

Moderne Methoden der Suzuki-Kreuzkupplung: Die langerwarteten universellen Syntheserouten mit Arylchloriden

Harald Gröger*

Trostberg, SKW Trostberg AG

Eingegangen am 16. Dezember 1999 bzw. 17. März 2000

Modern Methods of the Suzuki Cross Coupling: The Long Expected General Synthetic Routes Using Aryl Chlorides

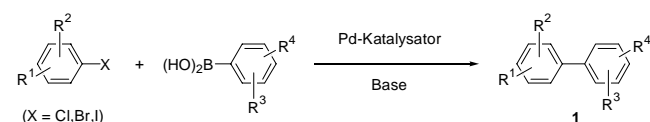
Keywords: C–C coupling, Cross-coupling, Palladium, Aryl chlorides, Suzuki coupling

Abstract. The Suzuki coupling represents a widely used method for the synthesis of biaryl compounds **1** and has been already applied on industrial scale. Unfortunately, for a long time this reaction was limited to the use of aryl bromides, aryl iodides or electron-deficient aryl chlorides as starting materials. Thus, a general approach to the desired biaryl compounds **1** using the cheap and easy available aryl chlorides has not been available. In the last two years, however,

several new protocols for the Suzuki coupling with aryl chlorides have been developed. These methods allow an efficient synthesis of biaryls of type **1**, independently of the substitution pattern and electronic properties of the starting materials. These concepts which have been developed by the research groups of Fu, Buchwald, Guram, Beller as well as Trudell and Nolan are highlighted in this review.

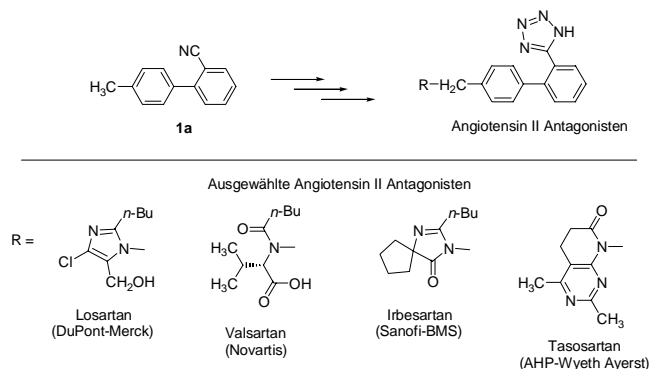
Einleitung

Die Suzuki-Kreuzkupplung [1] stellt für den organischen Chemiker eine attraktive Methode zur Herstellung von Biarylverbindungen **1** dar. Die Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Arylboronsäuren erfolgt dabei mit Hilfe eines Metallkatalysators, wobei sich Palladiumkomplexe als am effizientesten erwiesen haben (Schema 1) [1, 2].



Schema 1 Prinzip der Pd-katalysierten Suzuki-Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit Arylboronsäuren

Seit langem hat die Suzuki-Kupplung darüber hinaus auch Aufmerksamkeit für industrielle Anwendungen erlangt [3]. Als Beispiel für eine bedeutende industrielle Anwendung sei das im Hunderttonnenmaßstab produzierte 2-(4-Tolyl)benzonitril **1a** erwähnt [4], eine wichtige Zwischenstufe bei der Herstellung moderner Angiotensin II Antagonisten. Eine Übersicht ausgewählter Angiotensin II Antagonisten, die ausgehend von 2-(4-Tolyl)benzonitril produziert werden können, ist im Schema 2 gegeben.

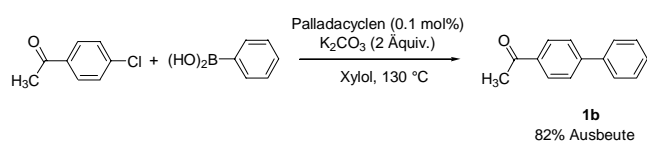


Schema 2 2-(4-Tolyl)benzonitril **1a** als Ausgangsverbindung für Angiotensin II Antagonisten

