

Kupfer-Carben-Komplexe

Kupfer-Carben-Komplexe: hochentwickelte Katalysatoren, neue Erkenntnisse

Wolfgang Kirmse*

Stichwörter:

Asymmetrische Katalyse · Carbenoide · Cyclopropanierungen · Diastereoselektivität · Übergangsmetallkomplexe

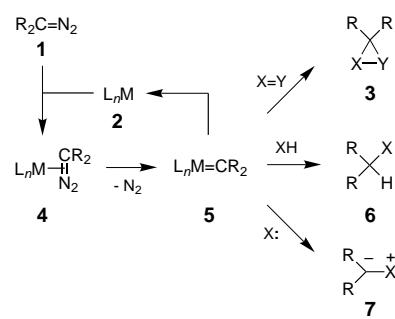
Die Steuerung der Selektivität reaktiver Zwischenstufen ist ein wichtiges Ziel in der organischen Chemie. Photochemisch oder thermisch aus Diazoverbindungen erzeugte Carbene lassen sich nicht von außen beeinflussen und bilden Produktgemische. Dagegen führt die katalytische Zersetzung von Diazoverbindungen zu selektiven Carbenoiden, die häufig in der Synthese verwendet werden – bei geringer Kenntnis ihrer Eigenschaften. Andererseits sind zahlreiche Carben-Metall-Komplexe bekannt, denen die carbenoide Reaktivität fehlt. Das Zusammenwirken von Experiment und Theorie liefert Informationen über die labilen Zwischenstufen der katalytischen Zersetzung von Diazoverbindungen. Im Mittelpunkt dieses Kurzaufsatzen stehen Kupfer-Komplexe, doch werden auch andere Metalle berücksichtigt.

1. Einführung

Carbene sind wertvolle Reaktionspartner in der organischen Synthese. Bei C–H-Einschreibungen, Cyclopropanierungen und ähnlichen Reaktionen werden zwei Bindungen zum Carben-Kohlenstoffatom gebildet – solche Umwandlungen lassen sich anders nur schwer erreichen. Die Reaktivität und Stereoselektivität von Carbenen lässt sich auf elegante Art durch schwache Komplexierung mit Übergangsmetallen steuern. Es wird angenommen, dass aus Diazoverbindungen **1** und Übergangsmetall-Komplexen **2** zunächst Diazo-Komplexe **4** und daraus Metall-stabilisierte Carbene **5** entstehen. Bei geeigneter Wahl des Metalls M und der Liganden L erfolgt die Carben-Übertragung von den Carbenoiden **5** auf π -Systeme (Alkene, Alkine, Arene, Imine usw.) unter Bildung von Dreiringen **3**. X–H-Bindungen (C–H, O–H, N–H usw.) reagieren unter formaler Einschreibung (\rightarrow **6**), Nucleophile X: geben Ylide **7** und deren Umwandlungsprodukte (Schema 1). Die Optimierung chiraler Katalysatoren führte zu ungewöhnlicher Enantioselektivität bei carbenoiden Reaktionen. Diese

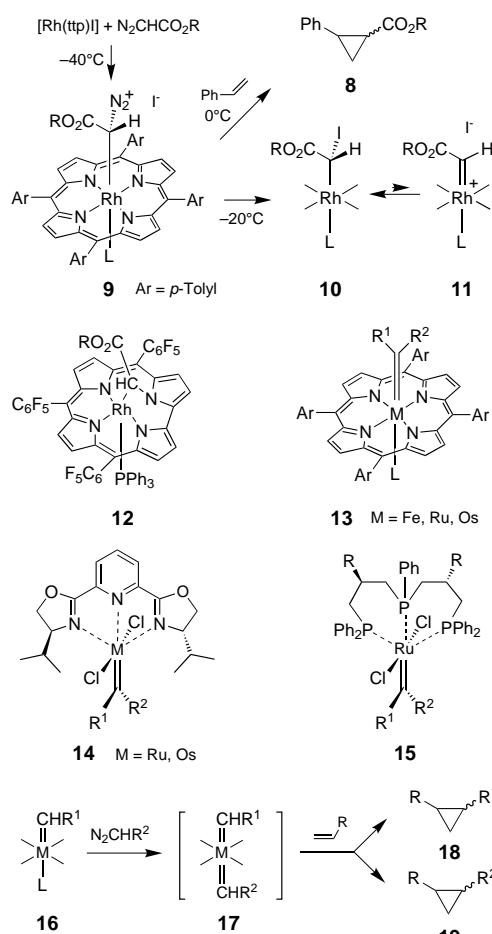
Entwicklungen wurden in einem maßgeblichen Buch^[1] und in einigen spezielleren Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[2] Hier wird über die Fortschritte aus jüngster Zeit berichtet, besonders auf dem Gebiet der Kupfer-Carben-Komplexe.

