



Metallorganik am Genfer See**

Holger Butenschön*

In der Zeit vom 17. bis 21. Juli 2005 fand in Genf das 13th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS-13) statt. Die im zweijährigen Turnus veranstaltete Tagung, die in diesem Jahr von Peter Kündig und Alexandre Alexakis organisiert wurde, ist eine Erfolgsgeschichte, und mit etwa 1200 Teilnehmerinnen und Teilnehmern aus aller Welt hat sich OMCOS-13 als besonders attraktiv erwiesen. Nach wie vor ist die auf die organische Synthese ausgerichtete metallorganische Chemie ein hoch aktuelles, sich schnell entwickelndes Gebiet, wobei die asymmetrische Übergangsmetallkatalyse noch immer eine herausragende Stellung einnimmt.

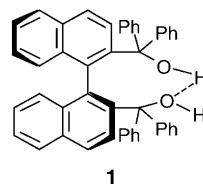
L. Hegedus (Fort Collins) nahm das Publikum in seinem Beitrag für sich ein, in dem er einen schönen Rückblick auf OMCOS-1 gab, das 1981 unter seiner Mitwirkung in Fort Collins veranstaltet worden war. Die damalige Liste der Vortragenden zeigt, wie zukunftsweisend die Gründung dieser Tagungsreihe war: Posner, Noyori, Tsuji, Larock, Neogihi, Semmelhack, Pearson, Heimbach, Chiusoli, Trost, Rosenblum,

Nicholas, Murahashi und andere – die Liste liest sich wie ein Who is who der metallorganischen Chemie! Wie bei den vorangegangenen OMCOS-Tagungen ist es den Organisatoren auch in diesem Jahr gelungen, eine Reihe besonders attraktiver Vortragender zu gewinnen. Neben 23 Plenarvorträgen und einer Award Lecture wurden 22 Kurzvorträge gehalten. Die ganze Vielfalt der Metallorganik kam durch über 620 Poster zum Ausdruck.

Einen fulminanten Auftakt lieferte A. Fürstner (Mülheim an der Ruhr) mit seinem Vortrag über Katalyse für die Totalsynthese. Als aktuelle Entwicklung stellte er unter anderem den Einsatz von Eisenverbindungen als Katalysatoren für Kupplungsreaktionen vor. So lassen sich Alkyl-Grignard-Reagentien in Gegenwart von Eisen(III)-acetylacetonat mit Arylchloriden, -triflaten oder -tosylaten mit hoher Selektivität kuppeln, was Fürstner am Beispiel der Synthese von Amphidinolid X eindrucksvoll demonstrierte.^[1] Interessant ist, dass auch umgekehrt sekundäre Alkylbromide mit Aryl-Grignard-Reagentien gekuppelt werden können.

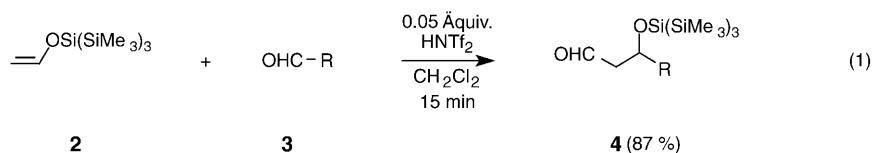
Katalytische enantioselektive C-C-Verknüpfungen auf der Basis chiraler Sulfoximine wurden von C. Bolm (Aachen) vorgestellt. Dabei kamen insbesondere C_2 -symmetrische Bissulfoximine wie auch C_1 -symmetrische Sulfoximine zum Einsatz, die mit einem Baukastensystem in großer Vielfalt zugänglich sind. Das Potenzial dieser Katalysatoren wurde unter anderem anhand von Mukaiyama-Aldolreaktionen und Carbonyl-En-Reaktionen gezeigt. Zweizäh-

M. Murakami (Kyoto) beeindruckte mit sehr eingehenden Untersuchungen zur Torquoselektivität der thermischen konrotatorischen elektrocyclischen Öffnung silyl- und borylsubstituierter Cyclobutenderivate, die im Unterschied zu entsprechend alkylsubstituierten Systemen eine Öffnung nach innen bevorzugen. J. Maddaluno (Rouen) berichtete über chirale Lithiumamide und ihre Anwendung in der asymmetrischen Synthese, wobei wichtige Aggregate ^6Li -NMR-spektroskopisch charakterisiert wurden. H. Yamamoto (Chicago) stellte „designer acid catalysts“ vor. Dahinter verborgen sich Kombinationen von Lewis(L)-mit Brønsted(B)-Säuren (A), was in den Kombinationen BLA, LBA, LLA und BBA zu ganz unterschiedlichen Arten der Aktivierung führt. Das Diol **1** vom BBA-Typ ergab bei Hetero-