1. Die ersten Schritte der Suzuki-Kupplung mit Arylchloriden

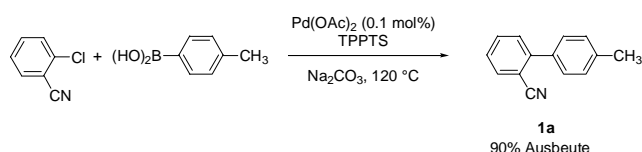
In den letzten Jahren gab es, nicht zuletzt aufgrund der gestiegenen Bedeutung der Suzuki-Kupplung im industriellen Bereich, verstärkt Anstrengungen, geeignete katalytische Systeme zu entwickeln für die Suzuki-Kupplung mit Arylchloriden, die leicht zugänglich und zudem deutlich preiswerter sind als die kostenintensiven Brom- und Iodanaloge. Als „Highlight“ dieser Bemühungen galten dabei zweifelsohne die von Beller und Herrmann gefundenen Palladacyclen-Katalysatoren [5a], die exzellente TON-Werte verbunden mit ausgezeichneten Ausbeuten bei der Suzuki-Kupplung von elektronenarmen Arylchloriden ermöglichten (Schema

3; zur Herstellung und Struktur dieser Katalysatoren, siehe Lit. [5b]).



Schema 3 Suzuki-Kreuzkupplungsmethodik mit Palladacyclen nach Beller und Herrmann *et al.*

Einen auf industrieller Ebene herausragenden Beitrag auf diesem Gebiet bildete die von der Hoechst AG entwickelte Suzuki-Kupplung mit 2-Chlorbenzonitril zur Herstellung des bereits erwähnten industriell bedeutsamen 2-(4-Tolyl)benzonitrils (**1a**) (Schema 4) [4]. Diese hocheffiziente Technologie basiert auf einer Zweiphasenkatalyse unter Einsatz eines wasserlöslichen, phosphinhaltigen Palladiumkomplexes als Katalysator. Als Phosphinligand wird das preisgünstige und in großen Mengen verfügbare TPPTS (Triphenylphosphin-trisulfonsäurenatriumsalz) verwendet.



Schema 4 Herstellung von 2-(4-Tolyl)benzonitril *via* Zweiphasenkatalyse

Trotz dieser erfreulichen Entwicklung wiesen sämtliche der bis dato gefundenen Methoden dennoch erhebliche Einschränkungen auf. So waren nach wie vor (a) die meisten Verfahrensvarianten auf die Verwendung von Arylbromiden und Aryliodiden begrenzt, und (b) erlaubten die wenigen Methoden mit den aus ökonomischer Sicht weitaus attraktiveren Arylchloriden lediglich den Einsatz der reaktiveren elektronenarmen Arylchloride [5, 6]. Als Ausnahme war lediglich eine einzige Arbeit über die Kupplung eines elektronisch neutralen bzw. elektronenreichen Arylchlorids bekannt (Ausbeute 41%) [6e].

2. Die Entwicklung universeller Verfahren der Suzuki-Kreuzkupplung mit Arylchloriden

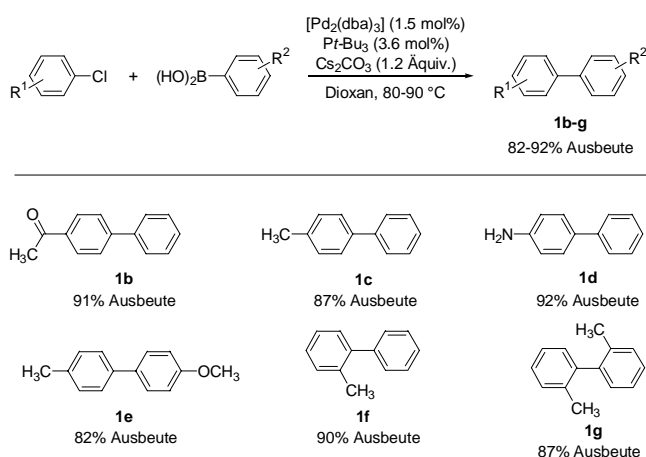
2.1. Einleitung

Diese „wissenschaftliche Lücke“, ein universell anwendbares Verfahren zur Suzuki-Kupplung mit Arylchloriden zu entwickeln, wurde kürzlich in beeindruckender Weise durch unabhängig voneinander entstan-

dene Arbeiten von Fu *et al.* [7], Buchwald *et al.* [8], Guram *et al.* [9], Beller *et al.* [10] sowie Trudell und Nolan *et al.* [11] erfolgreich geschlossen. Mit Hilfe der darin vorgetragenen Konzepte sind nun erstmalig Suzuki-Kupplungen von Arylchloriden unabhängig von deren Substitutionsmuster und elektronischen Eigenschaften möglich.

