

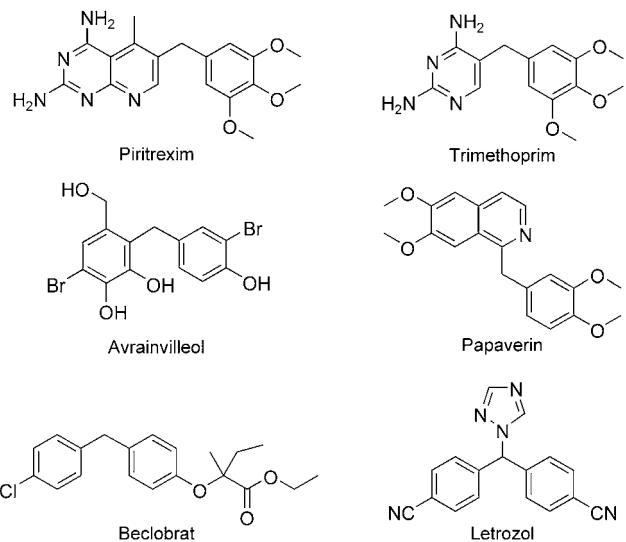
Arenfunktionalisierung**Eine effiziente und allgemein anwendbare Fe-katalysierte Arylierung von Benzylalkoholen und Benzylcarboxylaten****

Irina Iovel, Kristin Mertins, Jette Kischel,
Alexander Zapf und Matthias Beller*

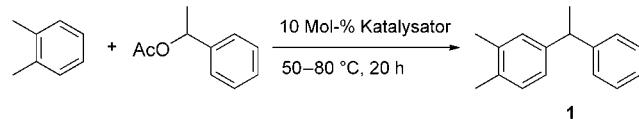
Professor Dirk Walther zum 65. Geburtstag gewidmet

Funktionalisierte Arene und Heteroarene sind von grundlegender Bedeutung für die Herstellung von Arzneimitteln, Agrochemikalien, Fein- und Großchemikalien. Die Entwicklung von umweltfreundlichen C-C-Kupplungsreaktionen an Arenen ist deshalb ein wichtiges Forschungsgebiet der metallorganischen Chemie und Katalyse geworden. Zu eleganten Beispielen von direkten C-H-Transformationen an Arenen^[1] gehören die Addition von Olefinen an Acetophenone (Murai-Reaktion)^[2] und aromatische Imine,^[3] neuartige Additionen von Olefinen an elektronenreiche Arene^[4] und Heterocyclen,^[5] die Addition von Arenen an Alkine,^[6] die Carbonylierung von Heterocyclen,^[7] die Cyclisierung von Aren-Alkin-Substraten^[8] sowie die C-Arylierung von Heteroarenen.^[9] Darüber hinaus ist in jüngerer Zeit ein bedeutender Fortschritt bei Friedel-Crafts-artigen Alkylierungen zu verzeichnen,^[10] wobei der Einsatz von Lanthanoid- und Actinoidtriflatten,^[11] aber auch die Verwendung von Heterogenkatalysatoren^[12] besonders hervorzuheben sind. Kürzlich haben wir gezeigt, dass auch einfache Verbindungen später Übergangsmetalle, z. B. IrCl₃, RhCl₃ und H₂PtCl₆, die Addition von Benzylacetaten an Arene und Heteroarene unter milden Bedingungen mit hohen Ausbeuten und Selektivitäten katalysieren.^[13,14] Die resultierende Diarylmethan-Einheit ist ein wichtiger Bestandteil einer Reihe biologisch aktiver Verbindungen und Arzneimittel wie Piritrexim, Trimethoprim, Avrainvilleol, Papaverin, Bclobrat oder Letrozol.