In koordinativ ungesättigten Übergangsmetall-Komplexen kann das Metall als Elektrophil (Lewis-Säure) mit Diazogruppen reagieren. Es sind zahlreiche Diazoalkan-Komplexe von Übergangsmetallen bekannt, in denen das Metall an den endständigen Stickstoff (End-on) oder an die N=N-Bindung (Side-on) koordiniert ist.^[3] Viele Komplexe dieses Typs sind erstaunlich stabil. Deshalb ist ihre Beteiligung an der katalytischen Diazozersetzung unwahrscheinlich. Im Gegensatz dazu leitet die Koordination des Kohlenstoffatoms der CN₂-Gruppe am Metall die Stickstoffabspaltung ein. Nach der Zugabe von Diazoessigsäureethylester zu einer CD₂Cl₂-Lösung von Tetra(*p*-tolyl)porphyrinrhodiumiodid, [Rh(ttp)I], bei –40°C beobachteten Kodadek et al. die



Schema 1. Katalytische Zersetzung von Diazoverbindungen.

[*] Prof. Dr. W. Kirmse
Fakultät für Chemie
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4353
E-mail: kirmse@xenon.orch.ruhr-uni-bochum.de



Schema 2. Katalytisch aktive Carben-Komplexe von Übergangsmetallen.

Komplexierung des α -Kohlenstoffatoms.^[4] Die Struktur **9** wird durch IR- ($\tilde{\nu}_{N=N} = 2338 \text{ cm}^{-1}$) und NMR-Daten ($J_{\text{Rh-H}} = 2.4 \text{ Hz}$) bestätigt. Oberhalb von -20°C erfolgte die Stickstoffabspaltung, die von einer Carben-Übertragung auf Alkene (\rightarrow **8**) begleitet war.^[5] In Abwesenheit eines Carben-Fängers entstand der Iodalkyl-Komplex **10**, der anscheinend stabiler ist als der ionische Carben-Komplex **11** (Schema 2).

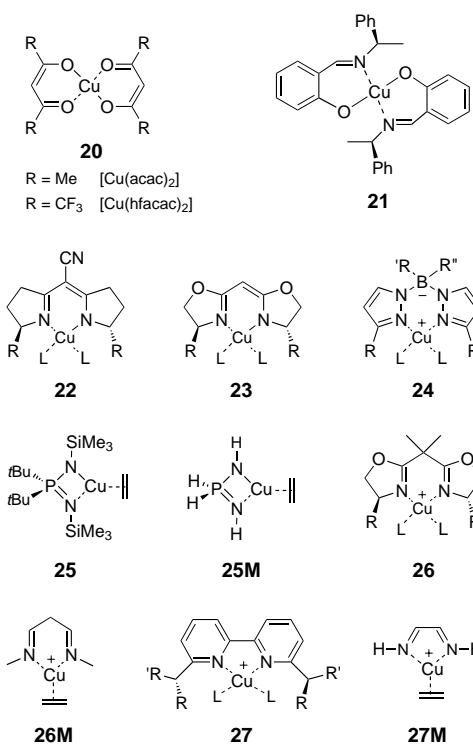
Im Gegensatz zu **11** war der Rhodium-Corrol-Komplex **12** hinreichend stabil für die spektroskopische Untersuchung.^[6] Allerdings ist die Carben-Untereinheit von **12** nicht nur an Rhodium sondern auch an ein Corrol-Stickstoffatom gebunden. Aus Metall-Porphyrinen ($M = \text{Fe, }^{\text{[7]}} \text{Ru, }^{\text{[8]}} \text{ und Os}^{\text{[9]}}$) erhielt man jedoch zahlreiche Carben-Komplexe **13**, in denen das Carben-Kohlenstoffatom ausschließlich am Metall gebunden ist. Dreizähnige Amin- und Phosphinliganden wurden zur Herstellung der Carben-Komplexe **14**^[10] und **15**^[11] verwendet. Röntgenstrukturanalysen sichern die Konstitution derartiger Verbindungen.^[8b,c,10b] Alle in Schema 2 aufgeführten Carben-Komplexe sind zur Carben-Übertragung auf Alkene^[12] und zur katalytischen Zersetzung von Diazoverbindungen befähigt. Gelegentlich verläuft die stöchiometrische Reaktion zu langsam, um Teil des katalytischen Prozesses zu sein. Woo et al.^[9c] halten in solchen Fällen die Bis(carben)-Spezies **17** für den aktiven Katalysator. Bei der

Umsetzung von **16** mit R^2CHN_2 wurden **18** und **19** nachgewiesen, was für **17** als Zwischenstufe spricht. Außerdem konnte der Bis(carben)-Komplex $[\text{Ph}_2\text{C}=\text{Os}(\text{tpfpp})=\text{CPh}_2]$ isoliert werden ($\text{tpfpp} = \text{Tetra(pentafluorphenyl)porphyrin}$).^[13]

