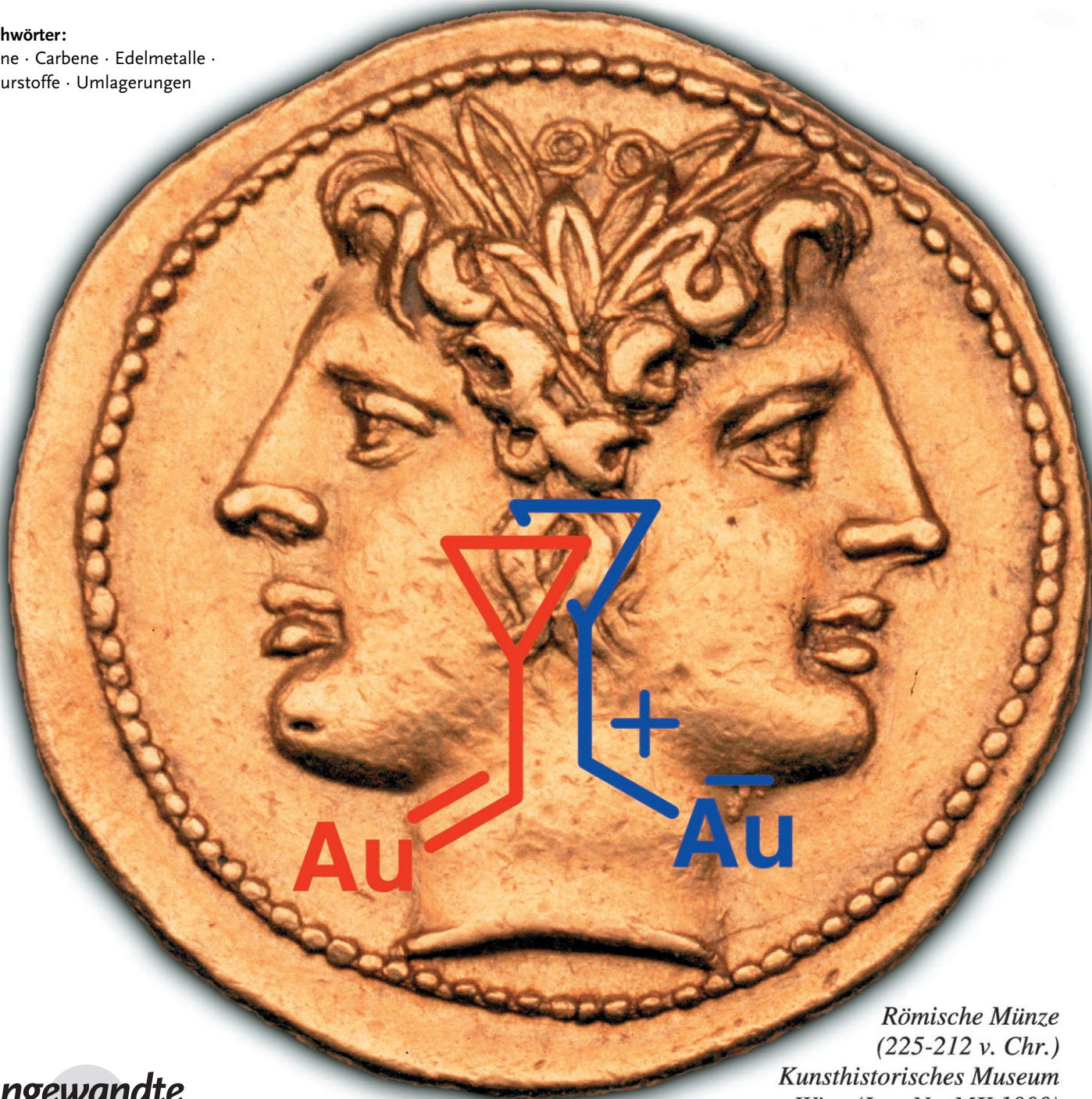


Katalytische carbophile Aktivierung: Platin- und Gold- π -Säuren als Katalysatoren

Alois Fürstner* und Paul W. Davies*

Stichwörter:

Alkine · Carbene · Edelmetalle ·
Naturstoffe · Umlagerungen



Römische Münze
(225-212 v. Chr.)
Kunsthistorisches Museum
Wien (Inv.-Nr. MK 1000)

Platin- und Goldkatalysatoren gewinnen aufgrund ihrer hohen Effizienz und erstaunlichen Vielfalt für atomökonomische Umsetzungen rasch an Bedeutung. Dabei erlaubt es die Korrelation zwischen ihrem chemischen Verhalten und den vorhandenen Strukturdaten, der bekannten Koordinationschemie und den auf relativistischen Effekten beruhenden Besonderheiten ihrer metallorganischen Derivate, grundlegende Prinzipien der katalytischen carbophilen Aktivierung durch π -Säuren zu formulieren. Platin- und Goldkomplexe sind keinesfalls nur ein umweltfreundlicher Ersatz für stöchiometrische π -Säuren, sondern sie erweitern das klassische Reaktivitätsspektrum signifikant. Die in der Literatur geläufigen, aber scheinbar widersprüchlichen Erklärungen ihres Verhaltens auf Basis von Metallcarbenen oder metallstabilisierten, „nichtklassischen“ Carbokationen als reaktiven Zwischenstufen liefern bei genauer Betrachtung eine vereinheitlichte Grundlage für das Verständnis dieses faszinierenden Gebiets. Hier gilt das Hauptaugenmerk der Verbesserung bekannter sowie der Entwicklung neuer Kupplungs-, Cycloisomerisierungs- und Gerüstumlagerungsreaktionen. Auch der Einsatz Platin- und goldkatalysierter Transformationen in Naturstoffsynthesen wird diskutiert.

„Ist es ein lebendig Wesen,
Das sich in sich selbst getrennt?
Sind es zwei, die sich erlesen,
Dass man sie als eines kennt?“

Ginkgo biloba
West-Östlicher Divan, J. W. von Goethe

1. Einführung

Die von Gilbert N. Lewis (1875–1946) formulierte Definition von Säuren und Basen stellt ohne Zweifel eines der erfolgreichsten Konzepte der Chemie dar.^[1,2] Da ihr zufolge jede Spezies mit reaktivem leeren Orbital oder verfügbarem nicht besetztem Molekülorbital als „Lewis-Säure“ gilt, zählen alle Verbindungen mit positiver Nettoladung, und somit jedes Metallkation und jeder kationische Metallkomplex, notwendigerweise zu dieser Kategorie. Die umfassende Gültigkeit und Klarheit dieses Konzepts machen eine enorme Fülle experimenteller Daten verständlich. Dennoch hat es in den vergangenen Jahrzehnten nicht an Versuchen gemangelt, die Vielzahl an „Säuren“, die dieser allgemeinen Definition genügen, näher zu klassifizieren.^[3]

Ein wichtiges qualitatives Schema wurde in diesem Zusammenhang von Pearson eingeführt.^[4] Gemäß seiner Theorie der „harten“ und „weichen“ Säuren und Basen (hard and soft acids and bases, HSAB) stellt die Polarisierbarkeit reaktiver Spezies den Schlüssel zum Verständnis gegenseitiger Affinitäten und der sich daraus ergebenden empirischen Reaktivitätstrends dar.^[5] Trotz zahlreicher Fußangeln, die bei der Anwendung der HSAB-Theorie stets zu beachten sind,^[5] verbreitete sich das Konzept rasch, da es hilft, sich in der enormen Vielfalt chemischen Verhaltens zumindest qualitativ

Aus dem Inhalt

1. Einführung	3479
2. Grundlagen der carbophilen Aktivierung	3480
3. Katalytische und modifizierbare carbophile Aktivatoren	3488
4. Die präparative Umsetzung des Konzepts: Platin- und Goldkatalysatoren in der organischen Synthese	3488
5. Ausgewählte Anwendungen in der Totalsynthese biologisch aktiver Naturstoffe	3506
6. Zusammenfassung	3509

zu orientieren. Einen wesentlich größeren Fortschritt brachte jedoch die Einsicht in die Bedeutung der Grenzorbitalkontrolle mit sich. Im Verein mit der exponentiell wachsenden Leistungsfähigkeit der Computerchemie und den Fortschritten bei der physikalisch-chemischen Charakterisierung reaktiver Zwischenstufen ergibt sich daraus erstmals eine solide Basis für ein quantitatives Verständnis des Säure/Basen-Verhalten im Allgemeinen. Allerdings galten die meisten Arbeiten bislang dem Design und Studium von Lewis-Säuren der Hauptgruppenelemente oder Übergangsmetalle der vierten Periode des Periodensystems.^[2]

Dies änderte sich in den letzten Jahren jedoch rasant. So wurden etwa die vielen Vorzüge von Lewis-Säuren der Lanthanoid-Reihe klar erkannt und intensiv genutzt.^[6] Hingegen rücken die Lewis-Säure-Eigenschaften der späten, „schweren“,^[7] und edlen Metalle, besonders jener der sechsten Periode, erst langsam in den Blickpunkt. Dieses Forschungsgebiet hat allerdings in jüngster Zeit erheblich an Schwung gewonnen und gehört im Moment sogar zu den am raschesten wachsenden Teilbereichen der Katalyseforschung.^[8] Der vorliegende Aufsatz fasst diese Entwicklung zusammen und stellt die speziellen Lewis-Säure-Eigenschaften von Platin- und Goldverbindungen (sowie ihrer unmittelbaren Verwandten) in den Mittelpunkt. Dazu werden zunächst die

[*] Prof. A. Fürstner
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
45470 Mülheim/Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2994
E-Mail: fuerstner@mpi-muelheim.mpg.de
Dr. P. W. Davies
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, Birmingham, B152TT (Großbritannien)
Fax: (+44) 121-414-4403
E-Mail: p.w.davies@bham.ac.uk

vorhandenen strukturellen Informationen sowie ausgewählte computerchemische Daten analysiert, um dem Anwender einen Leitfaden zum Verständnis der scheinbar extrem diversen, in Wahrheit jedoch hoch konsistenten präparativen Ergebnisse an die Hand zu geben, die der zweite Teil dieses Aufsatzes beschreibt. Schließlich belegen ausgewählte Anwendungen im Bereich der Naturstoffchemie das rasch wachsende Vertrauen in die Leistungsfähigkeit gold- oder platinkatalysierter Umsetzungen zur selektiven Modifizierung wertvoller Verbindungen. Da etliche wichtige Fragen noch ungelöst sind, unter denen zweifellos die asymmetrische carbophile Aktivierung am drängendsten ist, soll diese Übersicht die weitere Entwicklung dieses faszinierenden Gebiets beschleunigen helfen.

2. Grundlagen der carbophilen Aktivierung

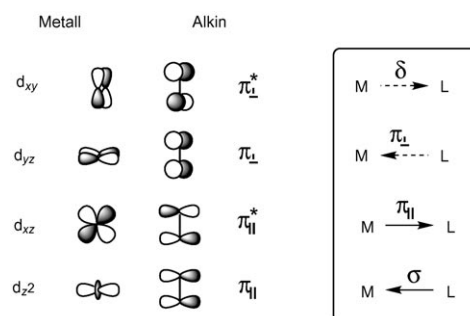
2.1. Strukturelle Aspekte der „ π -Acidität“ und „Alkinophilie“

Die Bindungsverhältnisse von Übergangsmetallkomplexen mit Alkenen oder Alkinen als π -gebundenen Liganden werden üblicherweise anhand des Dewar-Chatt-Duncanson-(DCD)-Modells diskutiert,^[9,10] das die chemische Bindung als eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zweier Fragmente mit geradzahlgiger Elektronenkonfiguration auffasst.^[11,12] An dieser Stelle muss auf eine detaillierte Diskussion verzichtet werden, doch ausgewählte Ergebnisse computerchemischer Analysen sowie relevante strukturelle Informationen sollen mit empirischen Konzepten verknüpft werden, um so eine Grundlage für die Diskussion der in den Abschnitten 4 und 5 zusammengefassten präparativen Resultate zu schaffen.

Allgemein wird im Rahmen des DCD-Modells die Bildung einer σ -Bindung durch Überlappung des π -Systems des Liganden mit einem leeren Metallorbital geeigneter Symmetrie angenommen. Weiterhin ergibt sich durch Rückgabe von Elektronendichte aus einem besetzten d-Orbital des Metalls in ein antibindendes π^* -Orbital des Alkens oder Alkins eine zusätzliche π -Wechselwirkung. Da diese Sicht der Bindungsverhältnisse nach ihrer Einführung in den frühen 1950er Jahren rasch akzeptiert wurde,^[9,10] beschränkte sich die anschließende Debatte im Wesentlichen darauf, die Anteile der synergistischen σ - und π -Bindungen festzulegen und die an der Bindung beteiligten Metallorbitale näher zu spezifizieren. Dabei darf jedoch nicht übersehen werden, dass

auch elektrostatische Wechselwirkungen signifikante Beiträge zur Bindung zwischen Ligand und Metalltemplat liefern können. So zeigen computerchemische Analysen von $[M^+-(C_2H_4)]$ und $[M^+(C_2H_2)]$ ($M = Cu, Ag, Au$) auf hohem theoretischem Niveau, dass etwa die Hälfte der bindenden Wechselwirkungen in diesem Fall elektrostatischer Natur sind.^[13,14]

Für Alkine als Liganden lassen sich im Wesentlichen vier Beiträge zur Bindung ausmachen (Schema 1). So ergeben sich



Schema 1. Qualitatives Orbitaldiagramm für die Wechselwirkung zwischen einem Übergangsmetallzentrum und einem Alkinliganden.

aus der Überlappung der $\pi_{||}$ -Orbitale sowohl die σ -symmetrische $M \leftarrow L$ -Hinbindung als auch die π -symmetrischen $M \rightarrow L$ Rückbindungsanteile. Die hierzu orthogonalen π_{\perp} -Orbitale können zu einer $M \leftarrow L$ - π -Wechselwirkung führen (die bei Alkinen komplexen ins Gewicht fällt, in denen der Ligand als Vierelektronendonator fungiert), während die Überlappung eines freien d-Orbitals des Metalls mit dem unbesetzten π^* -Orbital des Alkins zu einer zusätzlichen $M \rightarrow L$ -Rückbindung führt. Wegen ihrer δ -Symmetrie ist letztere jedoch äußerst schwach und trägt entsprechend wenig zur Stabilisierung des Komplexes bei.

Dieses qualitative Schema lässt sich sehr gut auf die in diesem Aufsatz im Mittelpunkt stehenden d^8 -Platin- und d^{10} -Gold-Komplexe anwenden.^[12] Mit computerchemischen Rechnungen auf hohem Niveau können die einzelnen Beiträge quantifiziert werden.^[12] So macht die σ -Wechselwirkung für den einfachsten Au^+ -Acetylen-Komplex $[Au^+(C_2H_2)]$ den bei weitem größten Anteil am gesamten Orbitalterm aus (ca. 65 %), gefolgt von der $\pi_{||}$ -Rückbindung (ca. 27 %); hingegen



Alois Fürstner promovierte 1987 an der Technischen Universität Graz bei Prof. H. Weidmann. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Prof. W. Oppolzer an der Universität Genf habilitierte er sich 1992 an der TU Graz, bevor er eine Stelle als Arbeitsgruppenleiter am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim annahm. Seit 1998 ist er Direktor an diesem Institut und außerplanmäßiger Professor an der Universität Dortmund. Für seine Arbeiten über metallorganische Chemie, homogene Katalyse, Metathese und Naturstoffsynthese erhielt er zahlreiche Auszeichnungen.



Paul Davies studierte an der Universität Sheffield (MChem, 1999) und promovierte an der Universität Bristol (2003) bei Prof. Varinder K. Aggarwal. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Prof. Fürstner am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim trat er 2006 eine Stelle als Lecturer an der Universität Birmingham an. Seine Forschungsinteressen liegen im Bereich der Entwicklung neuer Strategien für die Katalyseforschung sowie dem Design homogener Katalysatoren und deren Anwendung in der Synthese.

ist der Beitrag des orthogonalen π_{\perp} -Terms klein (ca. 7 %), während der δ -Bindungsanteil in erster Näherung vernachlässigt werden kann (ca. 1 %). Daher ist festzuhalten, dass Alkine (ebenso wie Alkene) starke Zweielektronen- σ -Donoren, jedoch nur schwache π -Akzeptoren für Au^{I} (sowie Pt^{II}) darstellen, obwohl die Rückbindungsanteile nicht gänzlich vernachlässigt werden dürfen.^[13a, 14, 15]

Komplexbildung geht notwendigerweise mit strukturellen Änderungen des Metallfragments sowie seiner Liganden einher. Als Folge einer Netto-Verschiebung von Elektronendichte aus dem bindenden π -Orbital in das antibindende π^* -Orbital sagt das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell die Verlängerung der Doppel- bzw. Dreifachbindung des gebundenen Alkens bzw. Alkins voraus. Damit einher geht eine partielle Pyramidalisierung von Alkenen bzw. eine Abwinkelung von Alkinen. Da man die messbare Abweichung von der Geometrie des freien Liganden als Indiz für das Maß an Rückbindung ansehen kann, lohnt sich ein genauerer Blick auf die Struktur repräsentativer Metall-Alkin- und Metall-Alken-Komplexe.