Diarylmethane werden außerdem für die Synthese elektro- und photoaktiver Oligomere und Polymere auf Fluoren-Basis genutzt.^[15] Obwohl die Selektivität unseres kürzlich entwickelten Verfahrens oft gut bis sehr gut ist, mussten bisher bedeutende Mengen (5–10 Mol-%) teurer Verbindungen der späten Übergangsmetalle eingesetzt werden. Aus diesem Grunde suchten wir nach alternativen Katalysatorsystemen, die in der Synthese aller Arten von Diarylmethanen angewandt werden können. Wir studierten die Benzylie-



rung von *o*-Xylol mit 1-Phenylethylacetat als Modellreaktion, bei der wir außer unterschiedlichen Brønsted-Säuren auch Übergangsmetallsalze ohne zusätzliches Lösungsmittel bei 50–80 °C einsetzen (Schema 1). Hinsichtlich des Katalysators



Schema 1. Reaktion von *o*-Xylol mit 1-Phenylethylacetat.

Tabelle 1: Reaktion von *o*-Xylol mit 1-Phenylethylacetat (Schema 1).^[a]

Nr.	Katalysator	Umsatz [%]	Ausbeute an 1 [%] (Regioselektivität ^[b])
1	HCl	5	0
2	<i>p</i> -TSA ^[c]	52	2
3	HOAc	8	0
4	CoCl ₂	13	0
5	CuBr	0	0
6	CuCl	14	0
7	CuBr ₂	22	0
8	CuCl ₂	17	0
9	CuCl ₂ ·2 H ₂ O	26	11
10	FeCl ₂	16	0
11	Fe(OAc) ₂	13	0
12	[Fe(acac) ₃] ^[d]	5	0
13 ^[e]	FeCl ₃	100	99 (> 99:1)
14 ^[e]	FeCl ₃ ·6 H ₂ O	100	99 (> 99:1)
15	Fe(ClO ₄) ₃ ·H ₂ O	100	99 (92:8)
16	Fe(BF ₄) ₂ ^[f]	98	63 (94:6)
17	MnO ₂	14	0
18	MnCl ₂	4	0
19	MnSO ₄ ·H ₂ O	15	0
20	ZnCl ₂	50	21
21	Zn(OAc) ₂ ·2 H ₂ O	13	0

[a] Reaktionsbedingungen: 0.5 mmol 1-Phenylethylacetat, 5 mL *o*-Xylol, 10 Mol-% Katalysator, 80 °C, 20 h. [b] 1-(3,4-Dimethylphenyl)-1-phenylethan/1-(2,3-Dimethylphenyl)-1-phenylethan. [c] TSA = Toluolsulfonsäure. [d] acac = Acetylacetonat. [e] 50 °C. [f] Der Katalysator wurde als 43.5 %-ige wässrige Lösung eingesetzt.

[*] Dr. I. Iovel, Dipl.-Chem. K. Mertins, Dipl.-Chem. J. Kischel, Dr. A. Zapf, Prof. Dr. M. Beller
Leibniz-Institut für Organische Katalyse an der Universität Rostock e.V. (IfOK)
Buchbinderstraße 5–6, 18055 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-466-9324
E-mail: matthias.beller@ifok.uni-rostock.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Land Mecklenburg-Vorpommern und dem BMBF finanziert („Nachhaltige Aromatenchemie“). Wir bedanken uns bei Prof. Dr. M. Michalik, Dr. W. Baumann, Dr. C. Fischer, Fr. H. Baudisch, Fr. A. Lehmann, Fr. C. Mewes und Frl. K. Reincke (alle IfOK) für die ausgezeichnete Unterstützung bei der Analytik.

Tabelle 2: Benzylierung verschiedener Arene mit 1-Phenylethylacetat.^[a]