1

Diels-Alder-Reaktionen Enantiomerenüberschüsse von bis zu 98%.^[2] Besonders interessant war auch die Anwendung auf die enantioselektive Nitroso-Aldoladdition zur Herstellung von 2-Hydroxyketonen. Eine beachtliche Steigerung der Nucleophilie von Silylenolethern wurde durch den Einsatz der Tris(trimethylsilyl)(TTMSS)-Gruppe erreicht, wie die Mukaiyama-Aldoladdition von **2** und **3** zu **4** zeigt [Gl. (1); R = Alkyl, Tf = Trifluormethansulfonat].



nige Liganden mit chiralem Sulfoximin sowie einem Phosphan-, Phosphit- oder Amin-Coliganden wurden erfolgreich in der Iridium-katalysierten enantioselektiven Reduktion von Iminen eingesetzt, in der mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 98% neue Maßstäbe gesetzt wurden.

Die Silylwanderung ermöglicht hier eine sukzessive Wiederholung im Sinne einer Kaskaden-Mukaiyama-Aldolreaktion, die mit hoher *syn*-Selektivität erfolgt.

Einen wichtigen Platz nahmen bei OMCOS-13 wie schon bei den vorangegangenen Tagungen Palladium-kataly-

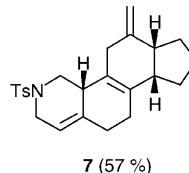
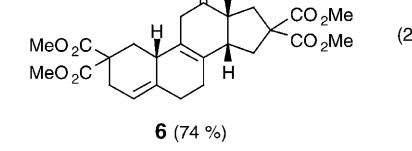
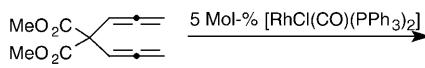
[*] H. Butenschön

Institut für Organische Chemie
Universität Hannover (Deutschland)

[**] 13th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS-13) in Genf vom 17. bis 21. Juli 2005.

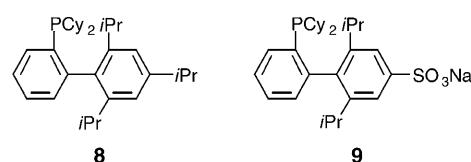
sierte Reaktionen ein. Den Anfang machte hier G. Balme (Lyon) mit Palladium-katalysierten Mehrkomponentenreaktionen zum Aufbau heterocyclischer Verbindungen wie Furanen, γ -Lactonen und heterocyclischen Naturstoffen. Ein wahres Feuerwerk Palladium-katalysierter Reaktionen präsentierte im Anschluss der diesjährige Gewinner des OMCOS-Awards, S. Ma (Shanghai), der über Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen von Allenen vortrug.^[3] Die Carbometallierung von Allenen führt zu π -Allyl-Komplexen oder zu Alkenylmetall-Verbindungen. Schließt sich eine β -Hydrid-Eliminierung an, gelangt man zu neuen Allenen. Auch Ma berichtete über Mehrkomponenten-Reaktionen, die Palladium-katalysiert zu Heterocyclen führten. Das Sahnehäubchen am Ende seines beeindruckenden Vortrages war eine Rhodium-katalysierte Synthese des Steroids **6** aus dem Bisallen **5**, die in 74% Ausbeute gelingt [Gl. (2)]. Wird in **5** die zentrale $(\text{CO}_2\text{Me})_2$ -Gruppe durch NTs (Ts = Toluol-4-sulfonyl) ersetzt, erhält man das Diazasteroid **7** in 57% Ausbeute.

S. L. Buchwald (Cambridge, USA) stellte in seinem Vortrag eine Vielzahl



spezieller, sich vom Biphenyl ableitender Phosphane wie **8** (Cy = Cyclohexyl) vor, mit denen wichtige Palladium-katalysierte Aminierungen sowie Suzuki-Miyaura-Kupplungen auch sterisch gehinderter Arylchloride möglich werden. Interessant ist, dass sich das ähnliche Phosphan **9** bei Sonogashira-Kupplungen in wässriger Phase als nützlich erwiesen hat.