Das Zeise-Salz $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ (**1**) war nicht nur die erste definierte metallorganische Verbindung überhaupt (auch wenn ihre tatsächliche Struktur erst viel später erkannt wurde), sondern es darf auch als Prototyp eines π -Komplexes gelten.^[16] Verschiedene voneinander unabhängige Strukturbestimmungen haben gezeigt,^[17] dass der Ethenligand senkrecht zur Ebene des Cl_3Pt^+ -Fragments steht ($\Phi = 90.0^\circ$), die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung nur geringfügig gestreckt ist (137 pm in **1** verglichen mit 135 pm in freiem Ethen), und das Alken auch im Komplexverband kaum von der Planarität abweicht (Abbildung 1). Diese strukturellen Eigenschaften legen nahe,



Abbildung 1. Struktur des Komplexanions **1** des Zeise-Salzes im Festkörper und eine schematische Darstellung dieser Verbindung.

dass das Alken zwar als starker σ -Donor, jedoch nur als sehr schwacher π -Akzeptor fungiert, was ausgezeichnet mit den theoretischen Erkenntnissen sowie der Analyse spektroskopischer Daten dieses klassischen Komplexes übereinstimmt.^[18] Die daraus resultierende Verringerung der Elektronendichte macht den Liganden nukleophil angreifbar. Es ist wahrscheinlich, dass der analoge Ethenkomplex von PdCl_2 ähnliche Eigenschaften aufweist. Die induzierte Elektrophilie stellt somit die Grundlage für die Wacker-Hoechst-Oxidation und zahlreiche verwandte Umsetzungen dar, die während der letzten Jahrzehnte entwickelt wurden.^[19] Die Fähigkeit eines Pd^{II} -Fragments, als „ π -Säure“ zu fungieren, zeichnet somit für eine der zurzeit größten industriellen Anwendungen der homogenen Katalyse verantwortlich (Ethen \rightarrow Acetaldehyd, ca. 3×10^6 Jahrestonnen).^[19e]

Beim formalen Ersatz des Olefins in **1** durch ein endständiges oder internes Alkin ergeben sich strukturell nur marginale Änderungen.^[20, 21] Auch in diesem Fall ist die

nahezu senkrechte Orientierung des π -Liganden relativ zur Cl_3Pt^+ -Ebene aus dem in Abbildung 2 gezeigten Beispiel gut erkennbar.^[22] Ebenso werden nur ein geringfügiges Abknicken des gebundenen Alkins sowie eine kleine Änderung der

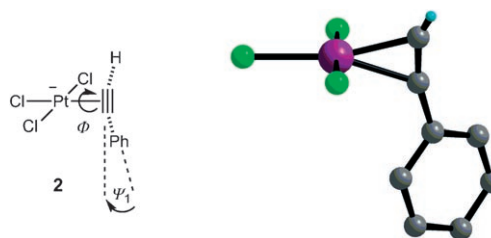


Abbildung 2. Struktur des Komplexanions $[\text{PtCl}_3(\text{PhC}\equiv\text{CH})]^-$ (**2**) im Festkörper und eine schematische Darstellung dieser Verbindung; $\Phi = 82.5^\circ$; $\Psi_1 = 15.2(9)^\circ$; $r_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1.23(1)$ Å (vgl.: $r_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1.208(1)$ Å in freiem Phenylacetylen).^[20b]

Streckschwingungsfrequenz der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung ($\tilde{\nu} = 1908 \text{ cm}^{-1}$ in Komplex **2**, $\Delta\tilde{\nu} < 10\%$) verzeichnet. Mullikan-Populationsanalysen weisen wiederum auf die Dominanz der σ -Donorbindung gegenüber der π -Rückbindung hin, woraus eine positive Partialladung am Liganden resultiert.^[20] Entsprechend wurden in der frühen Literatur Alkine in der Koordinationssphäre eines elektronenziehenden Pt^{II} -Fragments als komplexgebundene Carbokationen angesprochen.^[23, 24] Auch wenn diese Sicht die tatsächlichen Bindungsverhältnisse zu sehr vereinfacht, lässt sich daraus dennoch auf das chemische Verhalten solcher Ligandsysteme schließen; weiter unten wird auf diesen Aspekt noch näher einzugehen sein (siehe Abschnitt 4.3). Ebenso soll bereits an dieser Stelle darauf verwiesen werden, dass die Alkineinheit in Komplexen vom Typ **2** einem raschen Ligandenaustausch unterliegt und leicht durch Ethen ersetzt werden kann, was von offensichtlicher Bedeutung für die Diskussion der katalytischen Eigenschaften solcher Systeme ist. Dadurch wird der rasche Austausch des gebildeten Produkts gegen neues Substrat und somit der „Turnover“ des katalytisch wirksamen Metalltemplats gewährleistet.

Diese auffälligen Strukturmerkmale sind keineswegs auf die oben diskutierten Chloroplatinat-Komplexe beschränkt, sondern zeigen sich auch an deren neutralen Gegenstücken. Selbst die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen in Komplex **3** sind nur wenig vom Metallatom weg gebogen ($\Psi \approx 15^\circ$; Abbildung 3).^[25]

Diese strukturellen Charakteristika von Pt^{II} -Komplexen werden durch Vergleich mit dem in Abbildung 4 wiedergegebenen Pt^0 -Komplex **4** besonders deutlich. Das in diesem Fall viel elektronenreichere Metallfragment führt zu einer signifikanten Rückbindung von Elektronendichte in das π_{\parallel}^* -Orbital des Alkins, was sich im deutlich erkennbaren *Z*-Olefin-Charakter des Liganden niederschlägt, der um 60° von der Linearität abweicht. Überdies wird eine nahezu koplanare Anordnung des Liganden in Bezug auf die P-Pt-P-Ebene erzwungen, die C-C-Bindungslänge erheblich vergrößert, und die Streckschwingungsfrequenz des „Alkins“ signifikant herabgesetzt ($\tilde{\nu} = 1750 \text{ cm}^{-1}$). Entsprechend ist Verbindung **4** am besten als „Metallacyclopropen“ und nicht als einfacher π -

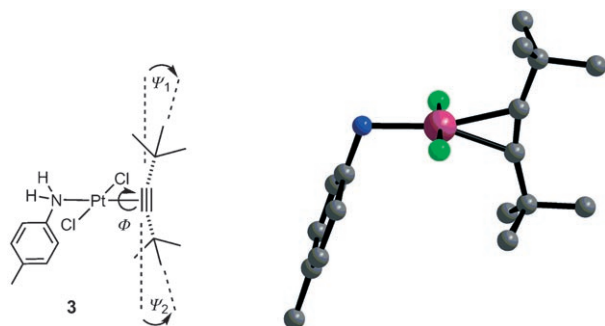


Abbildung 3. Struktur von $[\text{PtCl}_2(\text{tBuC}\equiv\text{tBu})(\text{MeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)]$ (**3**) im Festkörper und eine schematische Darstellung dieses Komplexes; $\Phi = 90.1^\circ$; $\Psi_1 = 14.7^\circ$; $\Psi_2 = 18.4^\circ$; $r_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1.24 \text{ \AA}$.



Abbildung 4. Struktur des Komplexes $[\text{Pt}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)_2]$ (**4**) im Festkörper und eine schematische Darstellung, die den Platinacyclopropen-Charakter der Verbindung erkennen lässt; $\Phi = 3.99^\circ$; $\Psi = 60.0^\circ$; $r_{\text{C}\equiv\text{C}} = 1.32 \text{ \AA}$.

Komplex aufzufassen. Damit ist auch die signifikante Rotationsbarriere des Liganden um die imaginäre Achse zwischen dem Metall und dem Mittelpunkt der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung in Einklang.^[11] Derartige Bindungsverhältnisse sind für Alkin- (und Alken-)Komplexe mit elektronenreichen Templaten der späten Übergangsmetalle ebenso wie für Komplexe zahlreicher früherer Übergangsmetalle in unterschiedlichen Oxidationsstufen typisch.^[11,26] Wegen des dem Alkin durch die starke Rückbindung von Elektronendichte in das antibindende π^* -Orbital aufgezwungenen „Olefincharakters“ lassen sich selbst so gespannte und reaktive Fragmente wie Cycloheptin oder Arine stabilisieren (Abbildung 5).^[27,28] Generell können Komplexe vom „Metallacyclopropen-“ oder „Metallacyclopropan-Typ“ als C-Nukleophile gelten.

Die oben anhand ausgewählter Beispiele beschriebenen Bindungsverhältnisse in unterschiedlichen Platinkomplexen sind statistisch signifikant.^[29,30] So korreliert die Zunahme der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungslänge sehr gut mit der Abweichung des Alkinliganden von der Linearität (Abbildung 6). Ebenso sind

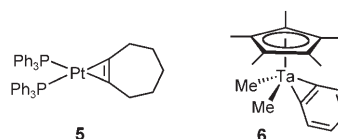


Abbildung 5. Stabilisierung von Cycloheptin und einem Arin in den Metallacyclopropen-artigen Komplexen **5** bzw. **6** als Folge der starken Rückbindung.

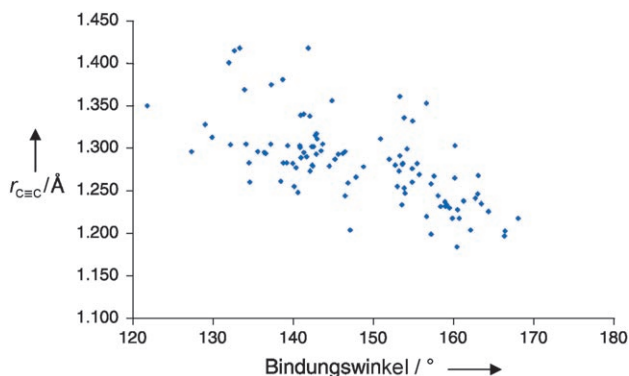


Abbildung 6. Korrelation zwischen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungslänge und der Abweichung von der Linearität für Alkinliganden in der Koordinationssphäre einkerniger Platinkomplexe.

die $\text{Pt}\cdots\text{C}$ -Abstände in Pt^0 -Alkin-Komplexen (durchschnittlich $2.03(2) \text{ \AA}$) deutlich kürzer als diejenigen in Pt^{II} -Komplexen (durchschnittlich $2.19(6) \text{ \AA}$),^[31] was wiederum ihren Metallacyclopropen-Charakter widerspiegelt. Auch in den beobachteten Diederwinkeln Φ zwischen den Ebenen der Pt -Alkin-Einheit und des jeweiligen PtL_n -Fragments (L = unbeteiligter Ligand, „spectator ligand“) zeigen sich charakteristische Unterschiede. Für alle im Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC) verfügbaren vierfach koordinierten Platinkomplexe mit einem einzelnen, seitwärts („side on“) gebundenen Alkinliganden liegen die experimentell bestimmten Diederwinkel Φ zwischen 0° und 10° , sofern es sich um Pt^0 -Komplexe handelt, während sie für Platin der formalen Oxidationsstufe $+ \text{II}$ über 75° liegen (Abbildung 7).^[32]

Computerchemische Analysen der Bindungsverhältnisse von Au^+ -Komplexen auf hohem theoretischem Niveau weisen Ethen als im Vergleich zu Acetylen etwas stärkeren σ -Donor aus.^[14,30] Daher ist es unwahrscheinlich, dass dieses Metallkation in der Lage ist, zwischen den unterschiedlichen π -Systemen mehrfach ungesättigter Substrate, z. B. von Eninen, sauber zu differenzieren; allenfalls sollte die Alkin-einheit benachteiligt sein. Die in vielen Au^{I} - und Pt^{II} -katalysierten Umsetzungen beobachtete hohe Selektivität zugunsten des Alkins als dem eigentlichem Ausgangspunkt der Reaktion hat daher – mit hoher Wahrscheinlichkeit – kinetische Ursachen. Die scheinbare Affinität der späten Übergangsmetall-Katalysatoren zum Alkin als Reaktionspartner („Alkinophilie“) geht also vermutlich auf die Bevorzugung dieses π -Systems beim Angriff durch das Nukleophil zurück.^[33]

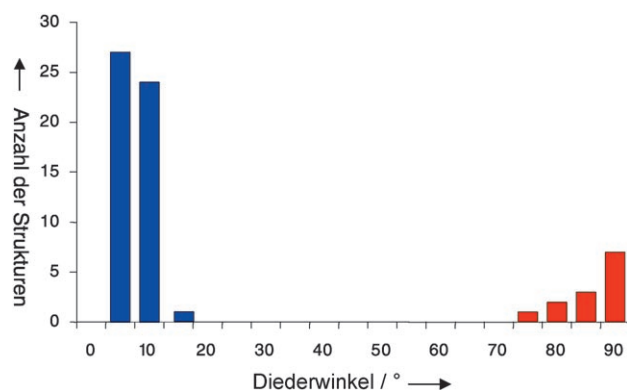
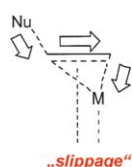


Abbildung 7. Diederwinkel zwischen der Platin-Alkin-Ebene und der Ebene des PtL_n -Fragments für vierfach koordinierte Platin-Einkernkomplexe mit einem Alkinliganden. Das Histogramm korreliert die Anzahl der in der CCDC verfügbaren Strukturen mit den gemessenen Diederwinkeln. Blau: Pt^0 -Komplexe; rot: Pt^{II} -Komplexe.

Alle bisherigen Argumente bezogen sich auf den Grundzustand des jeweiligen Komplexverbunds; es ist daher notwendig, auf deren Relevanz für die Diskussion der Reaktivität π -gebundener Liganden einzugehen, wofür Rechnungen an verschiedenen Modellsystemen wiederum wichtige Anhaltspunkte liefern. Diese zeigen etwa, dass der Übergangszustand nukleophiler Additionsreaktionen an derartige Komplex-Ligand-Systeme meist weitab der η^2 -Gleichgewichtsstruktur liegt.^[34] Heute ist allgemein akzeptiert, dass das Verschieben des ML_n -Fragments entlang der Bindungsachse des Alkins oder Alkens („slippage“) mit der Aktivierung des Liganden Hand in Hand geht.^[35,36] So erhöht sich die Elektrophilie im Zug der $\eta^2 \rightarrow \eta^1$ -Deformation, die auch die Überlappung zuvor orthogonaler Orbitale erlaubt und so den Ladungstransfer vom eintretenden Nukleophil auf den π -Liganden und letztlich auf das Metall erleichtert, namentlich in kationischen Komplexen (Schema 2).^[37,38] Diese Sichtweise



Schema 2. Die Verschiebung („slippage“) eines π -aciden Metallfragments entlang der Bindungsachse während eines nukleophilen Angriffs auf den gebundenen Liganden führt zu einer Umverteilung von Elektronendichte.^[37c,45]

ist intuitiv leicht nachvollziehbar, führt doch die aus der Verschiebung des Metallfragments resultierende Deformation unweigerlich entlang der Reaktionskoordinate.

Dieselben theoretischen Arbeiten weisen aber explizit darauf hin, dass alle Faktoren, die zur Aktivierung eines Alkens oder Alkins im Übergangszustand der Reaktion nötig sind, bereits im η^2 -Grundzustand des Metallkomplexes vorgebildet erscheinen.^[35a] Unter dieser Prämisse lassen sich anhand der oben diskutierten, repräsentativen kristallographischen und spektroskopischen Daten deren Reaktivitäten vernünftig abschätzen.

Dabei muss allerdings betont werden, dass die Bindungsverhältnisse eines reinen „Donor-Akzeptor-Typs“ auf der einen Seite und des entsprechenden „Metallacyclopropan(propen)-Typs“ auf der anderen Seite nichts als die Extreme eines Kontinuums darstellen.^[39] Dennoch ist es nach

unserer Auffassung sinnvoll und angebracht, alle Metallfragmente als „ π -Säuren“ zu bezeichnen, die in der Lage sind, die Netto-Elektronendichte von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen durch Komplexbildung herabzusetzen.^[40] Koordination an solche Elektronensenken induziert eine positive Partialladung am Liganden und bewirkt somit den elektrophilen Charakter des gebundenen π -Systems; dies ist vergleichbar mit der Wirkung klassischer Lewis-Säuren wie TiCl_4 oder ZnCl_2 auf Carbonylgruppen.^[41] Dabei ist es die Verschiebung des Metallfragments weg von der symmetrischen η^2 -Koordinationsgeometrie, die im Übergangszustand der Reaktion zur produktiven Orbitalüberlappung zwischen dem verzerrten π -System und dem angreifenden Nukleophil führt. Insgesamt sind „ π -saure“ Metallfragmente als „weiche“ Verwandte der klassischen Lewis-Säuren mit ihrer Affinität zu den „harten“ Heteroelementen aufzufassen.^[40,41] Die Bindung von Alkinen oder Alkenen an „ π -saure“ Template zieht insgesamt mehr Elektronendichte aus dem Liganden ab, als diesem durch Rückbindung erstattet wird, wobei jedoch elektrostatische Wechselwirkungen keinesfalls vernachlässigt werden dürfen. Als strukturelle Charakteristika der resultierenden elektrophilen Komplexe sind zu nennen:

- geringfügige Unterschiede in den C-C-Bindungslängen zwischen dem koordinierten und dem freien Liganden,
- nahezu lineare oder trigonale Koordinationsgeometrien der jeweiligen Alkin- bzw. Alken-Liganden,
- ein geringes Maß an Rehybridisierung der betroffenen C-Atome (dies ist z.B. aus Kristalldaten oder den entsprechenden $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten abzuschätzen),
- niedrige Barrieren für die Rotation des Liganden um die Achse zum Metall.^[42]

Schwingungsspektroskopische Daten, insbesondere die C-C-Streckschwingung des π -Systems, können ebenfalls wertvolle Anhaltspunkte ergeben, obgleich Raman- und IR-Spektren in diesem Zusammenhang nicht völlig eindeutig sein müssen.^[43] Zuletzt sei an dieser Stelle wiederholt, dass zahlreiche experimentelle Beobachtungen und theoretische Untersuchungen die intuitive Sicht untermauern, wonach Metallfragmente mit positiver Ladung – im Vergleich zu den neutralen Analoga – zu erhöhter Elektrophilie am gebundenen Liganden führen.^[44,45]

2.2. Reaktivität π -acider Systeme

Neben Pt^{II} und Au^{I} fallen zahllose andere Elektrophile unter die oben gegebene Definition von „ π -Säuren“. Indes ist die Komplexbildung und damit einhergehende Aktivierung einer Mehrfachbindung allenfalls der erste Schritt einer (katalytischen) Umsetzung. Daher steht noch eine eingehendere Erörterung aus, warum gewisse π -Säuren für katalytische Zwecke besser geeignet sind als andere.