Nr.	Aren	Hauptprodukt	Solvans (T [°C])	Ausbeute [%] (Regioselektivität)	Nr.	Aren	Hauptprodukt	Solvans (T [°C])	Ausbeute [%] (Regioselektivität)
1			— ^[b] (140)	50 (—)	14			CH ₂ Cl ₂ (50)	88 (>99:1)
2			— ^[b] (50)	>99 (84:13:3)	15			MeNO ₂ (120) ^[c]	93 (>99:1)
3			— ^[b] (50)	>99 (>99:1)	16			MeNO ₂ (50)	>99 (>99:1)
4			— ^[b] (80)	97 (—)	17			CH ₂ Cl ₂ (50)	62 (83:17)
5			— ^[b] (50)	>99 (84:16)	18			MeNO ₂ (50)	66 (77:23)
6			CH ₂ Cl ₂ (50)	>99 (-)	19			MeNO ₂ (50)	>99 (85:15)
7			MeNO ₂ (50)	>99 (80:20)	20			CH ₂ Cl ₂ (50)	>99 (-)
8			CH ₂ Cl ₂ (50)	>99 (>99:1)	21			CH ₂ Cl ₂ (50)	87 (-)
9			CH ₂ Cl ₂ (50)	>99 (78:22)	22			MeNO ₂ (50)	92 (>99:1)
10			CH ₂ Cl ₂ (50)	86 (>99:1)	23			MeNO ₂ (50)	>99 (93:7)
11			CH ₂ Cl ₂ (50)	>99 (>99:1)	24			CH ₂ Cl ₂ (50)	>99 (75:14:11)
12			CH ₂ Cl ₂ (50)	>99 (>99:1)	25			CH ₂ Cl ₂ (50)	87 (69:15:10:6)
13			CH ₂ Cl ₂ (50)	97 (>99:1)	26			MeNO ₂ (50)	>99 (88:8:4)

[a] Reaktionsbedingungen: 2.0 mmol Aren, 0.5 mmol 1-Phenylethylacetat, 5 mL Lösungsmittel, 10 Mol-% FeCl₃, 20 h. GC-Ausbeute mit Decan als internem Standard. [b] 5 mL Aren, kein Lösungsmittel. [c] 2 h Reaktionszeit.

richteten wir unsere Aufmerksamkeit hauptsächlich auf billige und relativ ungiftige Fe-, Cu-, Co-, Zn- und Mn-Salze. Ausgewählte Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Während mit katalytischen Mengen (10 Mol-%) verschiedener Brønsted-Säuren (HCl, HOAc, *p*-Toluolsulfonsäure) keine oder nur geringe Ausbeuten (<2 %) des Benzylierungsprodukts 1-(3,4-Dimethylphenyl)-1-phenylethan (**1**) gebildet wurden (Tabelle 1, Eintrag 1–3), erwiesen sich Eisen-(III)-Salze als ausgezeichnete Katalysatoren für die Testreaktion (Einträge 13–15).^[16] Die besten Ergebnisse (>99 % an **1**) wurden in Gegenwart von FeCl₃ (Einträge 13, 14) erhalten. Als vorteilhaft erwies sich der Einsatz von hydratisiertem FeCl₃ unter milden Bedingungen (50 °C), da diese Reaktion weder gegen Luft noch gegen Feuchtigkeit empfindlich ist! Die meisten Reaktionen wurden erst nach 20 Stunden ana-

lysiert, es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Reaktion mit FeCl₃ bei 80 °C bereits innerhalb einer Stunde beendet war. Mit anderen Metallsalzen wurde in einigen Fällen ein deutlicher Unterschied zwischen Umsatz und Ausbeute an **1** beobachtet. Die Ursache hierfür sind Nebenreaktionen von 1-Phenylethylacetat wie die Eliminierung von Essigsäure unter Bildung von Styrol, das nachfolgend oligo- und polymerisiert.

Anschließend interessierten wir uns für die Reaktivität von verschiedenen Arenen und Heteroarenen (Tabelle 2), wobei lediglich der aktivste und selektivste Katalysator FeCl₃ getestet wurde. Wie erwartet, ergab eine Vielzahl elektronenreicher Arene wie Toluol, Anisol, 1,4-Dimethoxybenzol, 1-Methylnaphthalin, 1,3-Dimethylnaphthalin, 2-Naphthol (alle >99 % Ausbeute) und 1,4-Xylool (97 %) die entsprechenden Produkte in ausgezeichneten Ausbeuten. Sehr

gut reagierten auch Heteroarene wie 2-Methylthiophen, 2,5-Dimethylthiophen (beide >99 %), 2,5-Dimethylfuran (87 %) und 2-Acetyl furan (92 %).