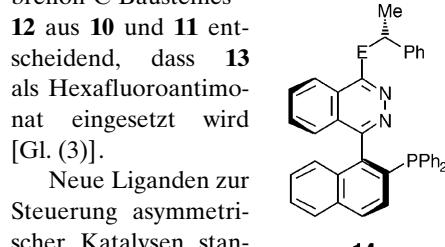
K. Oshima (Kyoto) berichtete über eine Reihe interessanter, Cobalt-katalysierter Reaktionen auf der Basis von Ein-Elektronen-Übertragungen, wobei



sich $[\text{CoCl}_2(\text{dppe})]$ [dppe = Ethan-1,2-diylbis(diphenylphosphan)] als besonders erfolgreich erwiesen hat. Cobalt-Schiff-Base-Komplexe standen im Mittelpunkt des Vortrages von E. N. Jacobson (Cambridge, USA), in dem er eine Vielzahl wichtiger Naturstoffsynthesen vorstellte. Dabei ist unter anderem für die dynamische kinetische Racematspaltung bei der Hetero-Diels-Alder-Cycloaddition in der Synthese des Membranon-C-Bausteines

12 aus **10** und **11** entscheidend, dass **13** als Hexafluoroantimonat eingesetzt wird [Gl. (3)].

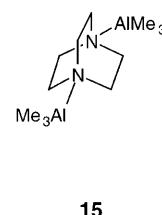
Neue Liganden zur Steuerung asymmetrischer Katalysen standen im Zentrum des Beitrages von E. M. Carreira (Zürich). Als besonders hilf-



reich für asymmetrische Rhodium-katalysierte Michael-Additionen mit 98% ee erwiesen sich chirale Dien-Liganden,^[4] wobei Carreira ausdrücklich auf die relevanten Beiträge von Hayashi (Kyoto) hinwies. Für eine Reihe weiterer asymmetrischer Katalysen wie Hydroborierung oder dipolare Additionen mit Azomethin-Yilden erwies sich die Gruppe der PINAP-Liganden **14** als wertvoll.

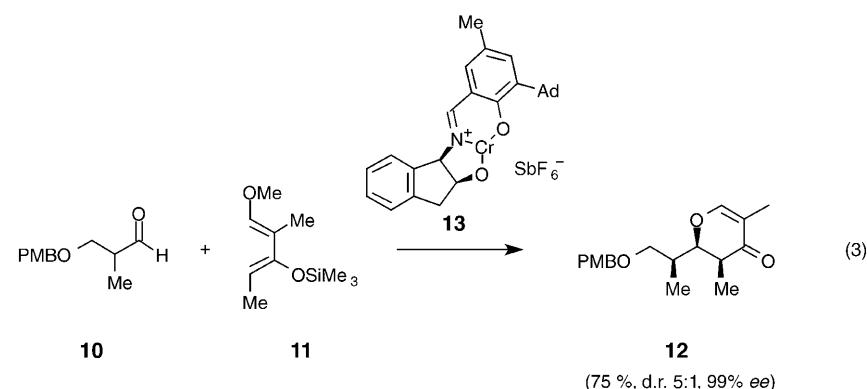
S. Woodward überzeugte mit einem sehr klaren Vortrag über die Anwendung von Organoaluminium-Reagentien. So ermöglicht das 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan(DABCO)-Addukt DABAL (**15**) in Gegenwart chiraler Phosphan-Liganden vom Feringa-Typ

O-PINAP: E = O
N-PINAP: E = NH



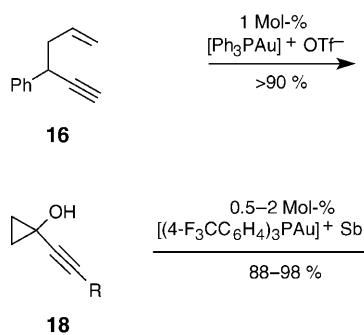
die stereoselektive Methylierung von Aldehyden.

Palladium nimmt nach wie vor eine herausragende Stellung unter den katalytisch bedeutenden Metallen ein, allerdings wird immer wieder über wichtige katalytische Reaktionen mithilfe weniger gebräuchlicher Metalle berichtet. So trug N. Chatani (Osaka) über Galliumtrichlorid-katalysierte Cycloadditionen von Isocyaniden vor, und F. D. Toste (Berkeley) präsentierte eine große Auswahl Gold(I)-katalysierter Reaktionen; dabei stand der Wunsch nach luftstabilen Übergangsmetall-Katalysatoren Pate. Als Prækatalysatoren



wurden neben dem von Schmidbaur eingeführten $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{O}]$ auch das Triphenylphosphangold(I)-triflat eingesetzt, mit dem in über 90% Ausbeute die Isomerisierung des Enins **16** zum Bicyclo[3.1.0]hexen **17** gelingt [Gl. (4)]. Besonders interessant ist auch die Isomerisierung des Alkinylcyclopropanols **18** zum 2-Methylencyclobutanon **19** (88–98%), bei welcher $[(4\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4)_3\text{PAu}]^+\text{SbF}_6^-$ (0.5–2.0 Mol-%) als Katalysator fungiert [Gl. (5)]. Die Reaktion wird durch einen über Gold-Carben-Intermediate verlaufenden Mechanismus erklärt.^[5,6]