Wichtige Unterschiede werden beim Vergleich des Reaktionsverhaltens eines Protons (H^+) mit den dazu isolobalen Fragmenten LAu^+ und Hg^{2+} unmittelbar ersichtlich.^[46] Es ist chemisches Allgemeingut, dass durch Brønsted-Säuren katalysierte Additionsreaktionen an Olefine oder Alkine in der Regel harsche Bedingungen erfordern und zu zahlreichen

Nebenreaktionen der intermediär auftretenden Carbokationen führen können.^[47] Der Ersatz des Protons durch isolobales Hg^{2+} stellt eine klassische Lösung dieses Problems dar.^[48] Wegen des „weichen“ Charakters dieses großen und somit gut polarisierbaren Kations ist eine hohe Affinität zum jeweiligen Substrat sichergestellt, was sich in schonenden Reaktionsbedingungen und hohen Ausbeuten niederschlägt. Spektroskopische Daten belegen eindeutig den Elektronenmangel am Liganden des intermediär gebildeten π -Komplexes; der anschließende Angriff des Nukleophils erfolgt in *trans*-Stellung zum Metallfragment.^[49,50] Obwohl Additionsreaktionen an Alkine häufig mit katalytischen Mengen an Hg^{II} auskommen,^[48,51] ist die gebildete $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-Hg}$ -Bindung bei analogen Reaktionen von Alkenen in der Regel kinetisch stabil, was einen separaten Schritt zur Ablösung des Produkts vom Metall erfordert. Entsprechend benötigen solche Umsetzungen stöchiometrische Mengen toxischer Quecksilbersalze.

Dieser Nachteil kann zumeist durch Verwendung von LAu^+ (oder Pt^{II} , siehe unten) überwunden werden. Dieses carbophile Fragment ist kaum toxisch; es verbindet eine hohe Affinität zum π -System mit dem Vorteil einer unter den Reaktionsbedingungen leicht spaltbaren Kohlenstoff-Metall-Bindung, was einen effizienten Katalysezyklus gewährleistet. Daher mag es nicht überraschen, dass die Addition von MeOH an Alkine als eine der ersten praktikablen Anwendungen der Goldkatalyse in einem industriellen Labor erforscht wurde.^[52] Obwohl Rechnungen zunächst einen *syn*-Additionsmechanismus suggerierten,^[146b] ist heute allgemein anerkannt, dass die Reaktionen dem üblichen Schema einer *trans*-Addition folgen (siehe unten).^[53] Dieses Konzept ist dabei keineswegs auf Alkohole als Nukleophile beschränkt, sondern es ließ sich in der Folge auf eine Fülle inter- und intramolekularer Additionsvorgänge diverser Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Nukleophile erweitern. Abschnitt 4 gibt dafür nicht nur zahlreiche Beispiele, sondern bietet auch eine eingehendere mechanistische Diskussion.

Die isolobale Beziehung zwischen H^+ und LAu^+ sowie eine gewisse Verwandtschaft in ihrem chemischen Verhalten mag dazu verleiten, Edelmetallkatalysatoren lediglich für carbophile, aber teure Äquivalente für Protonen zu halten; dies hieße jedoch ihre faszinierenden Eigenschaften übersehen, die wiederum aus computerchemischen Untersuchungen im Verein mit strukturellen Daten erkennbar werden.

Ab-initio-Untersuchungen einer großen Zahl „nackter“ $[\text{M}=\text{CH}_2]^+$ -Spezies haben die außerordentlich hohen Bindungsenergien von Carbenen der 5d-Übergangsmetalle verdeutlicht, wobei das Maximum bei Pt liegt.^[54,55] Dabei ist sowohl für Platin als auch für Gold von weitgehend dativen Bindungsverhältnissen auszugehen.^[54] Im Licht des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells besitzt die Orbitalüberlappung zwischen dem Elektronenpaar der Singulett-Carben-Einheit und einem unbesetzten (Hybrid)Orbital am Metallatom σ -Symmetrie. Neben dieser dativen Hinbindung ergibt sich aus der Überlappung des d_{xz} -Orbitals am Metall mit einem leeren p_x -Orbital des Liganden eine zusätzliche π -Rückbindung (Abbildung 8). Angesichts der oben erwähnten Berechnungen der Bindungsstärken können Au und Pt als Zentralatome offenbar auf diese Weise Elektronendichte vom Metall an

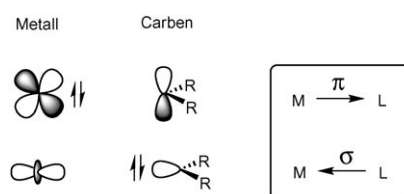


Abbildung 8. Die dominanten Orbitalwechselwirkungen in Fischer-Carben-Komplexen.

einen Carbenliganden zurückführen. Diese Fähigkeit steht im Gegensatz zur lediglich geringfügigen Rückbindung aus denselben Zentralatomen in die π^* -Orbitale von Alkin- oder Alkenliganden. Gold- und Platinfragmente sind demnach in der Lage, C-C-Dreifachbindungen (Doppelbindungen) effektiv für einen nukleophilen Angriff zu aktivieren, zugleich aber auch befähigt, etwaige „Carben-Zwischenstufen“ zu stabilisieren; andere späte 5d-Elemente verhalten sich vermutlich ähnlich.^[55] Die erhebliche Stabilisierung von Methylenfragmenten ist nicht zuletzt auch für die bemerkenswerte Fähigkeit von Pt^+ und seinen Nachbarn verantwortlich, selbst Methan spontan zu dehydrieren.^[54,55] Die berechnete Verkürzung und markante Verstärkung der Metall-Carben-Bindungen ist zu einem erheblichen Teil auf relativistische Effekte zurückzuführen, die für Gold besonders ausgeprägt sind (siehe Abschnitt 2.3).^[55–57]

Wegen ihrer wahrscheinlichen Rolle als reaktive Zwischenstufen in vielen platin- und goldkatalysierten Reaktionen ist es angezeigt, die heute verfügbaren strukturellen Informationen über Carbenkomplexe dieser späten Übergangsmetalle näher zu erörtern. Dabei sei zunächst festgehalten, dass typische Fischer-Carbenkomplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit entsprechenden Goldsalzen einen raschen Carben-Transfer eingehen,^[58] was auf eine hohe thermodynamische Stabilität von Goldcarbenen hinweist, die sowohl für Au^{III} als auch für Au^{I} bekannt sind; letztere sind erwartungsgemäß linear koordiniert (Abbildung 9).^[59] Allerdings ist aus den molekularen Festkörperstrukturen klar ersichtlich, dass die C-Au-„Carben“-Bindung solcher Spezies allenfalls geringfügigen Doppelbindungscharakter aufweist.^[60] Vielmehr ist der C-N-Abstand relativ kurz,^[61] was auf eine effektive Stabilisierung des „Carben“-Zentrums durch eine $p_\pi\text{-}p_\pi$ -Wechselwirkung mit dem Heteroatom hindeutet.

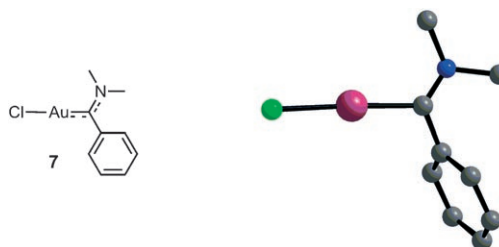


Abbildung 9. Struktur eines Fischer-„Carben“-Komplexes von Au^{I} im Festkörper und eine schematische Wiedergabe der Bindungsverhältnisse; $r_{\text{Au-C}} = 2.02(3) \text{ \AA}$.^[59]

Die Struktur von Komplex **8** ist für das Verständnis der Reaktivität von Alkinen in der Koordinationssphäre von Gold noch wichtiger (Abbildung 10).^[62] Auf den ersten Blick mag **8** als Vinylgold-Verbindung erscheinen, die an ein $(\text{CO})_5\text{W}^-$

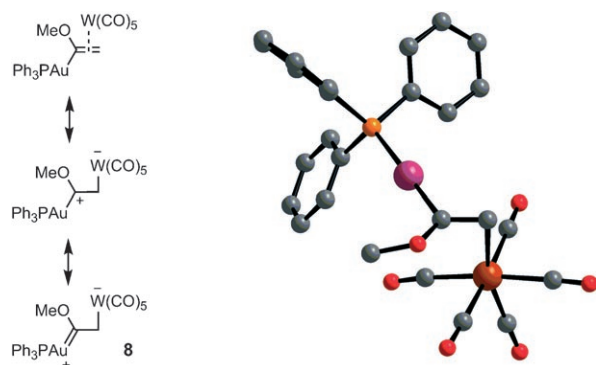


Abbildung 10. Struktur des Gold-„Carben“-Komplexes **8** im Festkörper und die zugehörigen mesomeren Grenzformen, deren Zusammenschau die tatsächlichen Bindungsverhältnisse widerspiegelt; $r_{\text{Au-C}} = 2.067(4)$ Å.

Templat koordiniert ist; eine genauere Betrachtung der Bindungslängen und -ordnungen zeigt jedoch, dass die mesomeren Grenzformen eines Carbenkomplexes und, in noch höherem Maß, die eines durch Gold stabilisierten Carbokations dominieren. Dieses Bild erinnert in seiner Gesamtheit an den in Schema 2 dargestellten, berechneten Übergangszustand, bei dem die Verschiebung eines π -aciden Metallfragments (im konkreten Fall: LAu^+) den daran koordinierten π -Liganden für den Angriff eines externen Nukleophils (in diesem Fall das $(\text{CO})_5\text{W}^-$ -Templat) aktiviert, und zugleich das sich bildende „Carben“ durch Rückbindung stabilisiert. Wie bereits im Fall von Verbindung **7** muss auch hier explizit darauf hingewiesen werden, dass die gewählte Schreibweise einer „ $\text{Au}=\text{C}$ “-Doppelbindung lediglich illustrativen Zwecken dient. Dies wird offenbar, wenn man berücksichtigt, dass die gemessene Bindungslänge ($2.067(4)$ Å) jene von typischen $\text{C}(\text{sp}^2)$ -Au-Einfachbindungen sogar übertrifft,^[60] sodass eine signifikante positive Partialladung am „carbenoiden“ C-Atom verbleiben muss.^[62] Es ist somit weitgehend ein semantisches Problem, ob man Verbindung **8** als „Goldcarben“ oder vielmehr als ein durch Gold „stabilisiertes Carbokation“ ansieht. Uns erscheint in diesem Zusammenhang die Verwendung des Terminus „Carbenoid“ angebracht, um diese nicht auflösbare Doppeldeutigkeit sprachlich zum Ausdruck zu bringen.^[63] Zwar ist es in der Literatur üblich, mit diesem Begriff Simmons-Smith-Reagentien zu belegen, die entweder als Carbene oder C-Nukleophile fungieren, doch scheint er ebenso gut geeignet, die Dualität im Verhalten der in diesem Aufsatz erörterten reaktiven Zwischenstufen adäquat zu beschreiben.

Die Bindungsverhältnisse der bekannten Platincarbene ähneln in hohem Maß denen der entsprechenden Goldverbindungen.^[64,65] Sogar Fischer-Carbene des Palladiums zeichnen sich durch erheblichen Einfachbindungscharakter der $\text{C}(\text{sp}^2)$ -Metall-Bindung aus,^[66] selbst wenn elektronenreiche Liganden die Koordinationssphäre vervollständigen.

Zwei repräsentative Beispiele sind in Abbildung 11 und Abbildung 12 dargestellt. Auch in diesen Fällen sprechen die strukturellen Parameter dafür, dass die jeweiligen „Carbenliganden“ in hohem Maße metallstabilisierten Carbokationen ähneln.^[24,63,67]

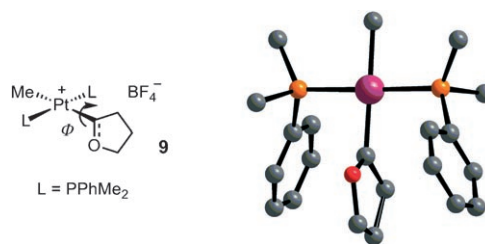


Abbildung 11. Struktur der kationischen Einheit von Komplex **9** im Festkörper und eine schematische Darstellung dieser Verbindung; $\Phi = 87.3(6)^\circ$; $r_{\text{Pt-C}} = 2.00(2)$ Å.

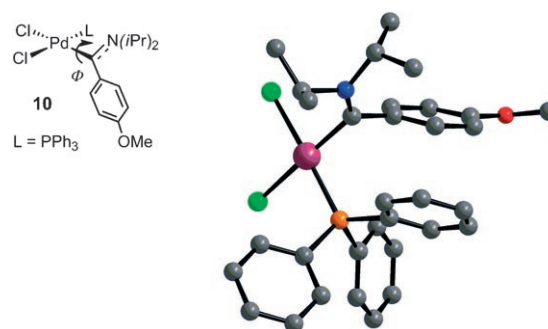
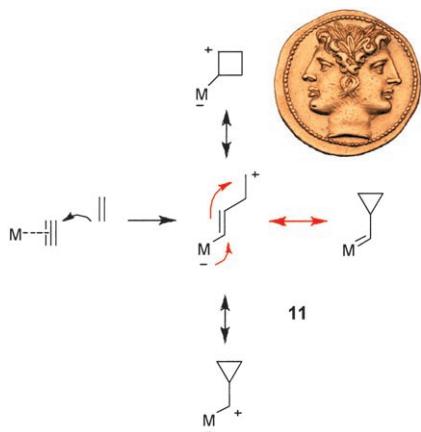


Abbildung 12. Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cl}_2\text{Pd}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe})\text{Ni}(\text{Pr})_2]$ (**10**) im Festkörper und eine schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse; $\Phi = 74.3^\circ$; $r_{\text{Pd-C}} = 1.9937(12)$ Å.

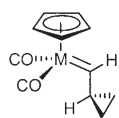
Wie in Abschnitt 4 näher ausgeführt wird, zeichnen sich „Carbenkomplexe“ als reaktive Zwischenstufen mit hoher Wahrscheinlichkeit für viele der katalytischen Umsetzungen verantwortlich, die im Verlauf des letzten Jahrzehnts entwickelt worden sind. Werden durch π -Säuren aktivierte Alkine von einem Alken als nukleophile Partner angegriffen, so bilden sich „Metallcarbene“ mit benachbartem Cyclopropylyring (Schema 3). Vor dem eben erwähnten Hintergrund mag es kaum überraschen, dass in der Literatur zwei scheinbar widersprüchliche Sichtweisen vertreten sind, um das Verhalten derartiger Zwischenstufen zu beschreiben – je nachdem ob man der „Carben“-Sichtweise anhängt, oder sie vielmehr als metallstabilisierte Carbokationen auffasst.^[68] Im letzteren Fall ist die Nähe zu „nichtklassischen Kationen“ offensichtlich, da sich als Extreme ein „Cyclopropylmethyl-“, „Homoallyl-“ und ein „Cyclobutyl-Kation“ formulieren lassen.^[69]

Nach unserem Wissen wurden derartige Spezies für $\text{M} = \text{Au}, \text{Pt}$ bisher weder isoliert noch strukturell charakterisiert, obwohl analoge Komplexe anderer Metallfragmente gut untersucht sind.^[70–72] So ist es für die nachfolgende Diskussion von erheblicher Bedeutung, dass die spektroskopischen Daten der nahe verwandten, nichtstabilisierten Komplexe **12** ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) ein großes Maß an Delokalisation positiver



Schema 3. Der Angriff eines Alkens auf ein durch ein π -saurer Metalltemplat aktiviertes Alkin führt zur Bildung von Metall-Cyclopropyl-„Carbenoiden“, die erheblichen „nichtklassischen“ Carbokationen-Charakter aufweisen.

Ladungsdichte in den Cyclopropylring belegen, wobei die experimentellen Befunde denen freier Cyclopropylmethylkationen in Lösung erstaunlich nahe kommen (Abbildung 13).^[70]



12, M = Fe, Ru

Abbildung 13. „Cyclopropylcarbene“ des Eisens und Rutheniums mit starkem Kationcharakter.

Eine Zusammenschau aller verfügbaren Daten für die Platin- und Goldserie lässt eine dogmatische Behandlung der Frage, ob reaktive Zwischenstufen wie **11** als „Metallcarbene“ oder als „metallstabilisierte Carbokationen“ aufzufassen sind, wenig fruchtbar erscheinen. Es sei in diesem Zusammenhang explizit darauf wiesen, dass selbst computerchemische Studien auf hohem theoretischem Niveau diese Frage nicht zweifelsfrei klären konnten, und somit erheblicher Raum für weiterführende Interpretationen verbleibt.^[73]

Daher ist es angezeigt, die rein kationische und die carbenoide Sichtweise lediglich als mesomere Grenzformen eines verallgemeinerten und einheitlichen Bildes aufzufassen.^[68] Zum jetzigen Zeitpunkt bleibt keine Wahl als auf den „Janus-Charakter“ solcher Intermediate hinzuweisen, bei dem keine Ausprägung ohne die andere auskommt. Für den Anwender ist jedoch die Erkenntnis wichtig, dass ihr chemisches Verhalten sowohl aus carbenoider als auch aus kationischer Sicht zu verstehen ist, sofern man die gewählte Betrachtungsweise konsequent beibehält. Wir haben früher bereits von einer „mechanistischen Kongruenz“ gesprochen und halten diesen Vorschlag für unverändert richtig.^[8a]

2.3. Relativistische Effekte und Koordinationschemie

Bevor auf die Verwendung von Au^{n+} ($n=1, 3$) und Pt^{n+} ($n=2, 4$) als Katalysatoren für die organische Synthese näher eingegangen werden soll (Abschnitt 4 und 5), ist eine kurze Erinnerung an die relativistischen Effekte notwendig, die das Koordinationsverhalten dieser späten Übergangsmetalle

entscheidend prägen. Weil ausgezeichnete Abhandlungen zu dieser Thematik schon verfügbar sind,^[56,57,74] beschränkt sich dieser Abschnitt auf eine kurze Diskussion der für das Verständnis der katalytischen Reaktivität unmittelbar relevanten Aspekte.