2.2. Das Katalysekonzept von Fu *et al.*: *tert*-Butylphosphin-haltige Pd-Komplexe als hocheffiziente Katalysatoren

Die von Fu *et al.* beschriebene Lösung des oben geschilderten Problems basiert auf der Verwendung eines katalytischen Systems, bestehend aus $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$ und *tert*-Butylphosphin in Gegenwart von Cs_2CO_3 als Base (Schema 5) [7]. Als katalytische Mengen werden 3,0 mol% Palladium (entsprechend 1,5 mol% der Palladiumkomponente) benötigt. Interessanterweise stellte sich ein Ligand/Palladium-Verhältnis zwischen 1 und 1,5 als optimal heraus. Die Autoren erklären dies mit dem sterischen Anspruch des Phosphinliganden. Zudem könnte der elektronenreiche Charakter von *Pt*- Bu_3 für die beobachtete hohe Reaktivität auch der elektronenreichen Arylchloride verantwortlich sein. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Nutzung von lediglich (nahezu) stöchiometrischen Mengen der Base. Allerdings wäre sicherlich der Einsatz von ökonomisch und ökologisch günstigeren Basen wie Natrium- und Kaliumcarbonat anstelle der Cäsiumkomponente in zukünftigen Varianten wünschenswert. Hier bietet sich als Perspektive das von Fu *et al.* alternativ erwähnte Kaliumphosphat an, dessen Verwendung zu einer lediglich geringfügig verminderten Ausbeute führte.



Schema 5 Suzuki-Kreuzkupplungsmethodik nach Fu *et al.* und ausgewählte Beispiele

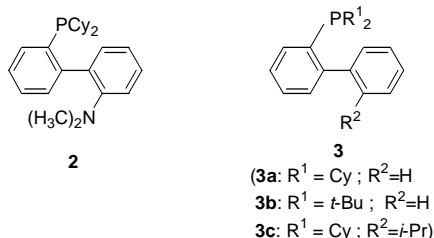
Beeindruckend am neu entwickelten Verfahren erscheint vor allem die enorme Substratbreite. So kann

eine große „Palette“ elektronisch und strukturell verschiedenster Arylchloride und Arylboronsäuren eingesetzt werden. Bezüglich der Arylchloridkomponente führen sowohl elektronenarme, als auch elektroneneutrale und elektronenreiche Derivate zu den gewünschten Produkten **1** in Ausbeuten von 82–92% (Schema 5). Zudem können auch Boronsäuren mit unterschiedlichstem elektronischen Charakter eingesetzt werden. Bemerkenswerterweise werden selbst mit elektronenreichen Boronsäuren im Gegensatz zu früheren Verfahren ausgezeichnete Ausbeuten von mindestens 82% erzielt.

Die von Fu *et al.* [7] entwickelte Suzuki-Kreuzkupplung bietet darüber hinaus die Möglichkeit der Verwendung *ortho*-substituierter Ausgangsverbindungen bei unvermindert hohen Ausbeuten. So wird das sterische gehinderte 2,2'-Dimethyl-1,1'-biphenyl (**1g**) mit 87% Ausbeute erhalten.

2.3. Das Katalysekonzept von Buchwald *et al.*: Universelle Suzuki-Kupplung durch Pd-Katalysatoren mit Biarylliganden

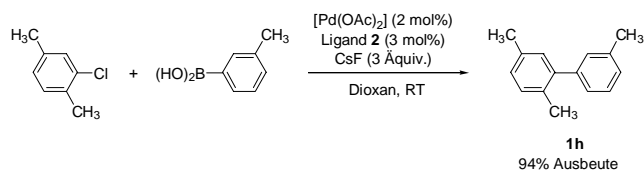
Ein von Buchwald *et al.* nahezu zeitgleich (unabhängig von Fu *et al.*) entwickelter Ansatz beruht auf der Verwendung eines neuen Palladiumkatalysatortyps, basierend auf einem elektronenreichen, chelatisierenden Liganden [8a,c]. Als Ligandentyp kam hierbei der Aminophosphinligand **2** in der Suzuki-Kupplung von Arylchloriden zum Einsatz (Schema 6).