2. Mechanismus der Kupfer-Katalyse

Kupferbronze,^[14] Kupfer(II)sulfat^[15] und Kupfer(II)oxid^[16] sind die ältesten Katalysatoren für die Zersetzung von Diazoverbindungen. Zwischen 1960 und 1970 wurden Kupfer(II)chelate **20**^[17] und Phosphit-Komplexe von Kupfer(I)-chlorid, $[(\text{RO})_3\text{P}]\text{CuCl}$,^[18] für die homogene Katalyse in organischen Lösungsmitteln eingeführt (Schema 3). In Pionierarbeiten beobachteten Nozaki, Noyori et al. asymmetrische Induktion bei Cyclopropanierungsreaktionen, die durch den chiralen Kupfer-Salicylaldimin-Komplex **21** katalysiert wurden.^[17,19] Hierdurch wurde die Beteiligung des Katalysators am produktbestimmenden Schritt eindeutig nachgewiesen.

Urprünglich wurden sowohl Cu^{I} - als auch Cu^{II} -Verbindungen als katalytisch wirksam angesehen.^[20] Kochi et al. zeigten jedoch, dass CuOTf ($\text{Tf} = \text{Trifluormethansulfonyl}$) Diazoverbindungen sehr effizient zersetzt, während Cu^{II} -Komplexe durch Diazoverbindungen zu Cu^{I} -Derivaten reduziert werden.^[21] Kupfer(II)-Komplexe wurden auch durch Reduktion mit substituierten Hydrazinen^[22] oder Diisobutylaluminiumhydrid^[23] „aktiviert“. Die Katalysator-Bereitung in situ ist einfach, doch weiß man wenig über die so hergestellten Spezies. Für mechanistische Studien sind gut definierte Cu^{I} -Komplexe besser geeignet.



Schema 3. Kupfer-Katalysatoren und Modelle (M) für Rechnungen.

Anionische Liganden bilden neutrale Cu¹-Komplexe, z. B. Semicorrine (→22),^[22a,24] Polypyrazolylborate (→24)^[25,26] und Iminophosphanamide (→25).^[27] Kationische Komplexe erhält man mit Bipyridinen (→27),^[28–32] Phenanthrolinen^[30,33] und Terpyridinen.^[30,34,35] Die häufig verwendeten Bisoxazoline geben neutrale Komplexe 23^[22b,36] oder kationische Komplexe 26,^[37] je nach Art der 2,2'-Verknüpfung. Die Reaktivität kationischer Komplexe wird stark durch das Gegenion beeinflusst. Triflate (TfO[–])^[37] und Hexafluorophosphate (PF₆[–])^[38] erwiesen sich als hocheffiziente Katalysatoren, während Halogenide, Cyanide, Acetate und Perchlorate geringe oder keine katalytische Aktivität zeigten.

Mehrere Arbeitsgruppen haben den Mechanismus der Cu¹-Katalyse durch Rechnung mit Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Verfahren (meist B3LYP) erforscht. Hierzu wurden vereinfachte Modelle wie 25M,^[39] 26M^[40] und 27M^[41] verwendet.^[41] Weniger umfassend wurden chirale Derivate von 26M untersucht.^[42] Der erste Reaktionsschritt ist die Komplexbildung der Diazoverbindung unter Verdrängung des/der Liganden L (Ethen in 25M–27M). Dieser Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend. Kinetische Untersuchungen zeigten, dass ein Überschuss an Olefin oder Ligand L die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt.^[43] Die kinetischen Daten wurden im Sinne eines dissoziativen Ligandenaustauschs interpretiert, während nach den Rechnungen ein assoziativer Mechanismus energetisch vorteilhafter ist.^[39,40] (Wegen der Abwesenheit von Lösungsmittelmolekülen ist die Energie-Rechnung für assoziative und dissoziative Prozesse von begrenztem Nutzen). Mit α -Diazocarbonylverbindungen (N₂CHCHO,^[39] Diazoessigsäureethylester (EDA)^[40]) ist 29 die stabilste Form des Diazo-Komplexes (Schema 4). Gestützt wird diese Zuordnung durch die Röntgenstrukturanalyse von 36, das aus 25 und Diazophenanthron reversibel gebildet wird.^[44] Zwischenstufen mit einem η^2 -Carbonylgebundenen Diazoketon oder mit Bindungen an beide C-Atome der Diazocarbonylgruppierung sind energiereicher.^[39]

Der Übergangszustand der Stickstoffabspaltung, 30, liegt 80–90 kJ mol^{–1} über 29.^[39,40] Ein solcher Übergangszustand ist wegen sterischer Effekte von 36 aus schwer zu erreichen.