Relativistische Phänomene führen zu einer Kontraktion des s-Orbitals des Metalls, da die Elektronen mit endlicher Wahrscheinlichkeit auch am Kernort selbst anzutreffen sind. Infolge der Abschirmung der Kernladung durch den so kontrahierten Atomrumpf expandieren die d- und f-Orbitale des jeweiligen Atoms. In den meisten Fällen führen diese entgegengesetzten Effekte in Summe zu einer Kontraktion der Bindungslängen, die für Gold am stärksten ausgeprägt ist, aber auch für die Elemente in seiner unmittelbaren Nachbarschaft in der sechsten Periode deutlich ins Gewicht fällt.^[56,57,74] Diese relativistische Verkürzung der Bindungslängen ist jedoch von den Eigenschaften und der Elektronegativität der Liganden abhängig: So ist sie etwa für Phosphane deutlich stärker ausgeprägt als für Chlorid,^[75] was von offensichtlicher Bedeutung für die Katalyse sein kann. Das formale „Heranziehen“ eines Liganden führt zu einer effektiveren Orbitalüberlappung und erhöht die Bindungsstärken, wie am Beispiel der „Carbeneinheiten“ in der Koordinationsphäre von Gold oder Platin oben bereits ausgeführt worden ist. Überdies erklären die veränderten intrinsischen Orbitalenergien sowie der „diffuse“ Charakter der d-Orbitale zumindest qualitativ den gemäß HSAB-Theorie auffällig „weichen“ Charakter von Au^I und verwandter Übergangsmetallkationen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Komplexchemie von Au^I ist dessen Präferenz für die Koordinationszahl 2, namentlich in Phosphankomplexen.^[76–79] Obschon höher koordinierte Phosphankomplexe beschrieben wurden, ist Gold wie kein anderes Element der elften Gruppe einer Erhöhung der Koordinationszahl abgeneigt.^[75] Ein Vergleich der in Abbildung 14, Abbildung 15 und Abbildung 16 gezeigten Strukturen einiger repräsentativer Komplexe ist dafür besonders instruktiv. So ist $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ (**13**) linear gebaut ($\alpha = 179.6^\circ$), wobei die Au-P-Bindung kürzer ist als die Au-Cl-Bindung.^[80] Besonders interessant ist im Vergleich dazu die Struktur des entsprechenden dreifach-koordinierten Homologen $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ (**14**).^[81] Die erheblichen Unterschiede zwischen den Längen der einzelnen Au-P-Bindungen machen deutlich, wie schwach die zweite PPh_3 -Einheit an das Metall bindet. Die daraus ablesbare Aversion von Au^I gegen einen dritten Liganden wird erst recht deutlich, wenn man die be-

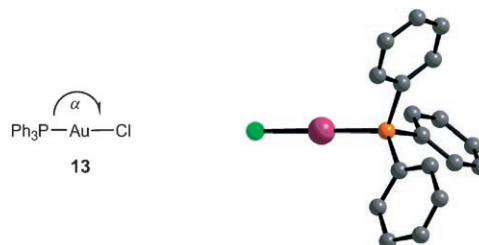


Abbildung 14. Struktur von $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ (**13**) im Festkörper und eine schematische Darstellung dieses Komplexes; $\alpha = 179.6^\circ$; $r_{\text{Au-P}} = 2.235 \text{ \AA}$, $r_{\text{Au-Cl}} = 2.279 \text{ \AA}$.^[80]

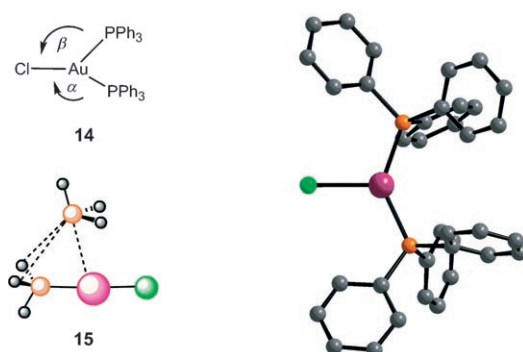


Abbildung 15. Struktur von $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ (**14**) im Festkörper, eine schematische Darstellung dieses Komplexes [$\alpha = 115.1^\circ$, $\beta = 108.1^\circ$, $r_{\text{Au-P1}} = 2.230 \text{ \AA}$, $r_{\text{Au-P2}} = 2.313 \text{ \AA}$, $r_{\text{Au-Cl}} = 2.526 \text{ \AA}$]^[81] und ein Vergleich mit der berechneten Struktur von $[\text{AuCl}(\text{PH}_3)_2]$ (**15**).^[75]

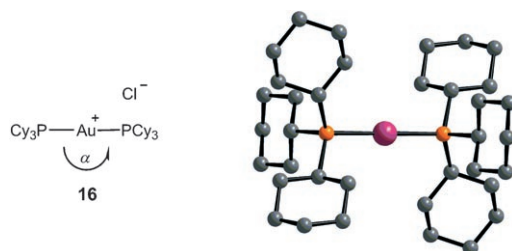


Abbildung 16. Struktur von $[\text{AuCl}(\text{PCy}_3)_2]$ (**16**) im Festkörper und eine schematische Darstellung dieses Komplexes; $\alpha = 180^\circ$.^[82]

rechnet Struktur der Stammverbindung $[\text{AuCl}(\text{PH}_3)_2]$ (**15**) zum Vergleich heranzieht.^[75] Diese ist wiederum fast linear aufgebaut ($\alpha = 178.2^\circ$), wobei das zweite Phosphan nur mehr sehr schwach assoziiert und das Elektronenpaar am Phosphor nicht so sehr auf das Goldatom, sondern hauptsächlich auf die H-Atome des ersten PH_3 -Liganden richtet (Abbildung 15). Weiterhin ist die auffällig lange Au-Cl-Bindung in der Festkörperstruktur von Komplex **14** erwähnenswert, was auf eine im Vergleich zu **13** deutlich schwächere Bindung hinweist. Tatsächlich wird bei formalem Ersatz von PPh_3 in **14** durch das elektronenreichere PCy_3 der Halogenidligand aus der ersten Koordinationssphäre des Metalls verdrängt, was zur nahezu perfekt linear gebauten, zweifach koordinierten kationischen Einheit $[\text{Cy}_3\text{P-Au-PCy}_3]^+$ (**16**) mit Chlorid als Gegenion führt (Abbildung 16).^[82,83]

Die für Au^I ausgeprägte Bevorzugung zweifach koordinierter, linearer Komplexe hat wichtige Konsequenzen für das aufblühende Gebiet der goldkatalysierten organischen Umsetzungen. Eine davon ist die in vielen Fällen experimentell bestätigte Notwendigkeit, einen Liganden aus den neutralen Goldkomplexen LAuX abzuspalten, um eine Koordination des Substrats und in der Folge dessen katalytische Umsetzung zu gewährleisten. Ebenso ist offensichtlich, dass chelatisierende, zweizählige (Phosphan-)Liganden schwerlich an ein einzelnes Goldatom binden; vielmehr dominiert in solchen Fällen die Bildung von Zwei- oder Mehrkernkomplexen. Der neuerdings auch kommerziell verfügbare Komplex $[(\text{AuCl})_2(\text{dppm})]$ (**17**; $\text{dppm} = \text{Bis}(\text{diphenylphosphanyl})\text{methan}$) bietet dafür ein gutes Beispiel, wobei sogar

zwei verschiedene kristalline Formen bekannt sind (Abbildung 17). Diese zeigen sehr unterschiedliche Au...Au-Abstände (5.617 und 3.341 \AA), die deutlich über oder allenfalls an der Grenze „aurophiler“ Kontakte liegen.^[84] Da die Ver-

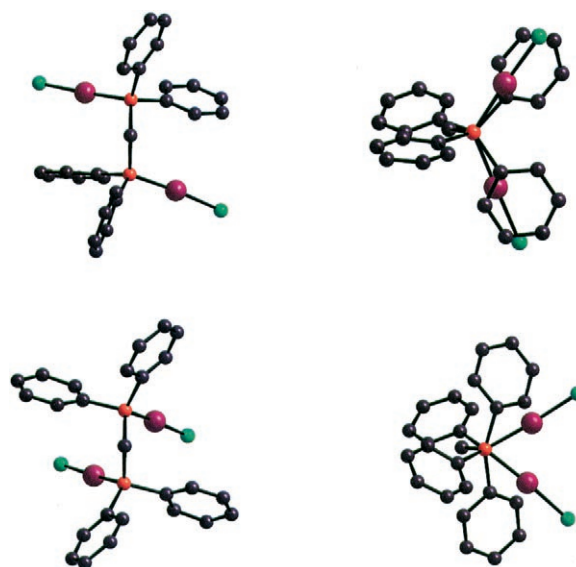


Abbildung 17. Vergleich der beiden Strukturen von $[(\text{AuCl})_2(\text{dppm})]$ (**17**) im Festkörper, die sich in den jeweiligen Au...Au-Abständen deutlich voneinander unterscheiden (oben: 5.617 \AA , unten: 3.341 \AA).^[84]

wendung zweizähliger Chelatliganden aber ohne Zweifel das bisher erfolgreichste Konzept der asymmetrischen Katalyse insgesamt darstellt,^[85] ist keinesfalls offensichtlich, wie dieses für goldkatalysierte Umsetzungen nutzbar gemacht werden kann. Darin mag ein wichtiger Grund zu suchen sein, warum effiziente chirale Goldkatalysatoren bislang extrem selten sind (siehe unten, Abschnitt 4.3).^[86,87] Vielmehr steht zu erwarten, dass gänzlich neue Lektionen über Ligandendesign erforderlich sind, bevor breit anwendbare, hoch effektive, modulare und praktische chirale Goldkatalysatoren allgemein verfügbar werden.

Dabei mag eine weitere Besonderheit der Koordinationschemie von Gold nützen, nämlich die ausgeprägte Vorliebe dieses Metalls für Au...Au-Wechselwirkungen.^[88] Solche Kontakte liegen in der Regel orthogonal zur Koordinationsachse linear gebauter, zweifach koordinierter Au^I -Komplexe und zeigen üblicherweise Bindungslängen von $2.75\text{--}3.4 \text{ \AA}$.^[89] Die Bindungsenergien derartiger „metallophiler“ Kontakte sind mit jenen typischer Wasserstoffbrücken vergleichbar; sie ergeben sich, obwohl die beteiligten Metallzentren Ladungen gleichen Vorzeichens tragen und keine Valenzelektronen zur Bildung kovalenter Bindungen besitzen. Dispersive (Van-der-Waals-)Kräfte und (virtueller) Ladungstransfer, die sich wiederum durch relativistische Effekte verstärken, wurden als Ursachen dieses Phänomens benannt.^[56] In jedem Fall führt die markante Affinität des Golds zu sich selbst („Aurophilie“) zu einer Fülle strukturell bemerkenswerter Cluster und supramolekularer Aggregate mit ungewöhnlichen Koordinationszahlen und -geometrien.^[56,74–76,88,90,91] Es bleibt ab-

zuwarten, ob diese Besonderheit in ein kreatives Katalysatordesign für die organische Synthese umgemünzt werden kann. Hingegen besteht wenig Zweifel daran, dass die Goldchemie gute Chancen für eine echte Clusterkatalyse birgt.

3. Katalytische und modifizierbare carbophile Aktivatoren

Wegen ihrer geringen Neigung, Katalysezyklen auf der Basis typischer Redoxprozesse wie oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung zu durchlaufen,^[92] wurde das Potential von Platin- und Goldverbindungen lange Zeit übersehen. Dabei ist es genau diese Besonderheit, die sie von ihren Nachbarn im Periodensystem abhebt, und grundlegend neue Perspektiven für die Katalysatorforschung erschließt.^[8,93]

Die rasch wachsende Popularität dieses Felds ergibt sich nicht zuletzt aus der besonderen Praktikabilität von Platin- oder Goldkatalysatoren. Zunächst kamen in der Regel einfache Salze wie PtCl_2 und AuCl_3 zum Einsatz. Diese sind trotz der erzielten Fortschritte im Katalysatordesign auch weiterhin wichtig, werden wegen ihrer Effizienz geschätzt, und sind, zumindest im Fall des nichthygroskopischen und luftstabilen PtCl_2 , besonders einfach handhabbar. Da die Aktivierung des Substrats auf induzierter Elektrophilie beruht, ist es nicht verwunderlich, dass kationische Metalltemplate rasch an Bedeutung gewinnen, die meist zu erhöhter Reaktivität führen, häufig aber durch geeignete Liganden wie Phosphane, N-heterocyclische Carbene oder Pyridinderivate stabilisiert werden müssen. Entsprechende LAu^+ -Spezies lassen sich leicht durch Ionisation von LAuX mithilfe löslicher Silbersalze oder durch Protolyse von LAuMe unter Freisetzung von Methan erzeugen. Die letztgenannte Methode ist vor allem dann empfehlenswert, wenn Reste von Silbersalzen im Reaktionsgemisch stören könnten. Obwohl meist in situ generiert, konnten derartige kationische Spezies in vereinzelt Fällen auch isoliert und charakterisiert werden.^[94] Dabei gibt es bislang keine verbindlichen Richtlinien hinsichtlich der Wahl des Gegenions, das meist durch Screening optimiert werden muss. Neuere Arbeiten legen allerdings nahe, dass der Triflimid-Komplex $[\text{Au}(\text{NTf}_2)(\text{PPh}_3)]$ einen guten Kompromiss darstellen könnte, da er hohe Aktivität mit einer bemerkenswerten Luftstabilität zu verbinden scheint.^[95] Ebenso sollte in diesem Zusammenhang die in einigen Fällen bereits erfolgreich getestete Gold-Oxo-Verbindung $[(\text{PPh}_3)\text{Au}_3\text{O}]\text{BF}_4$ Anwendung finden.^[96]

Durch Verwendung von Au^{III} -Komplexen mit Pyridin-carbonsäure-Liganden ließ sich die erforderliche Katalysatormenge in einigen Fällen drastisch reduzieren.^[97] Auch die richtige Wahl anderer Neutralliganden wirkte sich positiv auf die erzielten Umsatzzahlen aus.^[98] Dabei bleibt zu berücksichtigen, dass die Verwendung kationischer Komplexe und/oder Katalysatoren in höheren Oxidationsstufen generell die Affinität zu „harten“ Donoren erhöht; wo immer die Aktivierung von Heteroelementen wünschenswert ist, lässt sich dies gezielt nutzen. Was die Reaktionsmedien betrifft, so werden in der Regel Lösungsmittel von geringer Donorstärke bevorzugt, wenngleich es Ausnahmen hierzu gibt. Wegen der

linearen Koordinationsgeometrie von Au^{I} -Verbindungen binden die für andere Übergangsmetalle so erfolgreich eingesetzten Chelatliganden meist an zwei (oder mehrere) Goldatome gleichzeitig.^[84] Ein entsprechender Segphos-Zweikernkomplex ist der bislang erfolgreichste asymmetrische Katalysator dieser Serie, wobei noch erheblicher Verbesserungsbedarf besteht.^[99,100] Überhaupt stellt die Notwendigkeit zur Entwicklung asymmetrischer Katalysatoren mit gesteigerter Anwendungsbreite eine der größten Herausforderungen auf diesem Gebiet dar. Hierfür sollten auch Möglichkeiten in Betracht gezogen werden, die sich aus der überaus vielseitigen Koordinationschemie des Golds und seiner Tendenz zur Bildung von Clustern infolge aurophiler Kontakte ergeben (siehe Abschnitt 2.3).

Die Zahl der in der Platinkatalyse bislang erfolgreich erprobten Liganden ist sogar noch kleiner. Nur elektronenziehende und kinetisch labile Einheiten wie COD,^[161] β -Pinen^[164] und besonders CO ,^[151,166] haben zu signifikanten Verbesserungen geführt. Obgleich chirale kationische Platinkomplexe in der Literatur gut bekannt sind,^[101] finden sich auffällig selten erfolgreiche Anwendungen auf die Aktivierung von Alkinen.^[308] Allerdings lassen jüngste Erfolge bei der asymmetrischen Aktivierung von Alkenen hoffen, dass diese Lücke in absehbarer Zeit geschlossen werden kann.^[102,103]

4. Die präparative Umsetzung des Konzepts: Platin- und Goldkatalysatoren in der organischen Synthese

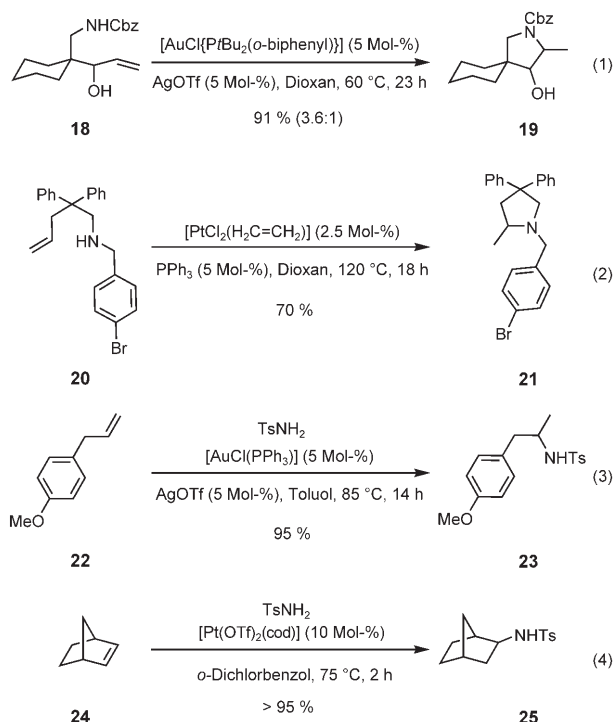
Die erhebliche Zunahme an Forschungsaktivitäten im Bereich der Platin- und Goldkatalyse verdeutlicht das Potenzial der oben skizzierten Konzepte für die Synthesechemie. Gold und Platin sind zweifellos teuer, doch liegt ihr Preis nicht oder nur unwesentlich über dem der heute bereits routinemäßig eingesetzten Metalle Palladium, Rhodium oder Iridium, die bekanntlich auch die industrielle Praxis erreicht haben. Aus diesem Grund sollte ihre Verwendung keinesfalls von vornherein aus Kostengründen ausgeschlossen werden. Da zudem in den meisten Umsetzungen die üblichen Redoxprozesse keine Rolle spielen, fallen die verwendeten Katalysatoren am Ende der Reaktion in derselben Form an, in der sie eingesetzt worden sind, was zusätzliche Arbeitsgänge bei der Wiedergewinnung begrenzt oder gar unnötig macht.^[138]