M. Sodeoka (Sendai) hielt die *Chemical Communications 40th Anniversary Lecture* über Säure-Basis-Katalyse mit chiralen Palladium-Katalysatoren. Wie bei vielen anderen Vorträgen auch stand hier das 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl(Binap)-Ligandensystem im Mittelpunkt. Der Binap-Bis(aqua)-Komplex des Palladi-



ums weist an den Aqua-Liganden Brønsted- und am Palladium-Atom Lewis-Acidität auf. Auf der Basis des so möglichen Wechselspiels wurden asymmetrisch katalysierte Aldol- und Mannich-Reaktionen sowie Michael-Additionen vorgestellt, die in hervorragenden Ausbeuten und Stereoselektivitäten verlaufen. Letztere sind bemerkenswerterweise auch mit α,β -ungesättigten Aldehyden möglich. Erwähnt werden soll auch die katalytische enantioselektive α -Fluorierung α -mono-substituierter β -Dicarbonylverbindungen sowie β -Ketophosphonate mit $(\text{PhSO}_2)_2\text{NF}$ in bis zu 97% Ausbeute bei 96% ee, wodurch deren Enolisierung

und Racemisierung unterbunden wird.

Nach einem Vortrag von H. Lebel (Montreal) über Nitrene und ihren Einsatz in der metallkatalysierten Aziridinierung beeindruckte B. Lipshutz (Santa Barbara) nicht nur durch den Inhalt seines Vortrages, sondern auch durch seinen besonders mitreißenden Vortragsstil. Im Mittelpunkt stand die Katalyse mit dem wohlfeilen Nickel in Aktivkohle sowie Nickel in Graphit. Negishi-Kupplungen, Aminierungen vom Buchwald-Hartwig-Typ sowie Suzuki-Miyaura-Kupplungen verlaufen in hohen Ausbeuten. Dabei wurde auch gezeigt, wie sehr die Reaktionen durch Mikrowellen-Bestrahlung beschleunigt werden.

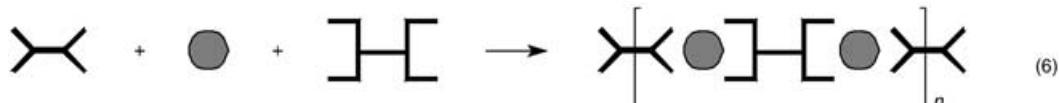
Der wichtige Aspekt planar-chiraler Verbindungen wurde im Vortrag von J. C. Carretero (Madrid) behandelt, der sich mit Sulfenylphosphanylferrocenen als Katalysatoren für asymmetrische C-C-Verknüpfung befasste und unter an-

grund. Er berichtete unter anderem über eine interessante Indolsynthese durch eine Tandemkupplung geminaler Dibromalkane sowie über eine vinylogie Mukaiyama-Mannich-Reaktion.

Die direkte α -Alkylierung oder α -Alkenylierung von Carbonylverbindungen durch Umsetzung mit Ethen oder Ethin war das Ziel von N. Nakamura (Tokio). Dies gelang schließlich durch Umsetzung der entsprechenden Imine mit Lithiumdiisopropylamid, ZnCl_2 und Butyllithium, gefolgt von Ethen, über die Zink-Enolate. Für entsprechende Ethenylierungen von β -Dicarbonylverbindungen durch Umsetzung mit Ethin hat sich Indium(III)-triflat gegenüber dem Zinksalz als überlegen erwiesen.

K. Ding (Shanghai) berichtete in seinem Vortrag, wie man die bei metallorganischen Katalysen üblicherweise eingesetzten Katalysatormengen von 1–5 Mol-% auf 0.1–0.05 Mol-% herabsetzen kann. Dabei machte er sich die asymmetrische Aktivierung achiraler Liganden zunutze. Bei seiner Entwicklung so genannter „self-supported ligands“ handelt es sich um Koordinationspolymere wie **23** aus zwei unterschiedlichen chiralen Bausteinen **20** und **22** und dem Metall **21** [Gl. (6)],^[7] die die Vorteile der heterogenen und der homogenen Katalyse vereinen und beispielsweise bei der enantioselektiven Epoxidierung von Enonen bei 99% Ausbeute Enantiomerenüberschüsse von bis zu 97.6% liefern.