Selbst nichtaktivierte Substrate wie Benzol (50 %) und funktionalisierte Reaktanten wie 4-Bromphenol (86 %), 2- und 4-Chloranisol (>99 %), 2-Bromanisol (97 %), 2-Iodanisol (88 %), 2-Methoxybenzaldehyd (93 %) und 4-Methoxybenzoësäuremethylester (>99 %) konnten selektiv zu den entsprechenden Produkten benzyliert werden. Es sei betont, dass diese durch FeCl_3 katalysierten Reaktionen zu den wenigen erfolgreichen Friedel-Crafts-Alkylierungen nichtaktivierter Arene gehören und Eintrag 15 (Tabelle 2) einen der seltenen Fälle einer selektiven Friedel-Crafts-Reaktion in Gegenwart einer Aldehydfunktion darstellt!

Tabelle 3 vermittelt einen Eindruck über die Variationsbreite des Benzylierungsreagens: Ebenso wie 1-Phenylethylacetat reagierten auch Benzylalkohol, Benzylacetat, Benzylchlorid, Benzylmethylcarbonat, 1-Phenylethanol, 1,1-Diphenylmethanol, 4-Chlorbenzylacetat, 2,4-Dichlor- und 2,4-Difluorbenzylalkohol mit *o*-Xylo in Gegenwart von FeCl_3 bei 80 °C (Tabelle 3, Einträge 1–10). In allen Fällen wurden die entsprechenden Produkte in sehr guten bis ausgezeichneten Ausbeuten erhalten (96 bis >99 %). Zu unserer Überraschung bestand kein Unterschied zwischen den Reaktionen von Benzylacetat und Benzylalkohol, obwohl im letzteren Fall stöchiometrische Mengen an Wasser gebildet werden, die den Katalysator deaktivieren sollten.

Werden 4-Methoxybenzylacetat, 2-(Hydroxymethyl)thiophen oder 5-(Hydroxymethyl)-2-furfural als Ausgangsmaterialien verwendet, erhält man die erwünschten Produkte aufgrund von „Selbstarylierungen“ des Benzylierungsreagens in niedrigeren Ausbeuten (66, 61 bzw. 37 %; Tabelle 3, Einträge 11–13). Im Allgemeinen ist die Regioselektivität der Reaktion gut bis ausgezeichnet (89 bis >99 %), bei der Benzylierung mit halogensubstituierten oder heterocyclischen Arenen ist sie etwas niedriger (62–75 %). Vom Standpunkt der allgemeinen Anwendbarkeit betrachtet, ist es wichtig festzustellen, dass auch Benzylalkohole oder -acetate eingesetzt werden können, die an der Benzyllposition funktionalisiert sind (Schema 2). So werden auch leicht zugängliche aromatische Cyanhydrine trotz der verminderten Stabilität des intermediären Carbokations aryliert (Tabelle 3, Eintrag 14); unseres Wissens ist dies das erste Beispiel einer solchen Arylierung. Ein anderes Beispiel für ein funktionalisiertes Substrat ist die Reaktion von 3-Phenyl-3-hydroxy-

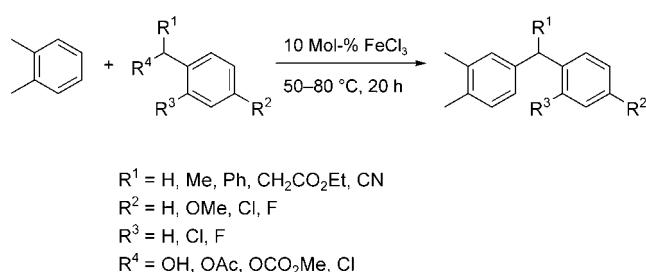
Tabelle 3: Reaktion von *o*-Xylo mit verschiedenen Benzylierungsreagentien (Schema 2).^[a]