Im Übrigen weisen platin- und goldkatalysierte Reaktionen bemerkenswerte Qualitäten auf: Sie sind in aller Regel sicher und einfach durchzuführen und erfordern meist keine besondere Schutzgastechnik. Aus chemischer Sicht zeichnen sie sich durch ein überragendes Anwendungsprofil aus, da einfache Ausgangsmaterialien auf vielfältige Weise in Produkte mit wesentlich komplexeren Strukturen überführt werden können. Desweiteren sind sie meist atomökonomisch^[104] und chemoselektiv für C-C- π -Systeme, was eine Fülle anderer funktioneller Gruppen kompatibel macht. Da gut zugängliche und ansonsten stabile Einheiten (Alkene, Alkine, Allene, etc.) aktiviert werden, sind Schutzgruppenmanipulationen häufig überflüssig, was wiederum zur Vereinfachung der projektierten Synthesewege beiträgt und sich

im Bereich der Naturstoff- und Wirkstoffchemie als äußerst wünschenswerte „Ökonomie der Stufen“ niederschlägt.^[105]

4.1. Aktivierung von Alkenen und Allenen

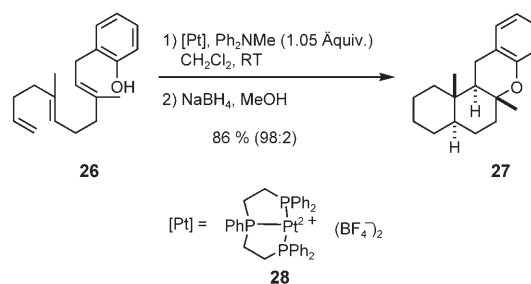
Im Prinzip sind Platin- und Goldsalze in der Lage, alle Arten von C-C- π -Systemen (Alkene, Diene, Alkine, Allene, Aromaten etc.) zu aktivieren. Dabei sind nukleophile Additionen an Alkine besonders vielfältig, während die Reaktionen von Alkenen meist einem einfacheren 1,2-Additionsschema folgen.^[103] Dennoch sind diese Umsetzungen von großer präparativer Relevanz, wobei die Erfolge bei Hydroaminierungen besonders hervorgehoben werden sollen (Schema 4). In vielen Fällen konnten unter besonders schonenden Bedingungen auch beachtliche Enantioselektivitäten erzielt werden.^[106–116]



Schema 4. Inter- und intramolekulare platin- oder goldkatalysierte Hydroaminierungen von Alkenen; Cbz = Benzyloxycarbonyl, cod = Cyclo-1,5-octadien, OTf = Trifluormethansulfonat, Ts = *para*-Toluolsulfonyl.

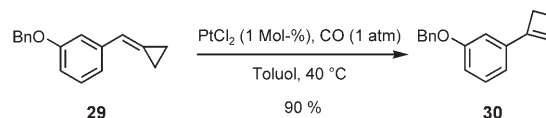
Ein aktuelles Beispiel kombiniert eine goldkatalysierte Hydroaminierung mit der In-situ-Bildung des erforderlichen Homoallylamins durch ringöffnende Kupplung einer Aminvorstufe mit einem Methylencyclopropan.^[117]

Ein anderes Anwendungsgebiet derartiger π -Säuren sind Cyclisierungskaskaden von Polyenen (Schema 5).^[118,119] Dabei erinnert die Übertragung des Kations entlang des Molekülgerüsts an etablierte Biosynthesewege, die im Labor sonst üblicherweise durch Aktivierung polarer Kopfgruppen, z. B. Epoxiden, mithilfe oxophiler Lewis-Säuren nachempfunden werden.^[120,121]

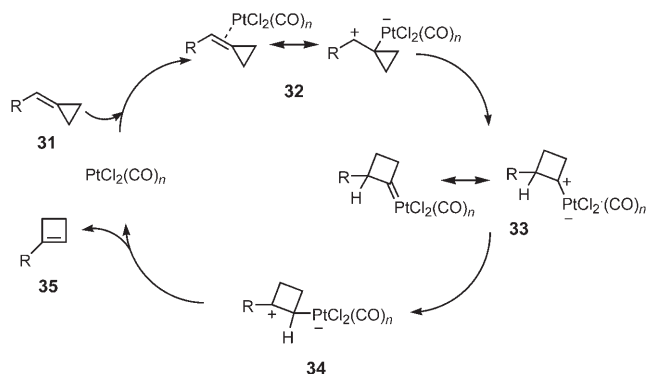


Schema 5. Platinkatalysierte Cyclisierungskaskade eines Polyens.

Die sich infolge der Aktivierung eines Alkens an einem Platinkatalysator entwickelnde positive Ladung zeichnet auch für die Umlagerung von Vinylcyclopropanen zu Cyclobutenen verantwortlich (Schema 6). In diesem Fall werden anschließend vermutlich Metallcarben-Zwischenstufen durchlaufen, wie sie bei der Aktivierung von Alkinen häufig auftreten (Schema 7).^[122,123]



Schema 6. Platinkatalysierte Umlagerung eines Methylencyclopropan.



Schema 7. Vorgeschlagener Mechanismus für die Ringerweiterung von Methylencyclopropanen zu Cyclobutenen.

Wegen der zumeist höheren Reaktivität von Allenen ist es nicht verwunderlich, dass diese sich in Gegenwart π -saurer Katalysatoren ebenfalls effizient umsetzen lassen. Neben den üblichen Gold- und Platinverbindungen erwiesen sich auch Silbersalze als hoch effektiv.^[124,125] Besonders ist auf die Cyclisierung von Allenen mit Hydroxy- oder Aminogruppen hinzuweisen, die zu entsprechenden Dihydropyranen und Dihydropyrrolen führen, wobei die chirale Information der Allenachse verlustfrei auf das Produkt übertragen werden kann.^[126]

4.2. Aktivierung von Alkenen

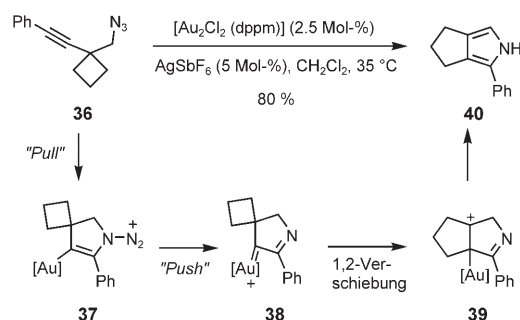
Die Elementarschritte, die der Komplexbildung des Substrats an die jeweilige π -Säure folgen, werden im Anschluss

kurz zusammengefasst. Dabei darf jedoch nicht vergessen werden, dass in fast allen Fällen keine direkte physikalische Evidenz für die postulierten reaktiven Zwischenstufen vorliegt, die vorgeschlagenen Mechanismen also weitgehend auf der Analyse des Reaktionsverlaufs sowie auf theoretischen Studien beruhen. Es ist offensichtlich, dass ein besseres Verständnis der Intermediate wünschenswert wäre und sowohl die Vorhersagekraft als auch das Katalysator-Design deutlich verbessern sollte.

Wie bereits in Abschnitt 2 näher ausgeführt wurde, ist die Aktivierung von Alkinen viel komplexer, als dies für Alkene der Fall ist. Erinnert sei an dieser Stelle an die Polarisierung des Substrats in Richtung auf ein Vinylkation als Folge der Verschiebung der π -Säure entlang der $C\equiv C$ -Achse („slippage“), wobei sich die Regiochemie aus den üblichen Substituenteneinflüssen ergibt. Der anschließende nukleophile Angriff führt zur Bildung eines reaktiven Intermediats, das sich in einer seiner mesomeren Formen als „Carbenoid“ formulieren lässt, da sowohl Gold als auch Platin zur Rückbindung fähig sind. Allerdings zeigen die verfügbaren Strukturdaten, dass das metallierte C-Atom in derartigen Zwischenstufen eine signifikante positive Ladung aufweist, woraus sich die Frage ergibt, ob man sie als Metallcarbene oder aber als metallgebundene Carbokationen formulieren sollte (Abschnitt 2.2). Zwar mögen Rechnungen auf hohem Niveau diese Mehrdeutigkeit klären helfen, doch ist es in der Praxis wenig hilfreich, diese beiden Grenzformen zu stark gegeneinander aufzuwiegen. Am besten fasst man sie als zwei Seiten derselben Medaille auf, um vorhandene Reaktivitätsdaten sowie mögliche Produktstrukturen zumindest qualitativ zu verstehen.

4.2.1. „Pull-push“-Reaktivität

Die Verringerung von Elektronendichte („pull“) als Folge der Koordination an eine π -Säure im Verein mit der Fähigkeit von Gold oder Platin, Elektronendichte zurück auf den Liganden zu übertragen („push“) führt dazu, dass die beiden benachbarten Atome eines Alkins nacheinander elektrophile bzw. nukleophile Eigenschaften annehmen. Dieses charakteristische „Pull-push“-Verhalten wird an vielen Beispielen offenbar, bislang aber wohl nirgends so deutlich wie im Fall der Schmidt-Reaktion von Acetylenverbindungen (Schema 8).^[127,128] So bewirkt der anfängliche Elektronenzug einen 5-endo-dig-Angriff der Azidgruppe auf das Alkin, dem die

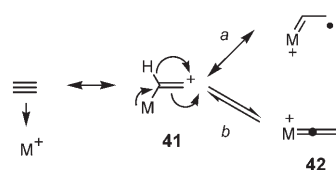


Schema 8. Schmidt-Reaktion einer Acetylenverbindung.

Freisetzung von molekularem Stickstoff im Zuge der Rückführung von Elektronendichte vom Metallfragment auf das gebundene Substrat folgt. Die so gebildete Gold-„Carben“-Zwischenstufe wird durch eine 1,2-Alkylverschiebung stabilisiert, der sich die Regenerierung des Katalysators und die Aromatisierung des gebildeten Heterocyclen anschließen.

4.2.2. Vinyliden-Zwischenstufen

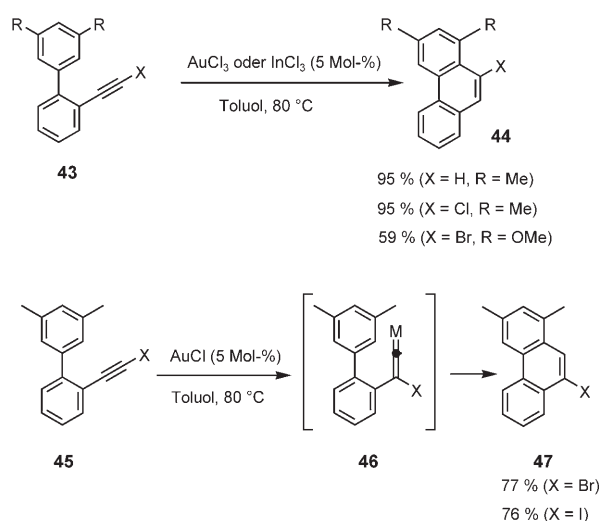
Im Zuge der Rückbindung von Elektronendichte kann das System z.B. durch 1,2-Verschiebung eines Hydrids oder Halogenids auch zu einem Metall-Vinyliden-Komplex 42 weiterreagieren (Schema 9, Route b).^[129] Im Unterschied zum oben diskutierten Beispiel findet der nukleophile Angriff



Schema 9. Fundamentalprozesse bei der Aktivierung von Alkinen an Edelmetalltemplaten.

dabei auf dasjenige C-Atom des Alkins statt, welches das Metallfragment übernimmt. Obgleich die Bildung von Vinylidenen aus Alkinen für andere Metalle besser untersucht worden ist,^[130–134] verweist die neuere Literatur darauf, dass derartige Zwischenstufen auch in der Platin- und Goldserie eine Rolle spielen können.

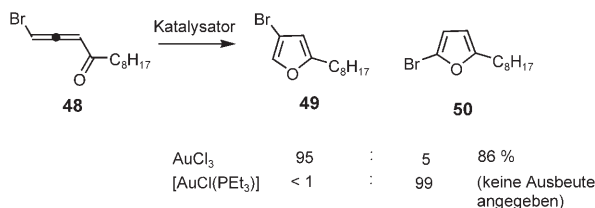
Die Phenanthren-Synthese in Schema 10 illustriert eine in diesem Kontext interessante Dichotomie bei der Verwendung von Katalysatoren in unterschiedlichen Oxidationsstufen.^[135] Da die Rückbindung sowohl für $AuCl_3$ als auch für $InCl_3$ wenig effizient ist, reagiert das primär gebildete Intermediat unter formaler Hydroarylierung der Dreifachbindung nach einem Friedel-Crafts-artigen Mechanismus. Dagegen werden



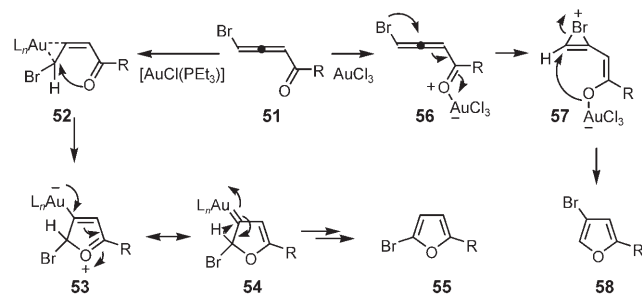
Schema 10. Ein Beispiel für dichotomes Reaktionsverhalten bei der Verwendung von Au^I und Au^{III} .

beim Einsatz des elektronenreicheren AuCl durch stärkere Rückbindung Vinyliden-Zwischenstufen zugänglich, die zu dem regioisomeren Phenanthren **47** führen.^[135] Theoretische Untersuchungen haben diesen Mechanismus nachträglich bestätigt.^[136]

Ein weiteres Beispiel dafür, wie die Oxidationsstufe die katalytische Wirkung von Goldverbindungen bestimmt, bietet eine kürzlich veröffentlichte Synthese halogener Furaner aus Bromallenylketonen (Schema 11 und Schema 12).^[137] Werden solche divergierende Reaktivitäten hingegen nicht beobachtet, bleiben häufig Unsicherheiten über die tatsächliche aktive Spezies bestehen.^[138]

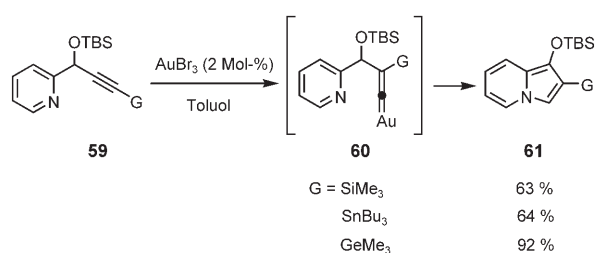


Schema 11. Goldkatalysierte regiodivergente Synthese halogener Furanerivate.

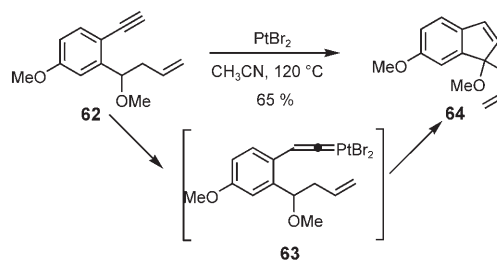


Schema 12. Erklärungsvorschlag für das experimentell beobachtete, divergente Reaktionsverhalten von Au^I- und Au^{III}-Katalysatoren.

Ein Gold-Vinyliden-Mechanismus wurde auch zur Erklärung der in Schema 13 gezeigten, unter 1,2-Verschiebung von Silicium-, Germanium- oder Zinnsubstituenten ablaufenden Heterocyclensynthese herangezogen.^[139] Auch eine platinkatalysierte Indenbildung dürfte auf einer C-H-Insertion eines Metall-Vinyliden-Intermediats beruhen (Schema 14).^[140]



Schema 13. Au^{III}-katalysierte Pyrrolsynthese unter 1,2-Verschiebung eines Hauptgruppenelementsubstituenten. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.



Schema 14. Ein Beispiel einer platinkatalysierten Indenbildung, die vermutlich über Vinyliden-Zwischenstufen verläuft.

4.3. Nukleophiler Angriff auf aktivierte Alkine

In den folgenden Abschnitten wird eine Vielzahl von π -Säuren katalysierter Umsetzungen von Alkinen vorgestellt. Gemäß den oben dargelegten Prinzipien ist es sinnvoll, sie nach der Art des angreifenden Nukleophils zu ordnen.

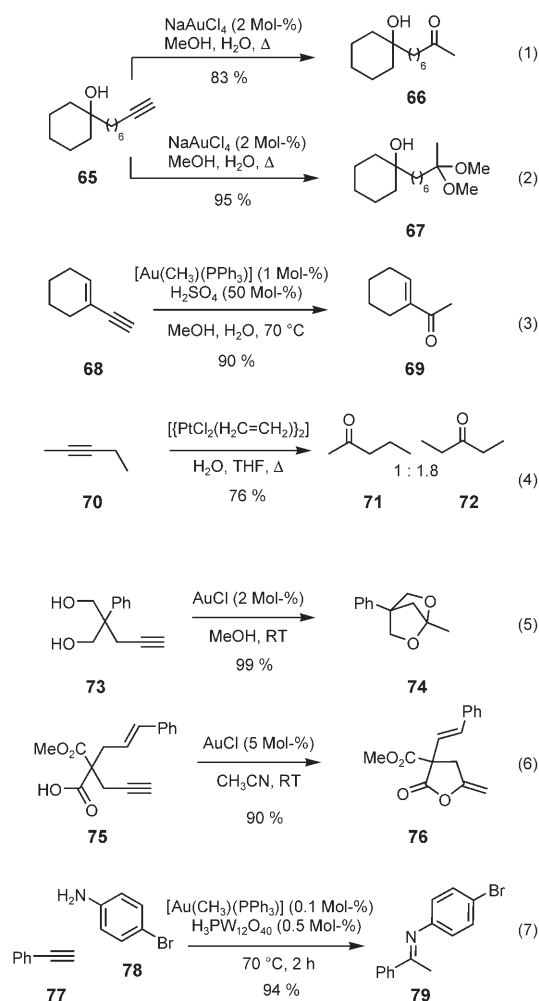
4.3.1. Heteroelement-Nukleophile

Ebenso wie die Addition von Heteroelement-Nukleophilen an Olefine durch Platin- oder Goldverbindungen effizient katalysiert wird, lassen sich auch analoge Umsetzungen von Alkinen auf breiter Basis verwirklichen. Da sich dabei das π -System des Substrats jedoch nur teilweise umsetzt, erschließen sich präparativ wertvolle Zugänge zu unterschiedlichen Funktionalitäten wie Ketonen,^[141–145] Acetalen,^[146] Enothern,^[147,148] Enolestern,^[149] Iminen,^[150] Enaminen oder Enamiden (Schema 15). Wegen der milden Reaktionsbedingungen bilden solche Verfahren attraktive Alternativen zur Verwendung von Lanthanoiden, Alkalimetallen oder weniger toleranten Übergangsmetallkatalysatoren.