Schema 6 Neue Liganden für die Suzuki-Kupplung von Buchwald *et al.* (Cy = Cyclohexyl)

Mit Katalysatorkonzentrationen von 1 bis 2 mol% wurden sogar bei Raumtemperatur (!) beeindruckende Ausbeuten von >90% erzielt (wie beispielhaft in Schema 7 gezeigt). Als Lösungsmittel wurde Dioxan verwendet, sowie Cäsiumfluorid als Additiv. Die genannten Reaktionsbedingungen des Buchwald-Verfahrens erlaubten die Suzuki-Kupplung von elektronenreichen als auch elektronenarmen Arylchloriden selbst in Anwesenheit von Basen-empfindlichen funktionellen Gruppen.

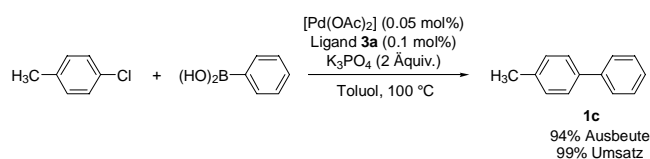
Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C ermöglichte zudem die Verwendung des ökonomisch günstigeren Kaliumphosphats. Darüber hinaus wurden



Schema 7 Suzuki-Kreuzkupplungsmethodik nach Buchwald *et al.* bei Raumtemperatur

selbst bei Durchführung der Versuche mit geringeren Katalysatormengen von bis zu 0,5 mol% hohe Ausbeuten von 93 bis 96% erzielt. Der von Buchwald *et al.* gefundene Katalysatortyp eignet sich auch für eine Reihe anderer Pd-katalysierter Anwendungen, wie beispielsweise der ebenfalls industriell wichtigen Aminierungsreaktion von Arylchloriden.

Kürzlichst erweiterte Buchwald *et al.* diesen effektiven Katalysatortyp für die Suzuki-Kupplung um eine Reihe von Palladiumkomplexen, basierend auf einer modifizierten Ligandstruktur **3**, in der auf die Dimethylaminogruppe verzichtet wurde [8b,c]. In Gegenwart dieses Katalysatorsystems auf Basis von **3** sowie stöchiometrischer Mengen Kaliumfluorid wurden unter sehr milden Bedingungen bei Katalysatorkonzentrationen von 1,0–1,5 mol% (bez. auf Pd) hohe Ausbeuten erzielt. Interessanterweise werden zudem eine Vielzahl von funktionellen Gruppen toleriert. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur (auf 100 °C) bewirkte nicht nur wiederum hervorragende Ausbeuten von 92 bis 100%, sondern erlaubte auch den Einsatz von sehr niedrigen Katalysatorkonzentrationen von lediglich 0,02–0,05 mol% (bez. auf Pd; siehe exemplarisch in Schema 8) [8b].

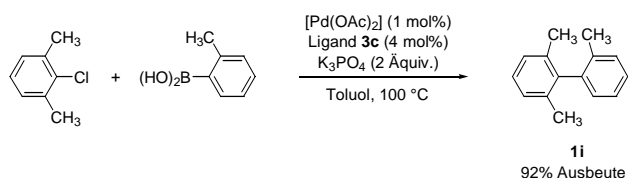


Schema 8 Suzuki-Kreuzkupplungsmethodik nach Buchwald *et al.* mit niedriger Katalysatorkonzentration

Derart niedrige Katalysatorkonzentrationen, wie bei Verwendung dieses katalytischen Pd-haltigen Systems auf Basis des Desaminoligandentyps **3**, sind vormals noch nie für Suzuki-Kupplungen unter Verwendung von Arylchloriden beschrieben worden. Die für die Effizienz von Liganden für die Suzuki-Kupplung erforderliche ausgewogene Kombination zwischen sterisch anspruchsvollen Gruppen und geeigneten elektronischen Eigenschaften wird bei diesem Ligandentyp in hervorragender Weise erreicht [8c].

Die von Buchwald *et al.* entwickelte Technologie konnte zudem auf die Herstellung von sterisch an-

spruchsvollen Biarylderivaten mit zwei oder mehreren Substituenten in *ortho*-Position erfolgreich übertragen werden [8c]. So gelingt unter Verwendung des Desaminoliganden **3c** die Synthese des gewünschten Kupplungsprodukts **1i** in nur 3 Stunden mit 92% Ausbeute (Schema 9). Für die Synthese der sterisch gehinderten Biarylverbindungen stellte sich ein erhöhtes Ligand/Palladium-Verhältnis von 4:1 als nützlich heraus.