Nr.	Benzylierungsreagens	Ausbeute [%]	Regioselektivität ^[b]
1		99	99:1
2		99	99:1
3		>99	67:33
4		96	99:1
5		>99	89:11
6 ^[c]		99	>99:1
7		>99	64:36
8		>99	69:31
9		99	69:31
10		>99	93:7
11		66	99:1
12		61	75:25
13 ^[d]		37	62:38
14		31	>99:1
15		98	99:1

[a] Reaktionsbedingungen: 0.5 mmol Benzylierungsreagens, 5 mL *o*-Xylo, 10 Mol-% FeCl_3 , 80 °C, 24 h. GC-Ausbeute mit Decan als internem Standard. [b] 4-Alkyliertes *o*-Xylo/3-alkyliertes *o*-Xylo. [c] 50 °C. [d] Schrittweise Zugabe des Reagens.

propionsäureethylester, der das entsprechende 3,3-Diarylpropanoat in 98 % Ausbeute bildet (Tabelle 3, Eintrag 15).

Wir haben ein allgemeines Protokoll für die Arylierung von Benzylcarboxylaten und Benzylalkoholen entwickelt. Mithilfe von Fe-Katalysatoren^[17] gelingt die einfache und praktische Synthese einer Vielzahl von Diarylmethanen und Arylheteroaryl methanen. Typische Reaktionen verlaufen unter milden Bedingungen (50–80 °C, ohne starke Säuren oder Basen), und es ist nicht notwendig, Luft oder Feuchtigkeit auszuschließen! Ein besonderer Vorteil gegenüber üblichen Friedel-Crafts-Reaktionen besteht darin, dass in unserer Reaktion eine große Vielfalt funktioneller Gruppen wie CHO, CO₂R, I, Br, Cl, F, OH, OMe, etc. sowie Thiophen- und Furanderivate toleriert werden. Bei der Verwendung von Benzylalkoholen genügt das Arylierungsprotokoll zur Herstellung von Diarylmethanen den Anforderungen einer „Grünen Chemie“, da als einziges Nebenprodukt bei dieser Reaktion Wasser entsteht.



Schema 2. Reaktion von *o*-Xylo mit verschiedenen Benzylierungsreagentien.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden ohne besondere Schutzmaßnahmen an der Luft durchgeführt. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-ARX-400-Spektrometer aufgenommen. Für die gaschromatographischen Analysen wurde ein Hewlett-Packard-HP-6890-Chromatograph mit einer HP5-Säule verwendet. Massenspektren wurden mit einem AMD-402/3-Massenspektrometer gemessen. Chemikalien und Lösungsmittel wurden von Fluka oder Aldrich gekauft und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Benzylie rung von *o*-Xylo l: In einem Druckrohr wurden 1-Phenylethylacetat (0.5 mmol) und der Katalysator (10 Mol-%, 0.05 mmol) in *o*-Xylo l gelöst (5 mL). Dann wurde Hexadecan oder Decan (50 μL) als interner GC-Standard hinzugefügt. Nach 20 h bei 80°C wurden durch GC-Analyse der Reaktionsmischung Ausbeute und Umsatz bestimmt. Zur Isolierung der Produkte wurde die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt. Die Wasserphase wurde mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, und die Lösungsmittel wurden abdestilliert. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie an SiO_2 (70–230 mesh) mit *n*-Heptan/Ethylacetat (50:1) gereinigt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.5$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 3 H; CHCH_3), 2.1 (s, 6 H; 2 ArCH_3), 4.0 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 1 H; CH), 6.9–7.2 ppm (m, 8 H; CH aromat.); $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 18.3$, 18.8, 20.9, 43.2, 123.8, 124.8, 126.5, 127.3, 127.9, 128.6, 133.1, 135.4, 142.8, 145.6 ppm; MS (70 eV): m/z (%): 210 (40) [M^+], 195 (100) [$\text{C}_{15}\text{H}_{15}^+$], 91 (10) [C_7H_7^+].