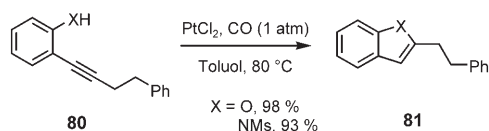
Intramolekulare Hydroaminierungen oder Hydroalkoxylierungen lassen sich zur Synthese diverser Heterocyclen wie Indolen oder Benzofuranen adaptieren (Schema 16). Solche Reaktionen verlaufen meist bereits bei Raumtemperatur, können aber durch Temperaturerhöhung erheblich beschleunigt werden. Selbst mit kleinen Katalysatormengen (0.5–1 Mol-%) wurden in einer Vielzahl von Beispielen nahezu quantitative Ausbeuten erzielt. Außerdem ist im Unterschied zu den meisten anderen Katalysatoren, die bisher für ähnliche Zwecke eingesetzt werden, kein Zusatz externer Basen notwendig.^[151–153]

Auch lassen sich solche Umsetzungen in komplexere Prozesse integrieren. Ein gutes Beispiel stellt die Au^I-katalysierte Reaktion des Homopropargylethers **82** unter Bildung des Alkoxyketons **83** dar (Schema 17). Durch Eliminierung von Methanol entsteht daraus das Enon **84**, das mit hoher Diastereoselektivität zum 2,6-disubstituierten Tetrahydropyran **85** (oder vergleichbaren Heterocyclen) weiterreagiert. In diesem Fall übernimmt der Goldkatalysator zwei Aufgaben, nämlich die sukzessive Aktivierung des Alkins und des intermediären Enons durch Bildung der entsprechenden π -Komplexe.^[154]

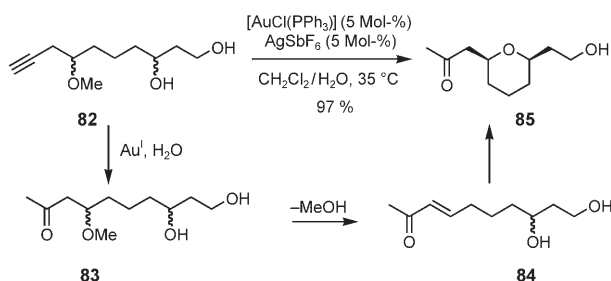
Die Au^{III}-katalysierte Meyer-Schuster-Umlagerung könnte über einen ähnlichen Mechanismus aus Wasseraddition und anschließender Eliminierung ablaufen (Schema 18).



Scheme 15. Inter- und intramolekulare Additionen von Heteroelement-Nukleophilen an Alkine.

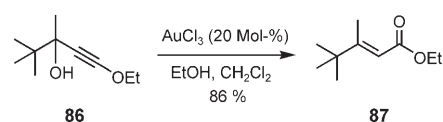


Scheme 16. Platinkatalysierte Hydroaminierung oder Hydroalkoxylierung von Alkinen.



Scheme 17. Goldinitiierte Kaskade unter Bildung eines Heterocyclus.

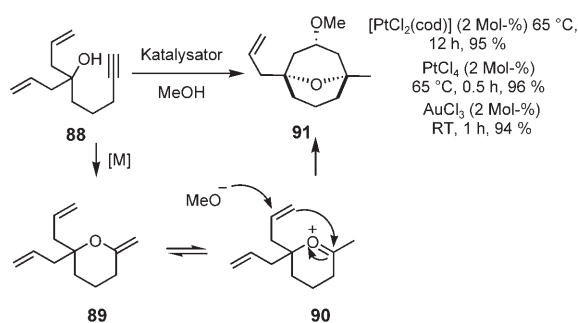
Allerdings ist auch ein alternatives Szenario denkbar, bei dem zunächst durch Eliminierung der Hydroxygruppe ein Oxoni-



Scheme 18. Goldkatalysierte Meyer-Schuster-Umlagerung.

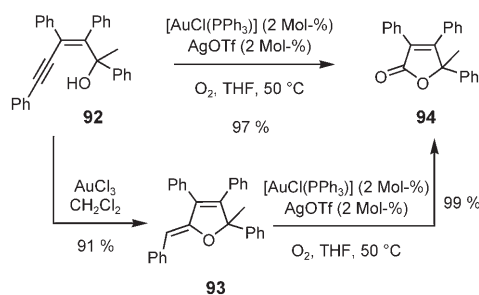
um-Ion gebildet wird, das dann zum Produkt hydrolysiert; dieser Reaktionsverlauf kann angesichts des oxophilen Katalysators nicht ausgeschlossen werden.^[155]

Die damit verwandte goldkatalysierte Hydroalkoxylierung eines homoallylischen Alkohols (Schema 19) mit anschließender Prins-Cyclisierung steigert die Komplexität der Molekülstruktur erheblich.^[156]



Scheme 19. Platin- und goldkatalysierte Tandemreaktion aus Hydroalkoxylierung und Prins-Cyclisierung.

Wird die Cyclisierung von Verbindung **92**^[157] in einer Sauerstoffatmosphäre durchgeführt, so geht das zunächst gebildete Dihydrofuran **93** spontan eine goldkatalysierte Oxidation zum entsprechenden Butenolid **94** ein (Schema 20).^[158, 159]

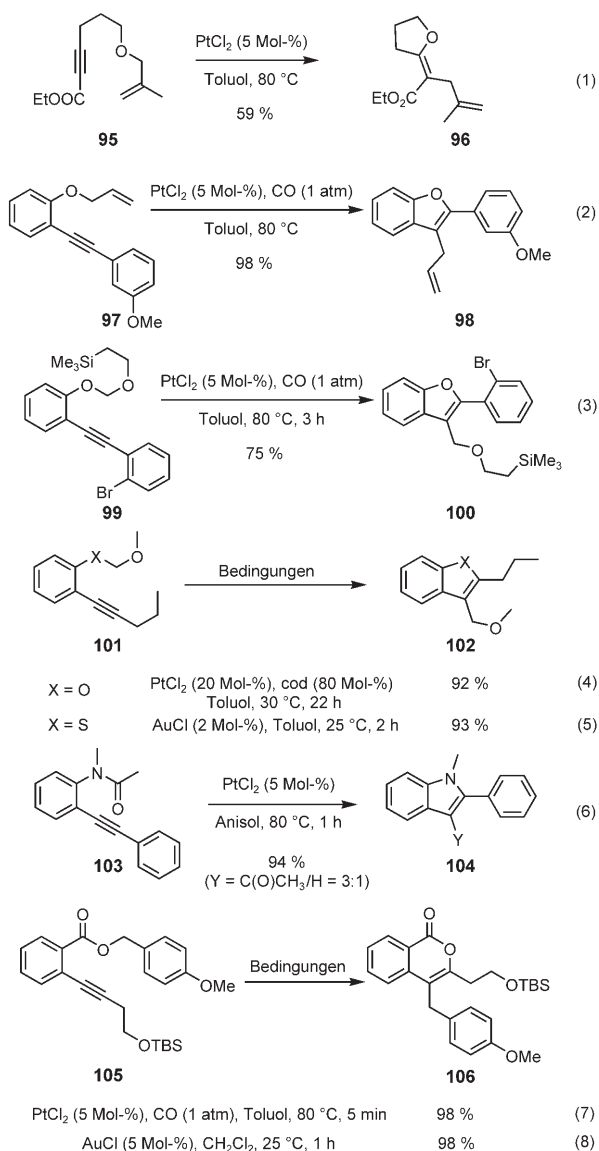


Scheme 20. Eintopfsynthese von Butenoliden.

4.3.2. Carboalkoxylierungen

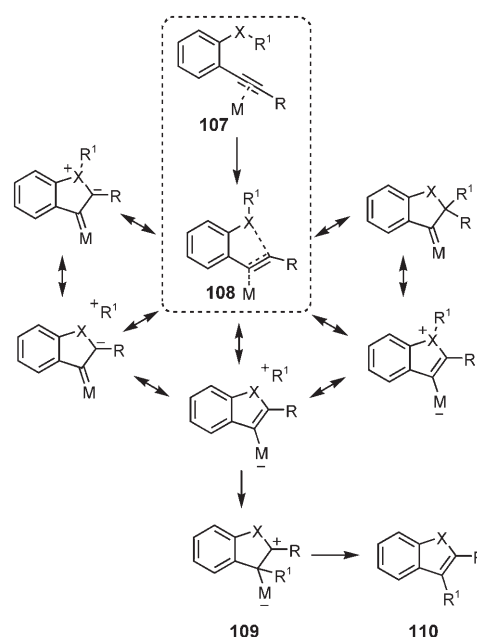
Folgen Hydroaminierungen und verwandte Reaktionen im wesentlichen dem etablierten Muster klassischer π -Aktivierung bei gleichzeitig erheblich verbessertem Anwendungsprofil, so eröffnen sich bei Verwendung von Nukleophilen, die selbst kein Proton tragen, gänzlich neue Möglichkeiten. Auf diese Weise lassen sich zum Beispiel gemischte Acetale, Thioacetale, Allyl- und Benzylether, sowie

Amine direkt mit Alkinen zur Reaktion bringen, was zur Bildung wichtiger heterocyclischer Gerüste wie Furanen, Benzofuranen, Benzothiophenen oder Indolen führt (Schema 21).^[147, 151, 160, 161] Ebenso gehen *N*-Acylaniline mit



Schema 21. Carboalkoxylierungen und Carboaminierungen von Alkinen.

benachbarter Alkingruppe entsprechende Cyclisierungen unter $N \rightarrow C$ -Verschiebung der Acylgruppe im Verlauf einer formalen *trans*-Carboaminierung ein [Schema 21, Gl. (6)].^[162] Die Bildung eines Isochromenons auf analogem Weg legt eine erhebliche Anwendungsbreite dieser Heterocyclensynthese nahe [Gl. (7)–(8)].^[151, 163] Der vorgeschlagene Mechanismus beruht auf dem Angriff des Heteroelements auf die komplexierte Alkineinheit, was zur Ausbildung einer Onium-Zwischenstufe führt (Schema 22). Anschließend wird einer der Substituenten vom Heteroatom auf die metallierte Position verschoben, was zum experimentell beobachteten Heteroatom \rightarrow Kohlenstoff-Transfer führt.^[160] Auch wenn der

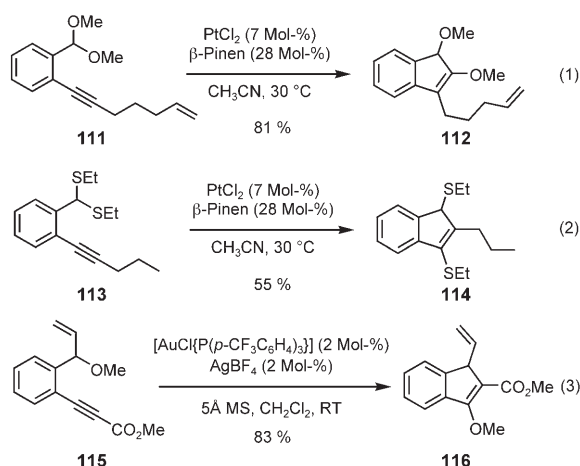


Schema 22. Mechanismus der katalytischen Carboalkoxylierung alkinylierter Arene.

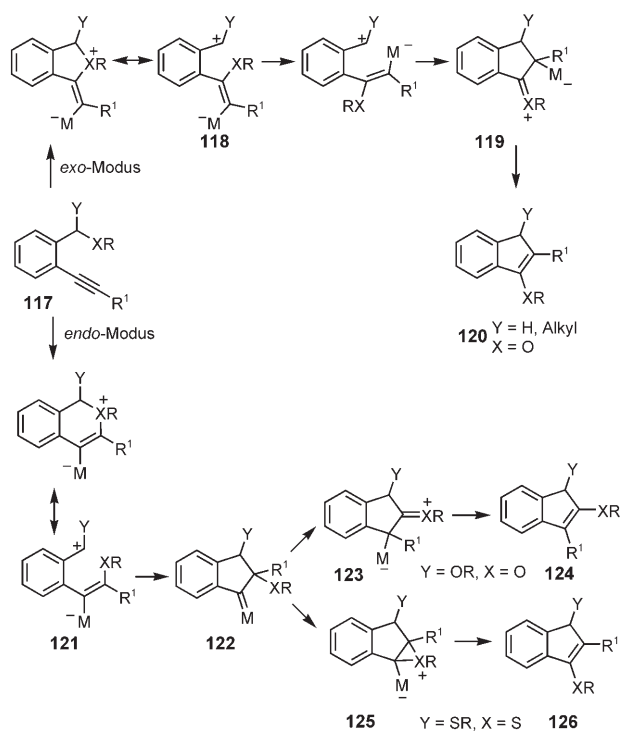
Mechanismus derartiger Carboalkoxylierungen noch näherer Untersuchungen bedarf, ist die Verschiebung desjenigen Substituenten, der die positive Ladung am besten zu stabilisieren vermag, mit diesem mechanistischen Vorschlag gut in Einklang.

Im Fall der Benzothiophene [Schema 21, Gl. (5)] ergaben sich bei Verwendung von AuCl₃, AuCl und PtCl₂ jeweils vergleichbare Ausbeuten, während Palladium- oder Kupferkatalysatoren ungeeignet waren. Additive wie CO^[151, 166] oder Olefine (COD, β -Pinen, Benzochinon)^[164] können sich dabei positiv auf die Effizienz auswirken. Es wurde vorgeschlagen, dass durch Verwendung von COD die polymere Struktur des eingesetzten PtCl₂ teilweise aufgebrochen wird, was die Zahl katalytisch aktiver Zentren in Lösung erhöhen sollte;^[165] diese Interpretation steht aber unter Vorbehalt, da sich monomeres [PtCl₂(cod)] als katalytisch inaktiv erwies. Bei Verwendung von CO ist zu vermuten, dass dieser π -acide Ligand die Elektrophilie des Metallzentrums und somit den kationischen Charakter der reaktiven Zwischenstufen erhöht, ohne die nötigen Koordinationsstellen irreversibel zu blockieren. Da mit der Verwendung von CO kein nennenswerter präparativer Aufwand verbunden ist und nach Aufarbeitung der Reaktionsgemische keine Rückstände aus dem Liganden zurückbleiben, büßt die Durchführung der Reaktion nichts an Anwenderfreundlichkeit ein.^[147, 151, 166, 167]

Auf demselben Prinzip beruht auch die Bildung von Indenylethern [Schema 23, Gl. (3)]^[168, 169] sowie die Carboalkoxylierung von *o*-alkinylierten Benzaldehydacetallen oder -thioacetallen zu den entsprechenden substituierten Indenen in Gegenwart katalytischer Mengen an PtCl₂/Olefin oder PdI₂ bei 30 °C [Schema 23, Gl. (1) und (2)]. Eine mögliche Erklärung der beobachteten Regioselektivitäten ist in Schema 24 gezeigt, wobei sich die strukturelle Divergenz am besten aus der unterschiedlichen Neigung der sauerstoff- bzw. schwefel-



Scheme 23. Carboalkoxylierung von Alkinen.



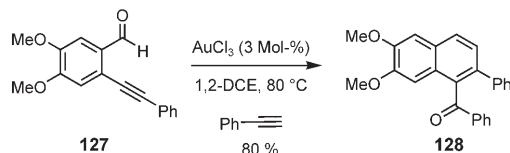
Scheme 24. Denkbare Mechanismen für Carboalkoxylierungen.

felhaltigen Zwischenstufen zu 1,2-Alkyl- oder aber 1,2-Heteroelement-Verschiebungen erklärt (vergleiche **122**→**124** mit **122**→**126**).^[170,171] Allerdings ergibt sich eine gewisse Diskrepanz des Verhaltens von Benzaldehydacetallen mit jenem vergleichbarer Benzylether. In letzterem Fall ist aus bisher ungeklärter Ursache die 1,2-Heteroatomverschiebung bevorzugt, oder aber die Cyclisierung müsste nach einem *exo*-Modus erfolgen (**117**→**118**). Eingehendere mechanistische Untersuchungen hierzu wären wünschenswert.

4.3.3. Platin- und goldkatalysierte Cycloadditionen

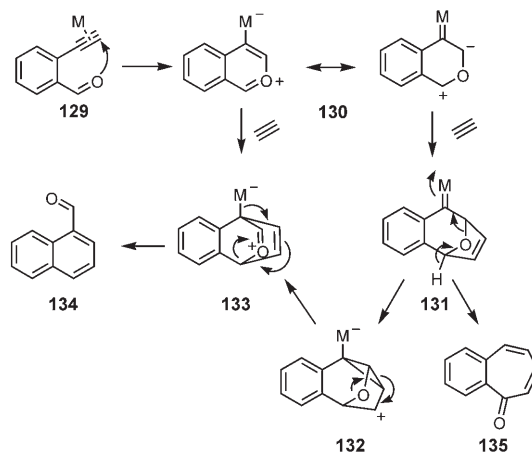
Zusätzlich zu den bisher besprochenen Beispielen, die allesamt σ -gebundene Nukleophile betrafen, öffnet die Ver-

wendung von π -Systemen, z.B. von Carbonylgruppen, grundsätzlich neue Möglichkeiten. Der Angriff eines Carbonyls (Imins) auf ein durch ein π -saurer Metalltemplat aktiviertes Alkin liefert zunächst Oxonium-(Iminium-)Spezies, aus denen sich wiederum eine Vielfalt polycyclischer Verbindungen ableiten lässt (Schema 25).