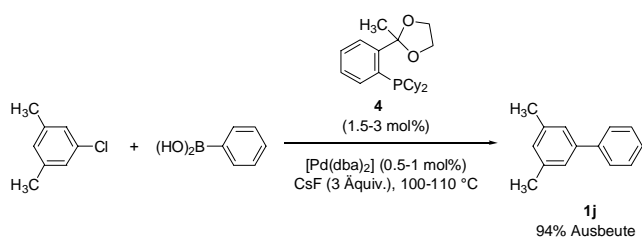


Schema 9 Suzuki-Kreuzkupplung zur Synthese sterisch anspruchsvoller Biarylverbindungen

Neben dem Desaminoliganden **3c** haben sich andere von Buchwald *et al.* entwickelte Liganden, wie beispielsweise **2** sowie **3a,b**, für die Herstellung sterisch gehinderter Biarylderivate ebenfalls als geeignet erwiesen. Entsprechende Versuche von Suzuki-Kupplungsreaktionen, die zu vierfach *ortho*-substituierten Biarylderivaten führen, ergaben allerdings bislang verminderte Bildungsraten von unter 40%.

2.4. Das Katalysekonzept von Guram *et al.*: Anwendung eines ökonomisch attraktiven und einfach zugänglichen Palladiumkatalysators in der Suzuki-Kupplung

Ebenfalls kürzlich beschrieben Guram *et al.* einen neuen universellen Palladium-haltigen Katalysator für die Suzuki-Kupplung mit Arylchloriden auf der Basis des Phosphin-Liganden **4** (Schema 10) [9a]. Dieser aus Pd(dba)₂ und dem Liganden **4** hergestellte Komplex [9b] erlaubt die Verwendung von Arylchloriden mit elektronenarmen wie auch elektronenreichen Substituenten. Daneben können auch substituierte Arylboronsäuren effizient eingesetzt werden. Für die Reaktion werden Katalysatorkonzentrationen von 0,5 bis 1 mol% der Palladiumverbindung sowie 1,5 bis 3 mol% des Liganden **4** benötigt. Die Suzuki-Kupplungsreaktion wird bei 100 bis 110 °C in Gegenwart von drei Äquivalenten



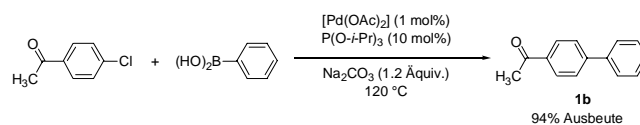
Schema 10 Suzuki-Kreuzkupplungsmethodik nach Guram *et al.*

Cäsiumfluorid als Base sowie Toluol oder 1,4-Dioxan als Solvens durchgeführt. Ein ausgewähltes Beispiel zeigt Schema 10 mit der Synthese des Biarylderivats **1j** in 94%-iger Ausbeute.

Generell werden unabhängig vom Substitutionsmuster der Ausgangsverbindungen hervorragende Ausbeuten von 83% bis 100% erzielt. Die Autoren schreiben die hohe Effizienz des gefundenen katalytischen Systems sowohl der generellen, chelatisierenden Struktur des Liganden als auch der PCy₂-Gruppe zu. Diese auch bei den Buchwald-Liganden **2** und **3a,c** vorkommende PCy₂-Gruppe führt zu einer höheren Elektronendichte am Palladium, verbunden mit einer erleichterten oxidativen Addition an die ansonsten eher reaktionsträgen Arylchloride. Interessanterweise hat sich der von Guram *et al.* gefundene Katalysator zudem als luftstabil erwiesen und ist aus preiswerten Ausgangsverbindungen durch eine einfach durchführbare Zweistufensynthese zugänglich [9a].