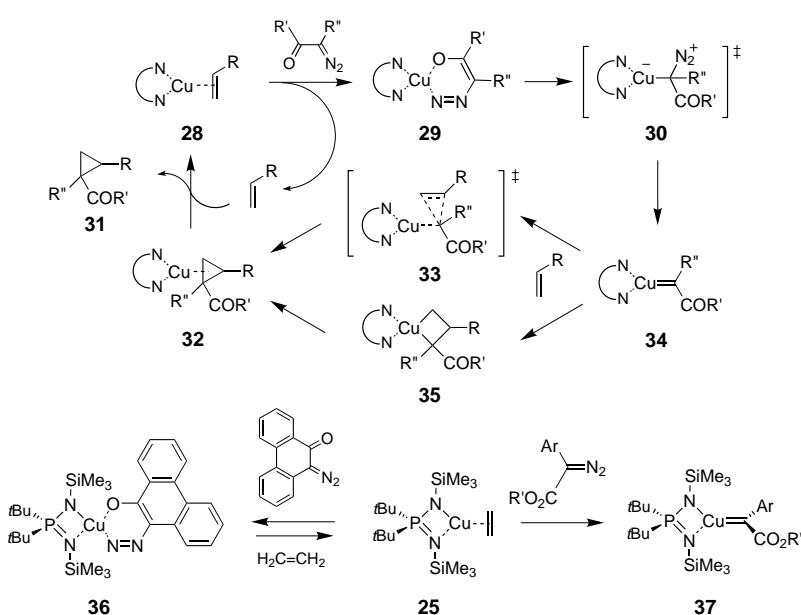
Alle theoretischen Untersuchungen weisen dem Carben-Komplex 34 eine zentrale Rolle zu. Der erste experimentelle Nachweis von Kupfer(i)-Carbenoiden gelang Straub und Hofmann^[27] mithilfe eines hierfür entwickelten, stark basischen und sterisch anspruchsvollen Iminophosphanidliganden. Die Umsetzung von 25 mit 2-Aryl-2-diazo-essigsäure-estern führte zu 37 in stationären Konzentrationen von 16% (Ar = Ph, R' = Me) bis 32% (Ar = 9-Phenanthryl, R' = 2-Pr).^[27,39] Die Struktur von 37 wird besonders durch die ¹³C-NMR-Signale des Carben-Kohlenstoffatoms belegt ($\delta = 229.9$ für Ar = Ph, R' = Me und $\delta = 226.0$ für Ar = Ph, R' = CH-(4-ClC₆H₄)₂). Signale diastereotoper *tert*-Butylgruppen beweisen, dass die Carben-Ebene orthogonal zu der des PN₂Cu-Chelats orientiert ist. Styrol wurde durch 37 rasch cyclopropaniert. In Abwesenheit eines Carben-Fängers zersterte sich 37 langsam unter Bildung des „Carben-Dimeren“ (RO₂C)ArC=CAr(CO₂R).

Für die Reaktion von 34 mit Alkenen wurden zwei unterschiedliche Mechanismen diskutiert: a) ein konzertierter Verlauf, ähnlich der Addition freier Carbene an C=C-Bindungen (ÜZ 33) und b) ein zweistufiger Prozess mit einem Metallacyclobutan 35 als Zwischenstufe. Die Ergebnisse der DFT-Analyse favorisieren den konzertierten Mechanismus.^[40,42] Deuterierte und *p*-substituierte Styrole dienten zur experimentellen Erforschung des produktbestimmenden Schritts. Niedrige ρ -Werte ($\rho = –0.85$ für 24,^[45] $\rho^+ = –0.51$ für 26^[42]) und kleine Isotopeneffekte (PhCD=CH₂/PhCH=CH₂ = 1.02, PhCH=CD₂/PhCH=CH₂ = 0.95^[42]) sprechen für einen konzertierten, aber asynchronen Reaktionsverlauf. Die Verdrängung des Cyclopropans 31 aus dem Produkt-Komplex 32, wahrscheinlich nach einem assoziativen Mechanismus,^[40] regeneriert 28, den Katalysator im Ruhezustand.