Scheme 25. Benzanellierung durch formale intramolekulare [4+2]-Cycloaddition. 1,2-DCE = 1,2-Dichlorethan.

So führt die Koordination des Sauerstoffs auf das aktivierte Alkin in Verbindungen vom Typ **129** zur Bildung eines 1,3-Dipols, der mit einem externen oder internen Alkin zu benzannulierten Produkten reagiert.^[172–174] Ursprünglich wurde angenommen, dass solche Reaktionen einem [4+2]-Mechanismus folgen, theoretische Untersuchungen aus jüngster Zeit machen hingegen ein Szenario aus [3+2]-Cycloaddition und anschließender Umlagerung wahrscheinlicher.^[175] Allerdings soll betont werden, dass der Verlauf sowohl substrat- als auch katalysatorabhängig sein könnte.^[176] Unabhängig davon, wie die späten Stufen des Mechanismus im Detail aussehen mögen, bleibt unbestritten, dass derartige Reaktionen durch den nukleophilen Angriff auf ein aktiviertes Alkin ausgelöst werden (Schema 26). Die Rechnun-

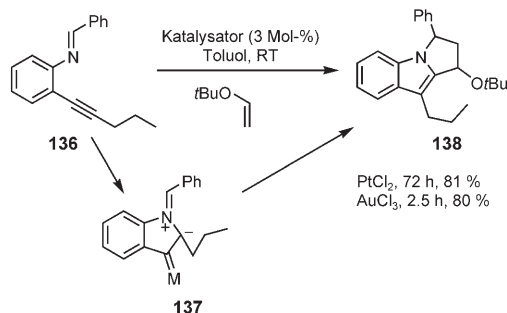


Scheme 26. [3+2]- versus [4+2]-Mechanismus der Edelmetall-katalysierten Benzanellierung.

gen zeigen ferner, dass Au^{I} und Au^{III} gleichermaßen als Katalysator infrage kommen. Ferner bestärken sie die bereits mehrfach betonte Kongruenz von formal auf Basis kationischer und carbenoider Intermediate formulierten Reaktionswege.^[175] Weiterführende mechanistische Untersuchungen wären auch in diesem speziellen Fall wünschenswert.^[177] Erwartungsgemäß gehen auch Ester, Amide und Thioester analoge Umsetzungen ein.^[178] Ein Beispiel in Abschnitt 5.5

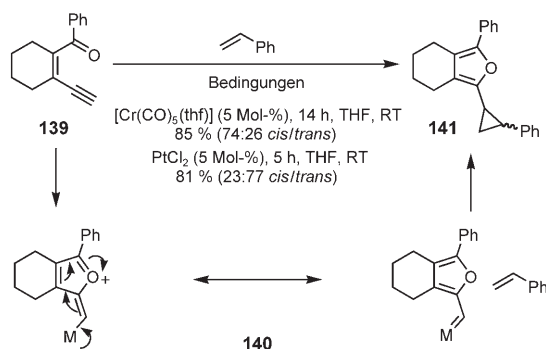
belegt überdies, dass solche Umsetzungen auch in der Naturstoffsynthese auf fruchtbaren Boden fallen.

Eine interessante Variation dieses Themas findet sich in [3+2]-Cycloadditionen von Iminen mit „inverser“ Verknüpfung. Ihre katalytische Aktivierung führt zunächst zur Bildung von Azomethin-yliden, die durch geeignete Dipolarophile abgefangen werden können (Schema 27).^[179,180]



Schema 27. Cycloadditionen über Azomethin-ylide.

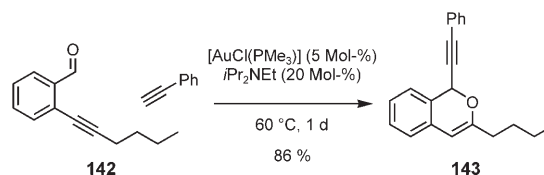
Sind die Carbonyl(Imin)einheit und das Alkin durch ein nichtaromatisches π -System miteinander verknüpft, so laufen nach geeigneter Aktivierung andere Prozesse ab. Dabei scheint eine *exo*-Cyclisierung bevorzugt zu sein, deren Triebkraft aus der Bildung heteroaromatischer Ringe herrührt; gleichzeitig entsteht an der distalen Position des Alkins ein Metallcarben, das anschließend mit einem externen Alken zum entsprechenden Cyclopropanderivat reagiert (Schema 28). Dieser Verlauf scheint gegenüber einer eben-



Schema 28. Beispiel einer Cyclisierungs-Cyclopropanierungs-Kaskade.

falls denkbaren [3+2]-Cycloaddition bevorzugt zu sein und lässt sich durch zahlreiche Verbindungen der späten Übergangsmetalle induzieren. PtCl_2 , $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$, $[\{\text{Rh}(\text{OAc})_2\}_2]$ und kationische Ru^{II} -Spezies erwiesen sich als besonders effizient.^[181–183]

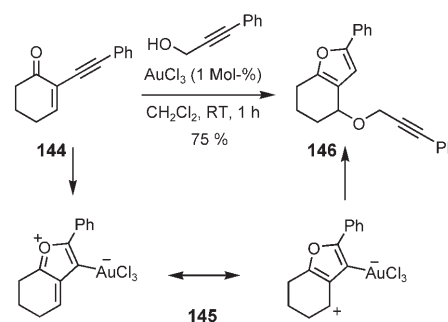
Werden externe Basen zugesetzt, so sind Alkinylierungen der aktivierten Carbonylgruppen gegenüber ebenfalls denkbaren Cycloadditionen bevorzugt (Schema 29). Die Tatsache, dass dafür terminale Alkine als Reaktanten erforderlich sind, legt nahe, dass ein in situ gebildetes Metallacetylid als eigentliches Nukleophil die intermediäre Oxonium-Spezies angreift.^[184–186] Dieser Vorschlag ähnelt übrigens der Addition



Schema 29. Beispiel einer goldkatalysierten Alkinylierungs-Cyclisierungs-Kaskade.

von Nukleophilen an *ortho*-alkylierte Arylaldimine in Gegenwart von Ag^{I} -Salzen.^[187,188]

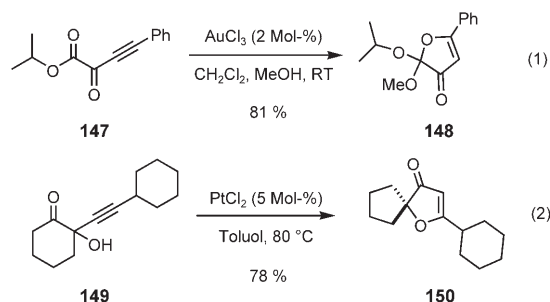
Eine Weiterentwicklung dieses Prinzips kann in der Reaktion α -alkinylierter Enone mit diversen Nukleophilen gesehen werden. In diesem Fall führt der Angriff der Carbonylgruppe auf das durch Gold aktivierte Alkin zu einem benzyliischen Carbokation, das durch Alkohole, aktivierte Methylenverbindungen oder elektronenreiche Arene abgefangen werden kann. Daraus ergibt sich ein flexibler Zugang zu mehrfach substituierten Furanen (Schema 30).^[189] Analog



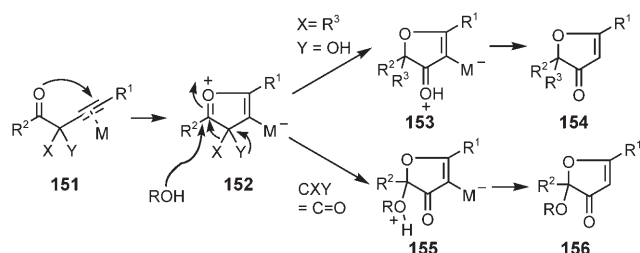
Schema 30. Goldkatalysierte Synthese substituierter Furane.

verläuft auch die Umsetzung von 1-(1-Alkynyl)cyclopropylketonen mit diversen Nukleophilen, wobei die Öffnung des Cyclopropylrings zu einem homobenzyliischen Kation als Zwischenstufe führt.^[190] Experimente mit deuterierten Substraten bestätigen diese mechanistischen Annahmen. Ferner zeigt dieses Beispiel erneut, dass sich Goldkatalysatoren allenfalls in ihrer Effizienz von anderen carbophilen π -Säuren später Übergangsmetalle abheben. Wie zu erwarten, sind auch Halonium-Ionen, die sich ebenfalls durch hohe Affinität zu Alkenen und Alkinen auszeichnen, in der Lage, ähnliche Umsetzungen zu bewirken. Da das Halogenatom in das Produkt eingebaut wird, sind allerdings stöchiometrische Mengen erforderlich.^[191,192]

Je nach Reaktionsbedingungen und Substratstruktur können die intermediären Oxonium-Spezies auch auf anderen Wegen weiterreagieren. So liefert Verbindung **147** in Gegenwart katalytischer Mengen an Au^{III} und eines Alkohols das entsprechende 3(2*H*)-Furanon **148**.^[193] Trägt das Substrat, wie im Fall von Verbindung **149**, selbst eine Alkoholgruppe, so findet eine rasche 1,2-Verschiebung auf die Oxonium-Spezies unter Bildung des Furanons **150** statt (Schema 31 und Schema 32).^[194] Wieder sind Platin- und Goldkatalysatoren unter allen getesteten Übergangsmetallverbindungen am effizientesten. Auch das Ergebnis der Reaktion von Alkinen



Schema 31. Platin- und goldkatalysierte Synthesen von Furanonen.



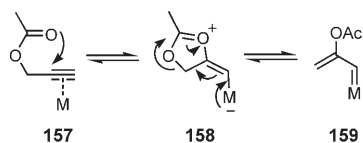
Schema 32. Divergente Mechanismen für die Furanon-Bildung aus unterschiedlichen Substraten.

mit Aldehyden unter Bildung von Enonen in Gegenwart von Ag^I -Katalysatoren kann als Folge einer π -Aktivierung angesehen werden. In diesem Fall wurde ein Mechanismus aus formaler [2+2]-Cycloaddition und Cycloreversion vorgeschlagen, der einer Metathese zwischen einem Alkin und einer Carbonylgruppe entspricht.^[195]

4.3.4. Reaktionen von Propargylcarboxylaten

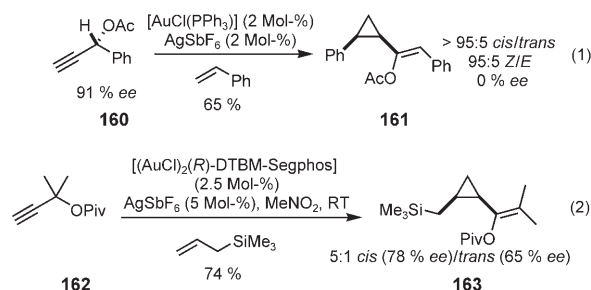
Ein besonders rasch wachsendes Feld betrifft Propargylcarboxylate als Substrate, da ihre Reaktivität mit dem oben beschriebenen „Push-pull“-Verhalten metallaktivierter Alkine optimal korrespondiert. So kann die Carbonylgruppe als internes Nukleophil auf das benachbarte, vom Metallkatalysator aktivierte Alkin einwirken; in dem Maß, wie das System dabei an „Allylcharakter“ gewinnt, nimmt auch die Austrittsneigung des Carboxylats zu, sodass es leicht „allylisch“ verdrängt werden kann, sobald Elektronendichte in nennenswertem Maß vom Metall auf den Liganden zurück übertragen wird. Dadurch entsteht formal ein „Metallcarbenoid“ **159**, in dem sowohl das π -System als auch die Estergruppe relativ zu ihrer ursprünglichen Lage im Substrat verschoben worden sind (Schema 33).

Das Carboxylat dient somit der Erzeugung einer Metall-Alkyliden-Spezies am distalen Ende der Alkineinheit. In intermolekularen Reaktionen konnten die postulierten Carbe-



Schema 33. Metallinduzierte Aktivierung eines Propargylacetats.

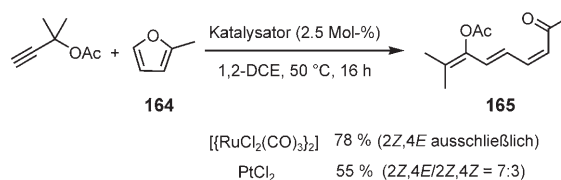
ne mithilfe von Alkenen abgefangen und in Vinylcyclopropane wie **161** überführt werden.^[196,197] Das Durchlaufen planarisierter Alkylidene vom Typ **159** wird durch die Reaktion enantiomerenangereicherter Propargylcarboxylate gestützt, die zu racemischen Produkten führten.^[198] Durch Verwendung chiraler kationischer Goldkomplexe konnte allerdings in diesem Fall ein brauchbares Maß an asymmetrischer Induktion gewährleistet werden (Schema 34).



Schema 34. Goldkatalysierte intermolekulare Cyclopropanierung durch Umlagerung von Propargylcarboxylaten. DTBM-Segphos = (4,4'-Bi-1,3-benzodioxol)-5,5'-diylbis[di-(3,5-di-*tert*-butyl-4-methoxyphenyl)phosphan].

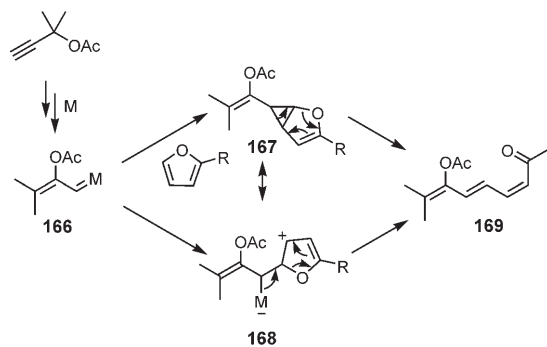
Dies sind im Übrigen die ersten Beispiele enantioselektiver goldkatalysierter Umsetzungen, bei denen für einen größeren Satz von Substraten präparativ relevante Enantiomerenüberschüsse erzielt wurden.^[198,199] Wie bereits in Abschnitt 2.3 ausgeführt, dürfte ein Teil der Schwierigkeiten daher rühren, dass Au^I lineare Komplexe mit der Koordinationszahl 2 bevorzugt, und damit kaum in der Lage ist, die üblichen chiralen Chelatliganden an ein einzelnes Goldzentrum zu binden. Auch im konkreten Fall ist der erfolgreiche Präkatalysator ein Zweikernkomplex, bei dem die beiden Phosphaneinheiten des Segphos-Liganden an je ein Goldatom binden. Ob und wie weit aurophile Wechselwirkungen zwischen diesen Metallzentren für das Erreichen guter Enantioselektivitäten eine Rolle spielen, bedarf eingehender Untersuchungen.

Wird das Olefin formal durch einen Furan- oder Thiofening ersetzt, liefert die Reaktion konjugierte Trienone (Schema 35). Dabei folgt dem Angriff des Carbens auf den Aromaten eine durch das Heteroelement bedingte Öffnung des Ringsystems (Schema 36).^[200]

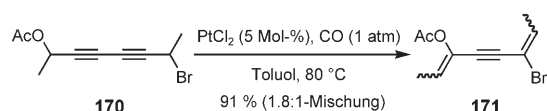


Schema 35. Ringöffnende Addition an Furane.

Liegen im Substrat 1,3-Diin-Einheiten vor, so kann das zunächst gebildete Metall-Carbenoid eine [1,3]-metallotrope Verschiebung eingehen (Schema 37).^[201,202] Das erinnert an analoge metallotrope Umlagerungen, wie sie etwa von

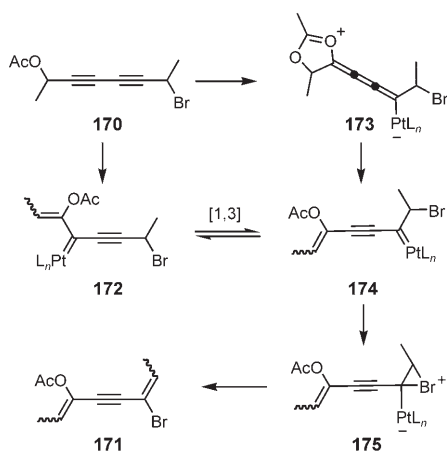


Schema 36. Vorgeschlagener Mechanismus für die Ringöffnungsreaktion.



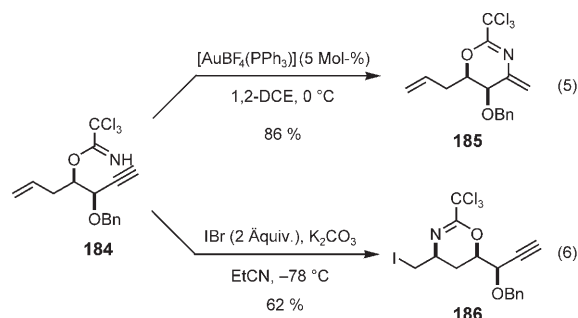
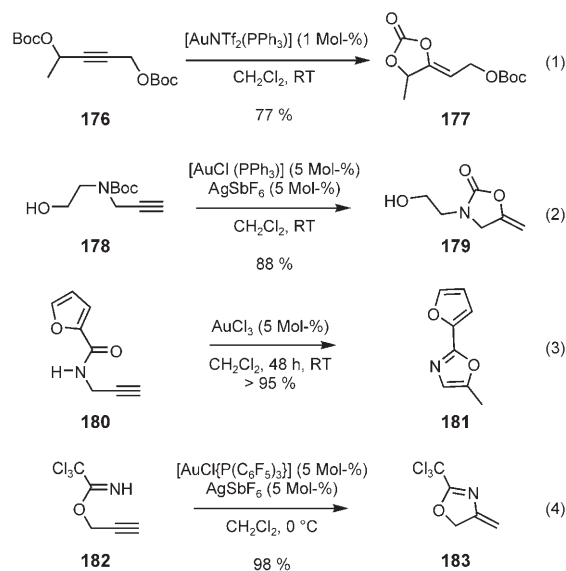
Schema 37. Isomerisierung von Diinen durch [1,3]-metallotrope Umlagerung.