2.5. Das Katalysekonzept von Beller *et al.*: Phosphite als geeignete Liganden in der Suzuki-Kupplung

Die erstmalige Anwendung von Phosphiten (anstelle der bewährten Phosphine) als geeignete Liganden in der Suzuki-Kupplung mit Arylchloriden wurde kürzlich von Beller *et al.* beschrieben [10]. Sterisch gehinderte Phosphite erwiesen sich dabei als geeigneter (vermutlich aufgrund der höheren Stabilität unter den gewählten Reaktionsbedingungen) als entsprechende Phosphite mit einer einfachen Struktur. Als signifikante Größe für die katalytische Aktivität zeigten sich neben der Art des Phosphits insbesondere die Wahl der Base sowie das Verhältnis von Ligand zu Palladium. Typischerweise wird unter optimierten Bedingungen ein Ligand zu Palladium-Verhältnis von 10:1 gewählt, wobei die Katalysatorkonzentration bezogen auf Palladium bei 0.1 mol% bis 1 mol% liegt.

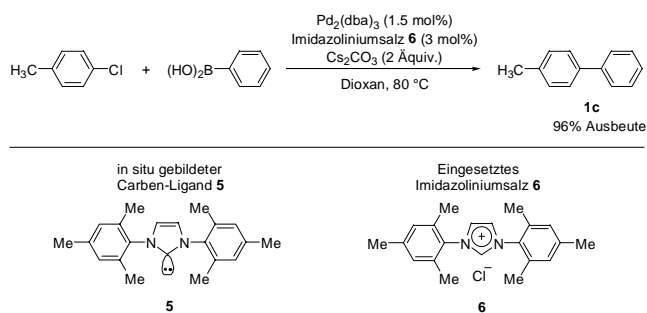


Schema 11 Suzuki-Kreuzkupplungsmethodik nach Beller *et al.*

Die Suzuki-Kupplungsreaktion verläuft mit guten bis sehr guten Ausbeuten insbesondere bei Verwendung von elektronenarmen Arylchloriden. So wird unter Einsatz von Natriumcarbonat als Base sowie Triisopropylphosphit als Ligand das gewünschte Biarylderivat **1b** mit 94% Ausbeute erhalten (Schema 11). Die Reaktion gelingt auch mit nichtaktivierten bzw. deaktivierten Arylchloriden, wobei hier Ausbeuten im Bereich von 45 bis 54% erzielt werden.

2.6. Das Katalysekonzept von Trudell und Nolan *et al.*: Ein Carben-haltiger Pd-Komplex als alternatives Katalysatorsystem

Über die hervorragende Eignung eines alternativen Ligandentyps für die Palladium-katalysierte Suzuki-Reaktion mit einer Vielzahl an Arylchloriden berichteten kürzlich Trudell und Nolan *et al.* [11]. Wie bereits bei früheren Untersuchungen von Herrmann *et al.* [6f] mit elektronenarmen Arylchloriden verwendeten Trudell und Nolan *et al.* [11] Carbene als Liganden anstelle der sonst üblichen Phosphinliganden. So katalysieren 3 mol% des feuchtigkeitsempfindlichen Carben-Liganden **5**, der *in situ* aus dem stabileren Imidazoliumsalz **6** gebildet wird, in Gegenwart von 1,5 mol% eines Pd-Salzes die Bildung des Kupplungsprodukts **1c** mit 96% Ausbeute (Schema 12).



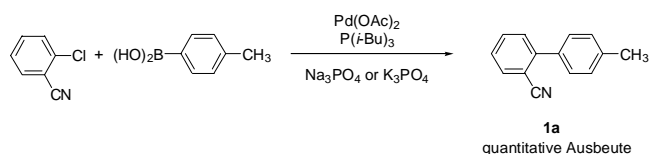
Schema 12 Suzuki-Kreuzkupplungsmethodik nach Trudell und Nolan *et al.*

Als benötigte Base für diese Reaktion zeigte sich Cäsiumcarbonat am effizientesten, wohingegen die ökonomisch interessanteren Natrium- und Kalium-haltigen Basen zu wesentlich niedrigeren Ausbeuten des Kupplungsprodukts **1c** führten. Die Reaktionen verliefen sowohl bei Verwendung von elektronenarmen als auch elektronenreichen Arylchloriden mit sehr guten Ausbeuten zwischen 88% und 99%.

Zusammenfassung und kürzliche industrielle Beiträge aus dem Bereich der Spezial- und Feinchemie zur Kupplung mit Arylchloriden

Diese entwickelten Arbeiten von Fu, Buchwald, Guram, Beller sowie Trudell und Nolan *et al.* bedeuten zweifelsohne die langersehten richtungweisenden Impulse auch für künftige industrielle Anwendungen der Suzuki-Kupplung mit Arylchloriden als Ausgangsverbindungen. Nahezu zeitgleich sind inzwischen auf industrieller Ebene aus dem Bereich der Spezial- und Feinchemie neue bedeutende Beiträge zu diesem Thema erschienen [12, 13].