Eingegangen am 5. November 2004

Online veröffentlicht am 18. Mai 2005

Stichwörter: Arylierungen · Benzylie rung · Eisen · Friedel-Crafts-Reaktionen · Homogene Katalyse

- [1] G. Dyker, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1808–1822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1698–1712.
- [2] a) S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatami, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature* **1993**, *366*, 529–531; b) F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatami, M. Sonoda, N. Chatani, S. Murai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 62–83; c) F. Kakiuchi, S. Murai, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 826–834; d) F. Kakiuchi, T. Uetsuhara, Y. Tanaka, N. Chatani, S. Murai, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *182*, 511–514; e) Y. Guari, A. Castellanos, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *212*, 77–82.
- [3] a) F. Kakiuchi, M. Yamauchi, N. Chatani, S. Murai, *Chem. Lett.* **1996**, 111–112; b) C.-H. Jun, J.-B. Hong, Y.-H. Kim, K.-Y. Chung, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3582–3584; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3440–3442; c) C.-H. Jun, C. W. Moon, J.-B. Hong, S.-G. Lim, K.-Y. Chung, Y.-H. Kim, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 485–492; d) Y.-G. Lim, J.-S. Han, B. T. Koo, J.-B. Kang, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *209*, 41–49.
- [4] a) G. Dyker, E. Muth, A. S. K. Hashmi, L. Ding, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1247–1252; ein aktueller Überblick über stereoselektive Friedel-Crafts-artige Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen; b) M. Bandini, A. Melloni, A. Umani-Ronchi, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 560–566; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 550–556.
- [5] a) R. K. Thalji, K. A. Ahrendt, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9692–9693; b) K. A. Ahrendt, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1301–1303.
- [6] a) F. Kakiuchi, Y. Yamamoto, N. Chatani, S. Murai, *Chem. Lett.* **1995**, 681–682; b) C. G. Jia, W. T. Lu, J. Oyamada, T. Kitamura, K. Matsuda, M. Irie, Y. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7252–7263; c) T. Kitamura, K. Yamamoto, M. Kotani, J. Oyamada, C. Jia, Y. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 1889–1895; d) M. T. Reetz, K. Sommer, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3485–3496.
- [7] a) E. J. Moore, W. R. Pretzer, T. J. O'Connell, J. Harris, L. Labounty, L. Chou, S. S. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5888–5890; b) N. Chatani, T. Fukuyama, F. Kakiuchi, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 493–494.
- [8] a) S. J. Pastine, S. W. Youn, D. Sames, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 8859–8868; b) S. J. Pastine, D. Sames, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4053–4055; c) S. J. Pastine, S. W. Youn, D. Sames, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1055–1058; d) V. Mamane, P. Hannen, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4556–4575.
- [9] a) B. Sezen, D. Sames, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3607–3610; b) B. Sezen, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5274–5275; c) B. Sezen, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10580–10585.
- [10] a) G. A. Olah, R. Krishnamurti, G. K. S. Prakash in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 293–339; b) T. Tsuchimoto, Y. Ozawa, R. Negoro, E. Shirakawa, Y. Kawakami, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4327–4329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4231–4233, zit. Lit.