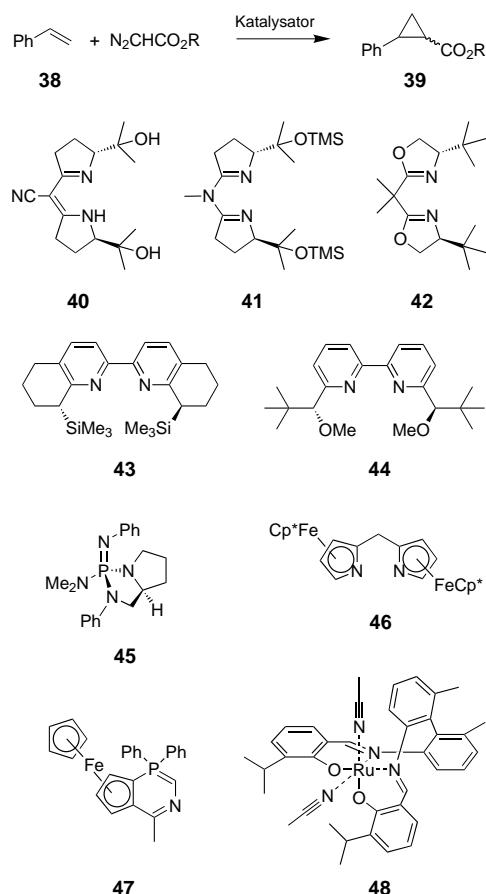
3. Stereoselektivität

Als Modellreaktion dient meist die Cyclopropanierung von Styrol (38). Kupfer-Komplexe von Semicorrin (40)^[22] und Azasemicorrin (41),^[46] sowie von Bisoxazolin 42,^[37] liefern Cyclopropane 39 mit hoher Enantioselektivität (Schema 5 und Tabelle 1). Wenn Diazoessigsäureethylester eingesetzt wird, sind diese Reaktionen nur mäßig diastereoselektiv. Voluminöse Substituenten R erhöhen das *trans/cis*-Verhältnis, beeinflussen den Enantiomerenüberschuss (ee) aber nicht wesentlich. Verschiedene 1-, 1,1- und 1,2-substituierte Alkene gaben ähnliche Resultate wie Styrol. Die Stereoselektivität der Bipyridinliganden 43^[28] und 44^[29] bleibt nur wenig hinter der von 40–42 zurück. Di- und Tripyridine^[30–35,47] brachten keine Verbesserung gegenüber 40–44. Das Gleiche gilt für neuartige Diimin-,^[48] Diamin-^[49] und Phosphoramiditliganden.^[50]

Das Ziel hoher *trans*-Selektivität wurde mit beachtlichem Erfolg angegangen. Der Iminodiazaphospholidin-Katalysator 45·CuOTf ergab mit diversen Alkenen *trans/cis*-Verhältnisse ≥ 9 .^[51] Der Enantio-



Schema 4. Mechanismus Kupfer(i)-katalysierter Cyclopropanierungs-Reaktionen.



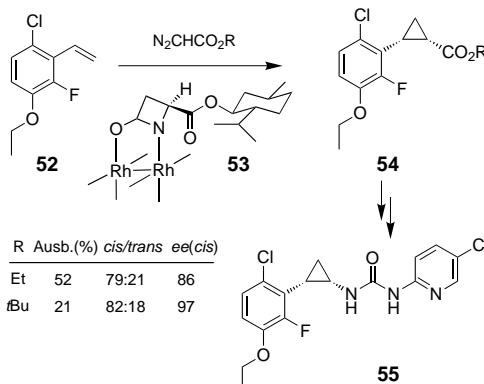
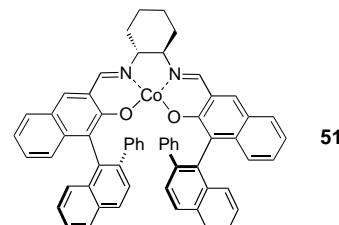
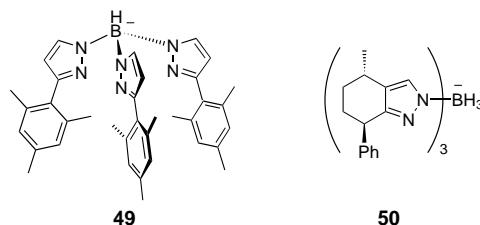
Schema 5. Liganden und Katalysatoren für die stereoselektive Cyclopropanierung. TMS = Trimethylsilyl, Ph = Phenyl, Cp* = Tetramethylcyclopentadienyl.

merenüberschuss war aber nur mit Styrol hoch. Der planar-chirale Bisazaferrocenligand (**46**) bewirkte eine ausgezeichnete Diastereoselektivität (*trans/cis* = 13–100) und Enantioselektivität (*ee* = 90–95 %), aber nur mit dem 2,6-Di-*tert*-

Tabelle 1: Stereoselektive Cyclopropanierung von Styrol mit Diazoessigsäureestern (**38**–**39**).

Kat.	R	Ausb.	<i>trans/cis</i>	<i>ee</i> (<i>trans</i>)	<i>ee</i> (<i>cis</i>)	Lit.
		[%]				
[(40) ₂ Cu]	Et	65	78:22	92	80	[22a]
	iBu	60	84:16	93	92	
41 –CuOTf	Et	80	75:25	94	68	[46]
	iBu	87	86:14	96	90	
42 –CuOTf	Et	77	73:27	99	97	[37]
	BHT ^[a]	85	94:6	99		
43 –CuOTf	iBu	75	86:14	92	98	[28c]
44 –CuOTf	iBu	75	90:10	92	71	[29a]
45 –CuOTf	Et	80	98:2	94	90	[51]
46 –CuOTf	BHT ^[a]	79	96:4	94	79	[52]
47 –CuOTf	Et	99	100:0			[53]
14 (M = Ru)	Mesityl	95	98:2	93	98	[10a]
48	Et	94	98:2	95		[54]
49 –Cu ⁺	Et	98	2:98			[55]
50 –Cu ⁺	Et	46	40:60	85	81	[58]
51	Et	quant.	1:99		96	[59]

[a] BHT = 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenyl.