So entwickelten Forscher der Zeneca LifeScience Molecules Ltd. eine hocheffiziente Kupplungsreaktion für



Schema 13 Herstellung von 2-(4-Tolyl)benzonitril mit Triisobutylphosphin-haltigem Pd-Katalysator

2-(4-Tolyl)benzonitril unter Einsatz eines zudem ökonomisch attraktiven Katalysatorsystems, bestehend aus einem in β -Position verzweigten Trialkylphosphin sowie Palladiumchlorid (Schema 13) [12a]. Nahezu quantitative Bildungsraten werden für diese Reaktion bei Verwendung von einem Natrium- oder Kalium-haltigen Phosphatsalz als Basenzusatz erhalten.

Zusammenfassend lassen sich auf Basis der in diesem Übersichtsartikel beschriebenen Konzepte auf diesem für den akademischen wie industriellen Chemiker spannenden und zudem ökonomisch bedeutsamen Gebiet der Suzuki-Kupplung nun weitere Entwicklungen erwarten. Weitere Aspekte zukünftiger Entwicklungsarbeiten mit dem Ziel verbesserter TON-Werte (TON = turnover number) könnten in den Bereichen der Heterogenisierung der katalytischen Systeme sowie in der Untersuchung der Langzeitstabilität und Wiederverwendbarkeit der nun gefundenen, effizienten Katalysatoren zu sehen sein.

Literatur

- [1] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457; b) R. Stürmer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3307
- [2] Neben der palladiumkatalysierten Suzuki-Kupplung wurde über eine entsprechende effiziente Variante unter Einsatz von Ni-haltigen Katalysatoren berichtet, bei der auch desaktivierte Chloraromaten umgesetzt wurden. Zur Ni-katalysierten Variante, siehe: a) A. F. Indolese, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3513; b) S. Saito, S. Ohtani, N. Miyaura, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8024
- [3] Die Suzuki-Kreuzkupplung wird im industriellen Maßstab bereits von zahlreichen Firmen praktiziert, so u.a. beispielsweise von Clariant (bzw. in früheren Jahren der Hoechst AG, siehe Lit. [4]) und Zeneca Life Science Molecules Ltd. (siehe Lit. [12a])
- [4] Eine hocheffiziente Technologie wurde hierbei auf der Basis einer Zweiphasenkatalyse unter Einsatz eines wasserlöslichen, phosphinhaltigen Palladiumkomplexes als Katalysator entwickelt: S. Haber, H. J. Kleiner (Hoechst AG), DE 19527118; *Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 185894
- [5] a) M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Broßmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1848; b) W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844
- [6] Ausgewählte bisherige Arbeiten mit Arylchloriden: a) S. Saito, M. Sakai, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*,

- 2993; b) W. Shen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5575; c) T. H. Riermeier, A. Zapf, M. Beller, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 301; d) A. F. Indolese, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3513; e) F. Firooznia, C. Gude, K. Chan, Y. Satoh, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3985; f) W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93
- [7] A. F. Littke, G. Fu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3387
- [8] a) D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722; b) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2413; c) J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550
- [9] a) 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; b) In früheren Versuchen konnte dieser Katalysator bereits bei der Aminierung von Arylchloriden erfolgreich eingesetzt werden, siehe: X. Bei, A. S. Guram, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1237
- [10] A. Zapf, M. Beller, *Chem. Eur. J.*, eingereicht zur Veröffentlichung
- [11] C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804
- [12] a) M. J. Monteith, *Speciality Chemicals* **1998**, 436; b) S. C. Stinson, *Chem. Eng. News* **1998**, *76* (29), 57
- [13] S. Haber in: *Aqueous Phase Organometallic Catalysis* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1998**, Kapitel 6.10.2.3

Korrespondenzanschrift
Dr. Harald Gröger
Chemische Forschung
Geschäftsbereich Spezial- und Feinchemie
SKW Trostberg AG
Postfach 1262
D-83303 Trostberg
Fax: Internat. code (0)8621– 86 21 72
e-Mail: harald.groeger@skw.com