtemperatur durchführbare Suzuki-Kupplungen erfordern oft die Verwendung toxischer Additive und versagen bei der Anwendung auf Arylchloride: J. C. Anderson, H. Namli, C. A. Roberts, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15123–15134, zit. Lit.
- [9] Sterisch anspruchsvolle Liganden beschleunigen auch andere Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen: a) V. Farina in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 12, 2. Aufl., Pergamon, Oxford, **1995**, S. 161–240; b) J. F. Hartwig, S. Richards, D. Baranano, F. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3626–3633.
- [10] Die Liganden **3** und **4** sind luftstabile, kristalline Feststoffe, die in einer Stufe synthetisiert werden können. Seit kurzer Zeit sind sie bei Strem Chemical Co. kommerziell erhältlich.
- [11] Während die Anwendungsbreite der Aminierung von Arylchloriden sowie die Aktivität der Katalysatoren bei Raumtemperatur relativ eingeschränkt sind, kann bei erhöhter Temperatur (80–100 °C) unter Verwendung von 0.5–1.0 Mol-% Pd eine wesentlich breitere Substratpalette erfolgreich gekuppelt werden. Reaktionen mit funktionalisierten Substraten können in Gegenwart von K_3PO_4 an Stelle von $NaOtBu$ bei 80–100 °C durchgeführt werden. Diese Ergebnisse werden an anderer Stelle beschrieben werden.
- [12] Die Möglichkeiten und Grenzen einer breiten Anwendung von **3** und **4** bei Suzuki-Kupplungen werden in einer separaten Publikation diskutiert werden.
- [13] Falls nicht anders angegeben beträgt der Umsatz jeweils 100%.
- [14] Beller und Herrmann et al. sowie Bedford et al. berichteten über Katalysatoren, die für diese Reaktion Umsatzzahlen von 7.4×10^4 bzw. 1×10^6 erreichen: a) M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Grossmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1992–1993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1848–1849; b) D. A. Albinson, R. B. Bedford, S. E. Lawrence, P. N. Scully, *Chem. Commun.* **1998**, 2095–2096.
- [15] Suzuki-Kupplungen von anderen Substraten, die unter diesen Bedingungen, jedoch ohne Phosphanliganden durchgeführt wurden, lieferten kein oder nur wenig Produkt.
- [16] a) G. O. Spessard, G. L. Meissner, *Organometallic Chemistry*, Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, **1996**, S. 171–175; b) M. Portnoy, D. Milstein, *Organometallics* **1993**, *12*, 1665–1673.
- [17] Metall-π-Wechselwirkungen wurden auch in anderen Palladiumkomplexen gefunden: a) H. Ossor, M. Pfeffer, J. T. B. H. Jastrzebski, C. H. Stam, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1169–1171; b) L. R. Falvello, J. Fornies, R. Navarro, V. Sicilia, M. Tomas, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 952–954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 891–893; c) C.-S. Li, C.-H. Cheng, F.-L. Liao, S.-L. Wang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 710–711; d) S. Kannan, A. J. James, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 215–216.
- [18] Für die reduktive Eliminierung von Biarylen aus Pt^{II} -Komplexen wurde postuliert, daß im Übergangszustand beide Aryreste senkrecht zur Koordinationsebene stehen: P. S. Brateman, R. J. Cross, G. B. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1892–1897.

Hochaktive Rutheniumkatalysatoren für die Olefinmetathese: die Synergie N-heterocyclischer Carbene und koordinativ labiler Liganden**

Thomas Weskamp, Florian J. Kohl,
Wolfgang Hieringer, Dieter Gleich und
Wolfgang A. Herrmann*

N-Heterocyclische Carbene (NHCs) sind in der Homogenkatalyse als Ergänzung und Alternative zu den weitverbreiteten Phosphanen etabliert.^[1, 2] Auf dem Gebiet der Olefin-Metathese^[3] ist es gelungen, mit Ruthenium-Alkyldien-Verbindungen **2**,^[4] die NHCs als Liganden tragen, vergleichbare

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dipl.-Chem. T. Weskamp, Dipl.-Chem. F. J. Kohl, Dipl.-Chem. W. Hieringer, Dipl.-Chem. D. Gleich
Anorganisch-chemisches Institut
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Fax: (+49) 89-289-13473
Email: lit@arthur.anorg.chemie.tu-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für T.W.), der Bayerischen Forschungsförderung (Bayerischer Forschungsverbund Katalyse, FORKAT), dem Leibniz-Rechenzentrum München, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Aventis R&T sowie der Degussa AG ($RuCl_3$ -Spenden) gefördert. Wir bedanken uns bei Ania Jarnicka und Juliana Marcussi Alves für ihre Mitarbeit.