Schema 6. Liganden und Katalysatoren für *cis*-selektive Cyclopropanierungen.

butyl-4-methylphenyl(BHT)ester von Diazoessigsäure.^[52] Mit dem racemischen Ferrocen-Katalysator **47**·CuOTf wird die vollständige Bildung von *trans*-**39** (R = Et) erreicht.^[53] Eine günstige Kombination von *trans*-Selektivität und Enantioselektivität wurde mithilfe der Ruthenium-Katalysatoren **14** (nur mit voluminösem R)^[10a] und **48** (auch mit R = Et)^[54] erzielt.

Diastereoselektivität zugunsten des *cis*-Isomers konnte erst mit dem Tris(pyrazolyl)borat(homoscorpionat)-Komplex **49**·Cu⁺ erreicht werden (Schema 6).^[55] Cu¹-tris(pyrazolyl)borate katalysieren auch die Cyclopropanierung von Alkinen^[56] und die Einschiebung in C–H-Bindungen.^[57] Die Herstellung wirksamer chiraler Analoga bleibt eine Herausforderung,^[26] wie die Ergebnisse mit **50**·Cu⁺ zeigen.^[58] Von dem Co^{II}-Salen-Komplex **51** wurde berichtet, dass er hohe *cis*-Selektivität und Enantioselektivität induziert.^[59] Verwandte Ruthenium-Komplexe sind **51** im Hinblick auf Ausbeute und *ee* etwas unterlegen.^[60]

Den Bedarf an hoch *cis*- und enantioselektiven Cyclopropanierungs-Reaktionen illustriert die Synthese von **55**, einem potennten Inhibitor der reversen HIV-1-Transkriptase.^[61] Für den Schlüsselschritt **52**–**54** wählten Doyle et al. den Dirhodium-Katalysator **53**, der zu einem Kompromiss zwischen Ausbeute und *ee* führte.

Für den Übergangszustand **33** der Cyclopropanierung wurden Modelle vorgeschlagen, welche die stereochemischen

Präferenzen erklären.^[1,2] Die Voraussagekraft solcher Modelle ist jedoch begrenzt. Offensichtlich können kleine Änderungen der Ligandstruktur die Stereoselektivität stark beeinflussen. Wird z. B. in **51** Ph durch Me ersetzt, so entsteht vorwiegend das *trans*-Cyclopropan.^[59] Rechnungen „realer“ Katalysatoren sind nicht genau genug, um die relativ geringen Energieunterschiede zwischen diastereomeren Übergangszuständen zuverlässig vorherzusagen.^[41,42] Die Entwicklung stereoselektiver Carbeneide beruht deshalb weiterhin auf Erfahrung und Intuition.

Eingegangen am 20. August 2002 [M1593]