- [11] a) M. T. E. Gihani, H. Heaney, K. F. Shubaibar, *Synlett* **1996**, 871–872; b) S.-I. Fukuzawa, T. Tsuchimoto, T. Hiayama, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 151–156; c) T. Tsuchimoto, K. Tobita, T. Hiayama, S.-I. Fukuzawa, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6997–7005; d) G. V. M. Sharma, A. K. Mahalingam, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8943–8944; e) I. Shiina, M. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6391–6394; f) M. Noji, T. Ohno, K. Fuji, N. Futabe, H. Tajima, K. Ishii, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9340–9347; g) T. Mukaiyama, H. Kamiyama, H. Yamanaka, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 814–815.
- [12] Ausgewählte aktuelle Beispiele: a) X. Hu, G. K. Chuah, S. Jaenicke, *Appl. Catal.* **2001**, *217*, 1–2; b) V. R. Choudhary, S. K. Jana, *J. Catal.* **2001**, *201*, 225–235; c) A. B. Deshpande, A. R. Bajpai, S. D. Samant, *Appl. Catal.* **2001**, *209*, 229–235; d) V. R. Choudhary, S. K. Jana, V. S. Narkhede, *Appl. Catal.* **2002**, *235*, 207–215; e) N. B. Shrigadi, A. B. Shinde, S. D. Samant, *Appl. Catal.* **2003**, *252*, 23–35; f) K. Bachari, J. M. M. Millet, B. Benaichouba, O. Cherifi, F. Figueras, *J. Catal.* **2004**, *212*, 55–61; g) M. Salavati-Niasari, J. Hasanalian, H. Najafian, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *209*, 209–214; für die Envirocat EPZ10-katalysierte Reaktion von Benzol mit Benzylchlorid siehe: h) K. Martin in *Handbook of Green Chemistry and Technology* (Hrsg.: J. Clark, D. Macquarrie), Blackwell Science, Oxford, **2002**, S. 321–337. Der Katalysator kann hier mit geringen oder keinen Verlusten an Aktivität wiederverwendet werden, wobei die Diphenylmethane in 70–75% Ausbeute erhalten werden.
- [13] K. Mertins, I. Jovel, J. Kischel, A. Zapf, M. Beller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 242–246; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 238–242.
- [14] Andere Beispiele mit Übergangsmetallkomplexen: a) G. Dyker, D. Hildebrandt, J. Liu, K. Merz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4536–4538; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4399–4402; b) Y. Nishibayashi, M. Yoshikawa, Y. Inada, M. D. Milton, M. Hidai, S. Uemura, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2663–2666; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2681–2684; c) Y. Nishibayashi, Y. Inada, M. Yoshikawa, M. Hidai, S. Uemura, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1533–1536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1495–1498.
- [15] a) P. J. Skabara, I. M. Serebryako, I. F. Perepichka, *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1336–1337; b) M. S. Khan, M. R. A. Al-Mandhary, M. K. Al-Suti, B. Ahrens, M. F. Mahon, L. Male, P. R. Raithby, C. E. Boothby, A. Kohler, *Dalton Trans.* **2003**, *74*–84; c) J. Jacob, L. Oldridge, J. Y. Zhang, M. Gaal, E. J. W. List, A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Curr. Appl. Phys.* **2004**, *4*, 339–342.
- [16] Fe-Katalysatoren wurden vorzugsweise für Reaktionen von Benzylchlorid mit nichtaktivierten Arenen eingesetzt, wobei allerdings stöchiometrische Mengen an HCl gebildet wurden, die Korrosionsprobleme verursachten. Beispiele: a) Y. V. Pozdnyakov, R. P. Savyak, S. M. Shein, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1983**, *19*, 1484–1490; Y. V. Pozdnyakov, R. P.

Savyak, S. M. Shein, *Zh. Org. Khim.* **1983**, *19*, 1674–1681;
b) Y. V. Pozdnyakovich, R. P. Savyak, S. M. Shein, *Zh. Org. Khim.* **1986**, *22*, 584–589; c) S. G. Pai, A. R. Bajpai, A. B. Deshpande, S. D. Samant, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 2267–2273; d) V. R. Choudhary, S. K. Jana, B. P. Kiran, *Catal. Lett.* **1999**, *59*, 217–219; e) S. G. Pai, A. R. Bajpai, A. B. Deshpande, S. D. Samant, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *156*, 233–243; f) V. R. Choudhary, S. K. Jana, A. S. Mamman, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *56*, 65–71; g) V. R. Choudhary, S. K. Jana, *Appl. Catal.* **2002**, *224*, 51–62; h) V. R. Choudhary, S. K. Jana, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *180*, 267–276.

[17] Für einen ausgezeichneten aktuellen Überblick über Fe-katalysierte Reaktionen in der organischen Synthese siehe: C. Bolm, J. Legros, J. Le Pailh, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217–6254.