Nach dem Vortrag von C. Genari (Mailand) über Rhodium-katalysierte asymmetrische Hydrierungen mit einähnlichen Phosphoramiditen rundete V. Aggarwal (Bristol) das weite Themenpektrum der metallorganischen Chemie mit einem Vortrag über die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten von Schwefelyliden ab, beispielsweise in der katalytischen asymmetrischen Epoxidierung und in der Naturstoffsynthese.



20, 22: chirale, zweizähnige Liganden
21: Metallatom

Neben den meist hervorragenden Plenarvorträgen hatten auch Kurzvorträge ihren Platz, darunter zwei beeindruckende Vorträge von B. Breit (Freiburg) und J. Takacs (Lincoln), die das Gebiet selbstorganisierter zweizähniger Liganden ausgehend von ganz unterschiedlichen Ansätzen bearbeiteten. Auch der Vortrag von J. Williams (Bath) über *Borrowing Hydrogen Using Transition Metal Catalysis* basierte auf einem kreativen Konzept: Ein primärer Alkohol wird zum Aldehyd oxidiert, der dann in einer Wittig-Reaktion zum Alken umgesetzt wird, das schließlich zum Alkan reduziert wird – insgesamt wird also ein primärer Alkohol alkaliert.

Interessant waren auch der Vortrag von P. Chiu (Hong Kong) über Kupferkatalysierte (Strykers Reagens, $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{CuH}]_6$) Hydrostannylierungen aktivierter Alkine sowie die Anwendungen sekundärer Phosphinoxide nach Li in Titan- und Palladium-katalysierten Aminierungen, über die L. Ackermann (München) berichtete.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Anwendung von metallorganischer Chemie für die organische Synthese nach wie vor hoch attraktiv ist. Die verschiedenen Facetten der asymmetrischen Katalyse sowie Kreuzkupplungen dominierten viele Vorträge. Neben dem immer wieder eingesetzten Palladium kommen zunehmend auch andere Metalle wie Ruthenium oder Rhodium zum Einsatz. In mehreren Vorträgen wurde auf unterschiedliche Weise die Praktikabilität der Katalysen in den Vordergrund gestellt, sei es durch die Verwendung weniger teurer Metalle der ersten Übergangsmetall-Periode (Fe, Ni) oder durch Reaktionen mit heterogenisierten Katalysatoren ohne Luftausschluss. Das Vortragsprogramm war hervorragend zusammengestellt, und die zahlreichen Poster, die auf einer großen Posterparty und anschließend während der gesamten Tagung präsentiert wurden, vermittelten eine sehr kommunikative Atmosphäre. Insgesamt war OMCOS-13 ein großer Erfolg, der zu hohen Erwartungen an das OMCOS-14-Symposium vom 2.8.–6.8.2007 in Nara (Japan) Anlass gibt.

- [1] O. Lepage, E. Kattnig, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15970–15971.
- [2] A. K. Unni, N. Takenaka, H. Yamamoto, V. H. Rawal, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1336–1337.
- [3] S. Ma, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 701–712.
- [4] C. Fischer, C. Defieber, T. Suzuki, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1628–1629.
- [5] J. P. Markham, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9708–9709.
- [6] X. Shi, D. J. Gorin, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5802–5803.
- [7] Y. Liang, Q. Jing, X. Li, L. Shi, K. Ding, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7694–7695.

DOI: 10.1002/ange.200502598



Bayer Chemie Start Up Initiative

Bayer Industry Services (BIS) ist der größte Chemiepark-Betreiber Deutschlands. Mit vier Standorten in der größten Chemieregion Europas. Mit der Bayer Chemie Start Up Initiative holt BIS jetzt den Chemie-Nachwuchs ins Boot:

- Beratung bei der Entwicklung und Umsetzung Ihrer Geschäftsidee
- Entscheidende Kontakte zu Netzwerkpartnern und Kapitalgebern
- Attraktive Leasingmodelle für eine Top-Infrastruktur
- Kooperationsmöglichkeiten mit allen Partnern des Bayer Chemieparks

Ihr Ansprechpartner:
Dr. Volker Wege
Tel.: +49-214-30-6 15 48
Fax: +49-214-30-3 19 18
volker.wege.vw@bayerindustry.de

Bayer Industry Services
GmbH & Co. OHG
51368 Leverkusen
Deutschland
www.bayerindustry.de

focus on your success



Bayer Industry Services