- [1] M. P. Doyle, M. A. McKervey, T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds*, Wiley, New York, 1998.
- [2] a) M. P. Doyle, D. C. Forbes, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 911–935; b) M. P. Doyle, M. N. Protopopova, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 7919–7946; c) *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, 1999, S. 513–603; d) H. M. L. Davies, E. G. Antoulinakis, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 47–55; e) D. J. Timmons, M. P. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 98–104; f) M. P. Doyle, T. Ren, *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, *49*, 113–168; g) T. Rovis, D. A. Evans, *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, *50*, 1–150.
- [3] Übersichtsartikel: a) M. Dartiguenave, M. J. Menu, E. Deydier, Y. Dartiguenave, H. Siebald, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *180*, 623–663; b) Y. Mizobe, Y. Ishii, M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *139*, 281–311; c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 855–868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 800–813.
- [4] J. L. Maxwell, K. C. Brown, D. W. Bartley, T. Kodadek, *Science* **1992**, *256*, 1544–1547.
- [5] D. W. Bartley, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1656–1660.
- [6] L. Simkovich, A. Mahammed, I. Goldberg, Z. Gross, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1041–1055.
- [7] C. G. Hamaker, G. A. Mirafzal, L. K. Woo, *Organometallics* **2001**, *20*, 5171–5176.
- [8] a) J. P. Collman, E. Rose, G. D. Venburg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 934–935; b) E. Galardon, P. Le Maux, L. Toupet, G. Simmoneaux, *Organometallics* **1998**, *17*, 565–569; c) C.-M. Che, J.-S. Huang, F.-W. Lee, Y. Li, T.-S. Lai, H.-L. Kwong, P.-F. Teng, W.-S. Lee, W.-C. Lo, S.-M. Peng, Z.-Y. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4119–4129.
- [9] a) L. K. Woo, D. A. Smith, *Organometallics* **1992**, *11*, 2344–2346; b) D. A. Smith, D. N. Reynolds, L. K. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2511–2513; c) C. G. Hamaker, J.-P. Djukic, D. A. Smith, L. K. Woo, *Organometallics* **2001**, *20*, 5189–5199.
- [10] a) S.-B. Park, N. Sakata, H. Nishiyama, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 303–306; b) H. Nishiyama, K. Aoki, H. Itoh, T. Iwamura, N. Sakata, O. Kurihara, Y. Motoyama, *Chem. Lett.* **1996**, 1071–1072; c) H. Nishiyama, Y. Itoh, Y. Sugawara, H. Matsumoto, K. Aoki, K. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1247–1262; d) S. B. Park, K. Murata, H. Matsumoto, H. Nishiyama, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2487–2494; e) H. Nishiyama, N. Soeda, T. Naito, Y. Motoyama, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2865–2869; f) S. Isawa, F. Takezawa, Y. Tuchiya, H. Nishiyama, *Chem. Commun.* **2001**, 59–60.
- [11] H. M. Lee, C. Bianchini, G. Jia, P. Barbaro, *Organometallics* **1999**, *18*, 1961–1966.
- [12] Übersichtsartikel: a) J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206–207, 237–262; b) L. S. Hegedus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, 2. Aufl., University Science Books, Mill Valley, CA, 1999, Kap. 6; c) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573–594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587–608; d) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiß, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- [13] Y. Li, J.-S. Huang, Z.-Y. Zhou, C.-M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4843–4844.
- [14] a) O. Silberrad, C. S. Roy, *J. Chem. Soc.* **1906**, *89*, 179–182; b) A. Loose, *J. Prakt. Chem.* **1909**, *79*, 505–510; c) L. Wolff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *394*, 23–59.
- [15] K. Lorey, *J. Prakt. Chem.* **1930**, *124*, 185–190.
- [16] C. Grundmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1938**, *536*, 29–36.
- [17] a) H. Nozaki, S. Moriuti, M. Yamabe, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 59–63; b) H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5239–5244; c) H. Nozaki, H. Takaya, S. Moriuti, R. Noyori, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3655–3669.
- [18] W. R. Moser, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1135–1140; W. R. Moser, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1141–1146.
- [19] R. Noyori, H. Takaya, Y. Nakanishi, H. Nozaki, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 1242–1245.
- [20] Übersicht: D. S. Wulfman, G. Linstrumelle, C. F. Cooper in *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, Part 2 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, 1978, Kap. 18.
- [21] R. G. Salomon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3300–3310.
- [22] a) H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1553–1565; b) R. E. Lowenthal, A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6005–6008.
- [23] W. G. Dauben, R. T. Hendricks, M. J. Luzzio, H. P. Ng, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6969–6972.
- [24] Übersicht: A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339–345.
- [25] a) P. J. Pérez, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **1993**, *12*, 261–262; b) Übersicht: M. M. Diaz-Requejo, P. J. Pérez, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*–618, 110–118.
- [26] a) H. Brunner, U. P. Singh, T. Boeck, S. Altmann, T. Scheck, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, C16–C18; b) P. Babbar, H. Brunner, U. P. Singh, *Indian J. Chem. Sect. A* **2001**, *40*, 225–227; c) U. P. Singh, P. Babbar, B. Hassler, H. Nishiyama, H. Brunner, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *185*, 33–39.
- [27] B. F. Straub, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1328–1330; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1288–1290.
- [28] a) K. Ito, S. Tabuchi, T. Katsuki, *Synlett* **1992**, 575–576; b) K. Ito, T. Katsuki, *Synlett* **1993**, 638–640; c) K. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2661–2664.
- [29] a) H.-L. Kwong, W.-S. Lee, H.-F. Ng, W.-H. Chiu, W.-T. Wong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1043–1046; b) H.-L. Kwong, L.-S. Cheng, W.-S. Lee, W.-L. Wong, W.-T. Wong, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1997–2002.
- [30] G. Chelucci, S. Gladiali, M. G. Sanna, H. Brunner, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 3419–3426.
- [31] D. Lotscher, S. Rupprecht, H. Stoeckli-Evans, A. von Zelewsky, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 4341–4357.
- [32] A. V. Malkov, I. R. Baxendale, M. Bella, V. Langer, J. Fawcett, D. R. Russell, D. J. Mansfield, M. Valko, P. Kocovsky, *Organometallics* **2001**, *20*, 673–690.
- [33] F. Löffler, M. Hagen, U. Lüning, *Synlett* **1999**, 1826–1828.
- [34] a) H.-L. Kwong, W.-S. Lee, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 2299–2308; b) H.-L. Kwong, W.-L. Wong, W.-S. Lee, L.-S. Cheng, W.-T. Wong, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 2683–2694.
- [35] a) G. Chelucci, A. Saba, D. Vignola, C. Solinas, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 1099–1104; b) G. Chelucci, A. Saba, F. Soccolini, D. Vignola, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *178*, 27–33.
- [36] D. Müller, G. Umbrecht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232–240.
- [37] a) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726–728; b) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. J. Scott, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 439–441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 430–432.

- [38] a) M. P. Doyle, C. S. Peterson, D. L. Parker, Jr., *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1439–1440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1334–1336.
- [39] a) B. F. Straub, Dissertation, Universität Heidelberg, **2000**; b) B. F. Straub, P. Hofmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [40] J. M. Fraile, J. I. García, V. Martínez-Merino, J. A. Mayoral, L. Salvatella, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7616–7625.
- [41] M. Bühl, F. Terstegen, F. Löfller, B. Meynhardt, S. Kierse, M. Müller, C. Näther, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2151–2160.
- [42] T. Rasmussen, J. F. Jensen, N. Østergaard, D. Tanner, T. Ziegler, O.-O. Norrby, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 177–184.
- [43] a) M. M. Díaz-Requejo, T. R. Balderrain, M. C. Nicasio, F. Prieto, P. J. Pérez, *Organometallics* **1999**, *18*, 2601–2609; b) M. M. Díaz-Requejo, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, *Organometallics* **1998**, *17*, 3051–3057.
- [44] B. F. Straub, F. Rominger, P. Hofmann, *Organometallics* **2000**, *19*, 4305–4309.
- [45] M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **1997**, *16*, 4399–4402.
- [46] U. Leutenegger, G. Umbricht, C. Fahrni, P. von Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2143–2156.
- [47] a) F. Pezet, I. Sasaki, J.-C. Daran, J. Hydrio, H. Ait-Haddou, G. Balavoine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2669–2674; b) Y.-Z. Zhu, Z.-P. Li, J.-A. Ma, F.-Y. Tang, L. Kang, Q.-L. Zhou, A. S. C. Chan, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 161–165.
- [48] a) Y. Imai, W. Zhang, T. Kida, Y. Nakatsui, I. Ikeda, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3326–3333; b) C. Borriello, M. E. Cucciolito, A. Panunzi, F. Ruffo, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 2467–2471.
- [49] a) J.-A. Ma, L.-X. Wang, Q.-L. Zhou, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 2801–2804; b) M. Shi, J.-K. Jiang, Y.-M. Shen, Y.-S. Feng, *J. Chem. Res. Synop.* **2001**, 375–377.
- [50] P. Müller, P. Nury, G. Bernardinelli, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 843–854.
- [51] J. M. Brunel, O. Legrand, S. Reymond, G. Buono, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5807–5808.
- [52] M. M.-C. Lo, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10270–10271.
- [53] G.-H. Hwang, E.-S. Ryu, D.-K. Park, S. C. Shim, C. S. Cho, T.-J. Kim, J. H. Jeong, M. Cheong, *Organometallics* **2001**, *20*, 5784–5787.
- [54] I. J. Munslow, K. M. Gillespie, R. J. Deeth, P. Scott, *Chem. Commun.* **2001**, 1638–1639; W. Tang, X. Hu, X. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3075–3078; J. A. Miller, W. Jin, S. T. Nguyen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3077–3080; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2953–2956.
- [55] a) M. M. Díaz-Requejo, T. R. Belderraín, S. Trofimenco, P. J. Pérez, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3167–3168; b) M. M. Díaz-Requejo, A. Caballero, M. C. Nicasio, T. R. Belderraín, S. Trofimenco, P. J. Pérez, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 978–983.
- [56] M. M. Díaz-Requejo, M. A. Mairena, T. R. Belderraín, M. C. Nicasio, S. Trofimenco, P. J. Pérez, *Chem. Commun.* **2001**, 1804–1805.
- [57] M. M. Díaz-Requejo, T. R. Belderraín, M. C. Nicasio, S. Trofimenco, P. J. Pérez, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 896–897.
- [58] M. C. Keyes, B. M. Chamberlain, S. A. Caltagirone, J. A. Halfen, W. B. Tolman, *Organometallics* **1998**, *17*, 1984–1992.
- [59] a) T. Niimi, T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3647–3651; b) T. Niimi, T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 79–88.
- [60] a) T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3501–3508; b) S. Bachmann, M. Furler, A. Mezzetti, *Organometallics* **2001**, *20*, 2102–2108; c) T. Katsuki, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 131–147.
- [61] W. Hu, D. J. Timmons, M. P. Doyle, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 901–904.