Grubbs-Katalysatoren aber auch aus der stöchiometrischen Carbenchemie bekannt sind.^[203] Dennoch ist in mechanistischer Hinsicht Vorsicht angebracht, da das Ergebnis der Reaktion auch durch reaktive Zwischenstufen wie **173** erklärbar wäre, die sich bei Aktivierung der distalen Dreifachbindung ergeben würden (Schema 38).



Schema 38. Verschiedene Szenarien zur Erklärung der beobachteten Isomerisierung von 1,3-Diinen.

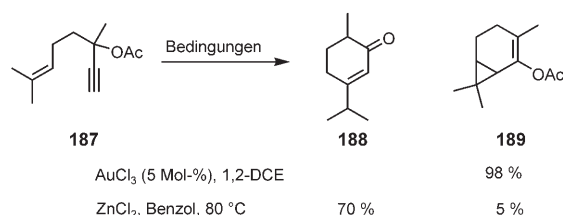
Wird die Carboxylatgruppe ihrerseits modifiziert, so kann der π -Säure-induzierte Umlagerungsvorgang gezielt unterbrochen werden. So zieht die Verwendung von *t*Bu-Carbonaten oder *t*Bu-Carbamaten die Eliminierung von Isobuten und anschließende Protonierung der metallierten Zwischenstufen nach sich, was zu 1,3-Dioxolan-2-onen^[204] oder Oxazolidinonen^[205] als Produkten führt [Schema 39, Gl. (1) und (2)].^[206] Entsprechende *N*-Propargylcarboxamide werden zu Oxazolen umgesetzt, deren Bildung sich aus Protonentransfer und Doppelbindungsverschiebung unter Aromatisierung er-



Schema 39. Goldkatalysierte Heterocyclensynthesen. Boc = *tert*-Butyloxycarbonyl.

klärt [Schema 39, Gl. (3)].^[207,208] Letzteres ist jedoch keine Voraussetzung für eine erfolgreiche Cyclisierung, wie die Umsetzung propargylierter und homopropargylierter Trichloracetimidate zu nichtaromatischen Produkten zeigt [Schema 39, Gl. (4)]. Ein weiterer interessanter Fall weist auf die Chemo-selektivität hin: Goldkatalysatoren reagieren am Alkin, während IBr eine im Substrat ebenfalls vorhandene Doppelbindung angreift [Schema 39, Gl. (5) und Gl. (6)].^[209,210] Diese Möglichkeit einer orthogonalen Aktivierung von π -Systemen wurde bislang nur wenig untersucht.

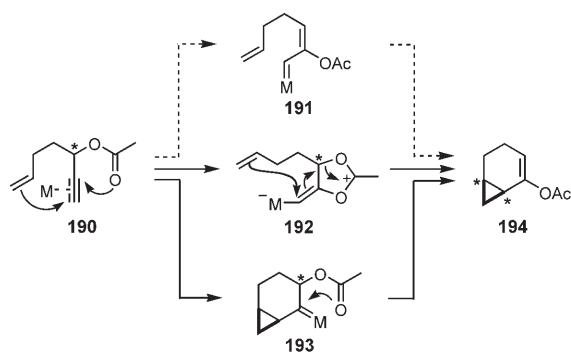
Deutlich komplexer verlaufen die intramolekularen Reaktionen von Propargylcarboxylaten mit Alkeneinheiten (Schema 40). Dabei stellt sich besonders die Frage nach der Reihenfolge, mit der die beiden im Substrat vorhandenen



Schema 40. Vergleich der Effizienz eines Gold- und eines Zinkkatalysators.

Nukleophile reagieren. Intramolekulare Umlagerungen von Propargylcarboxylaten wurden jedoch schon vor den intermolekularen Varianten beschrieben. So bilden sich bei Behandlung des Enins **187** mit stöchiometrischen Mengen an ZnCl_2 in Benzol bei 80 °C neben dem Hauptprodukt Carvenon (**188**) auch kleine Mengen an 2-Acetoxy-2-caren (**189**; Ohloff-Umlagerung).^[211] Mit 5 Mol-% AuCl_3 entsteht **189** dagegen schon bei Raumtemperatur in nahezu quantitativer Ausbeute.^[212] Dieser Vergleich macht die überlegene Wirksamkeit des Edelmetallsalzes als π -Säure-Katalysator offenbar.

Die Umsetzung von **187** zu **189** erklärt sich ebenso wie die intermolekularen Beispiele unter Annahme eines Carbens als reaktiver Zwischenstufe. Bei genauer Betrachtung wird aber die Komplexität des Reaktionsverlaufs deutlich (Schema 41).^[212,213] So wurde experimentell gezeigt, dass chirale



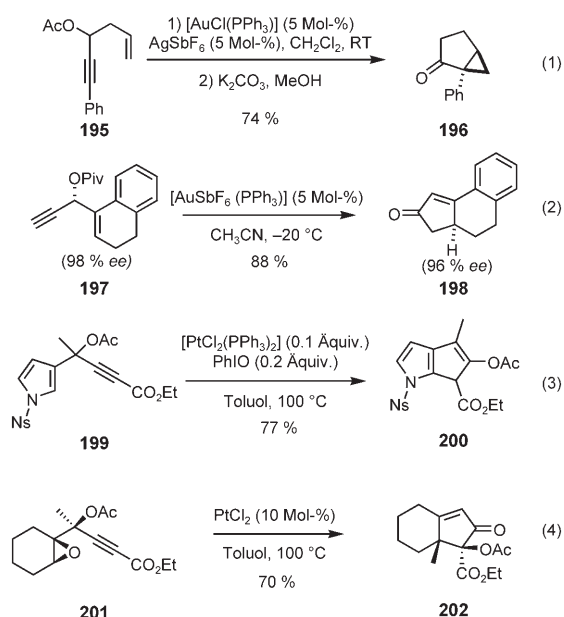
Schema 41. Mögliche Szenarien für goldkatalysierte „Ohloff-Umlagerungen“.

Information im Substrat in diesem Fall auf das Produkt übertragen wird, was planarisierte Vinylmetall-Carbene vom Typ **191** als Zwischenstufen ausschließt. Hingegen sind die Ergebnisse mit der Annahme in Einklang, dass entweder das Alken die aktivierte Alkineinheit vor dem Carboxylat angreift, was zum Cyclopropylcarben **193** führt,^[212] oder aber die Vinylmetallspezies das postulierte Intermediat **192** abfängt, bevor eine signifikante Rückgabe von Elektronendichte aus dem Metall auf den Liganden erfolgt.^[213,214] Wie aus Schema 41 ersichtlich, beruht die Umsetzung aber in jedem Fall auf der Aktivierung des π -Systems durch den Edelmetallkatalysator, wobei die denkbaren Szenarien sich lediglich in der Orchestrierung ihrer Einzelschritte voneinander unterscheiden.^[215]

Aus präparativer Sicht ist bedeutsam, dass die Konfiguration des an der Reaktion beteiligten Olefins ebenfalls auf das Cyclopropan übertragen wird, was einen stereospezifischen Verlauf der Umsetzung belegt.^[212,216,217] Als wandernde Carboxylateinheit bilden Acetate in der Regel den besten Kompromiss zwischen Reaktivität und Zugänglichkeit, obgleich sich auch andere Ester wie Pivalate oder *para*-Nitrobenzoate bewährt haben.^[216,220] Unter den kompatiblen funktionellen Gruppen finden sich sogar distale Doppelbindungen.^[217] Die wesentlichste Einschränkung „Ohloff-artiger“ Umlagerungen resultiert aus der Tatsache, dass nur terminale Alkine sauber reagieren, während interne Alkine zu-

meist durch [3,3]-sigmatrope Umlagerung zu den entsprechenden Allenylacetaten führen.^[218,219]

Obwohl die Cyclisierung von 1,6-Eninen gegenüber der Cyclisierung von 1,5-Eninen kinetisch bevorzugt ist,^[220,221] lassen sich auch letztere durch Platin- oder Goldkatalysatoren erfolgreich in [3.1.0]-Bicyclen überführen [Schema 42,

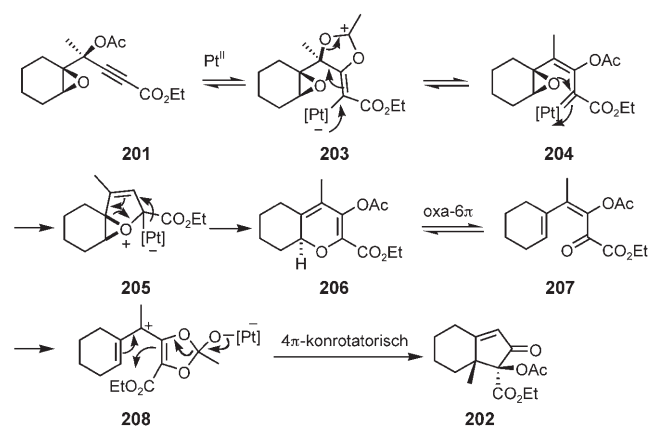


Schema 42. Cyclisierung diverser Propargylester.

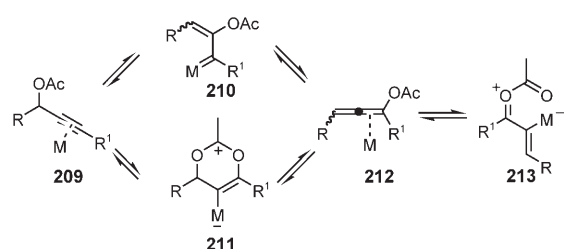
Gl. (1)).^[222,223] Ebenso können 1,4-Enine auf analoge Weise cycloisomerisiert werden [Schema 42, Gl. (2)]. Diese Rautenstrauch-Reaktion^[224] eröffnet einen attraktiven Zugang zu Cyclopentenonen^[225] und stellt damit eine Alternative zur klassischen Nazarov-Cyclisierung^[226] oder Pauson-Khand-[2+2+1]-Cyclocarbonylierung dar.^[227] Ersetzt man das Alken durch eine aromatische Einheit, so führt die Reaktion zu pentannulierten Produkten, die sich aus einer formalen C-H-Insertion des postulierten Platin-Carben-Intermediats ergeben [Schema 42, Gl. (3)].^[228] Wie im Fall der Ohloff-Reaktion wird auch hierbei ein beachtlicher Chiralitätstransfer beobachtet, was wiederum auf einen Mechanismus schließen lässt, bei dem die Bildung der neuen C-C-Bindung vor dem Bruch der C-O-Bindung am Stereozentrum des Substrats erfolgt.^[229]

Eine interessante Erweiterung dieses Konzepts zeigen aktuelle Beispiele, in denen ein Epoxid die Rolle des Olefins übernimmt [Schema 42, Gl. (4)]. Abfangen des postulierten Platincarbenoids löst eine Kaskade aus, die zunächst die Pyrane **206** liefert, die anschließend einer elektrocyclischen Ringöffnung zum Dienon **207** unterliegen, das seinerseits zum funktionalisierten Cyclopentenon **202** weiterreagiert (Schema 43).^[230]

Neben den genannten 1,2-Umlagerungen ergeben sich auch aus den vergleichbaren 1,3-Wanderungen von Propargylcarboxylaten zahlreiche präparative Möglichkeiten (Schema 44). Jüngste Beispiele umfassen etwa Reaktionen primär gebildeter Allenylacetate mit benachbarten Alkinen in Gegenwart von Gold- oder Silberkatalysatoren; auf diesem Weg bilden sich Arylketone [Schema 45, Gl. (1)].^[231] Ebenso rea-



Schema 43. Vorgeschlagener Mechanismus zur Erklärung einer platin-katalysierten Cyclopentenonsynthese durch eine Fragmentierungs-Elektrocyclisierungs-Kaskade.



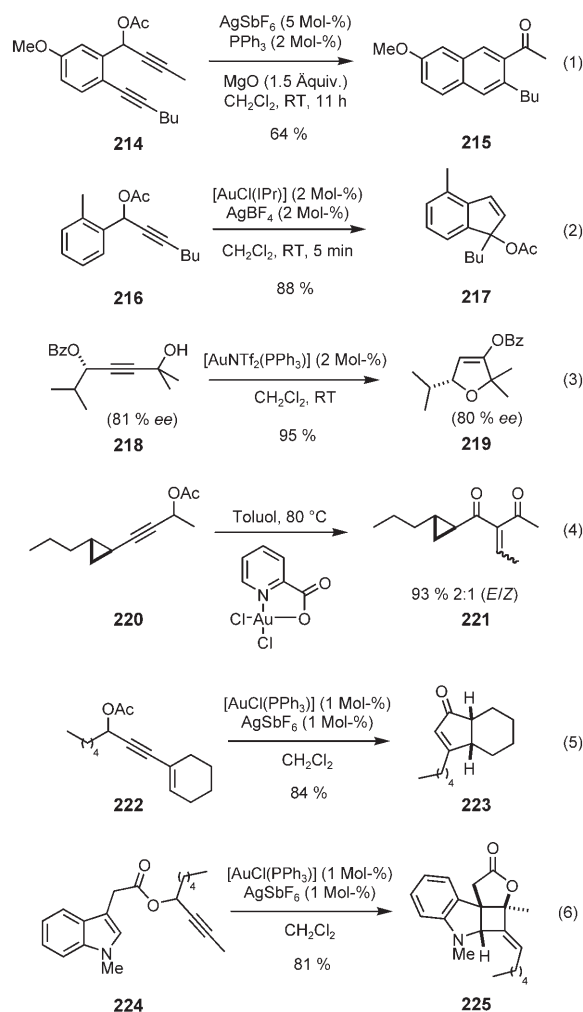
Schema 44. Denkbare Wege der 1,3-Acetatschiebung in Propargylacetaten mithilfe von Edelmetallkatalysatoren.

gieren Allenylacetate in Gegenwart von Goldsalzen mit benachbarten Arenen oder Alkoholen zu Indenen^[232] bzw. Dihydrofuranen [Schema 45, Gl. (2) und (3)].^[233,234] Im ersten Fall ist ein durch ein N-heterocyclisches Carben stabilisierter, kationischer Goldkomplex erforderlich, während andere carbophile Metallverbindungen zwar den Primärschritt der Reaktion induzieren, nicht aber die gewünschte Cyclisierung. Der zweite Fall erinnert an die bereits diskutierten Reaktionen vorgebildeter Allene.^[126]

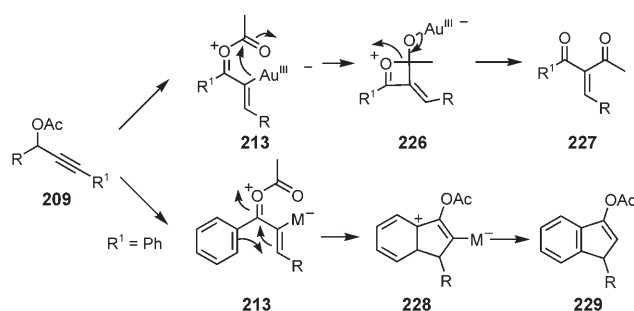
Sind keine Nukleophile im System vorhanden, so reagieren die zunächst entstehenden Allenylacetate zu Vinylgoldspezies des Typs **213** weiter. Je nach Substratstruktur können sich diese auf unterschiedliche Weise stabilisieren, wie Silyl-Eliminierungen,^[235] Spaltungen der Acetateinheiten,^[236] Nazarov-Elektrocyclisierungen^[237] oder formale [2+2]-Cycloaditionen mit Indolen zeigen (Schema 46 und Schema 47).^[238] Das zuletzt genannte Beispiel unterstreicht besonders eindrucksvoll, wie in einer präparativ einfachen, edelmetallkatalysierten Reaktion sehr komplexe Molekülstrukturen aufgebaut werden können.

4.3.5. Arene und aktivierte Olefine als Nukleophile

Vor dem eben geschilderten Hintergrund verwundert es nicht, dass Alkine in Gegenwart carbophiler Lewis-Säuren auch mit aromatischen Nukleophilen reagieren, besonders wenn diese elektronenreich sind. Die daraus resultierenden



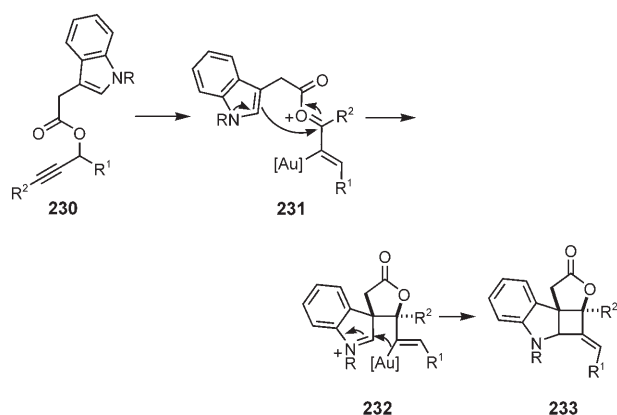
Schema 45. Cycloisomerisierungen von Propargylcarboxylaten, die vermutlich über Allenylcarboxylat-Zwischenstufen verlaufen.



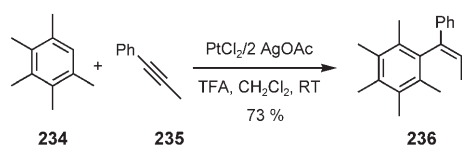
Schema 46. Divergente Mechanismen bei Umsetzungen von Propargylacetaten.

trans-Hydroarylierungen von Acetylen-Derivaten haben erhebliches präparatives Potenzial.

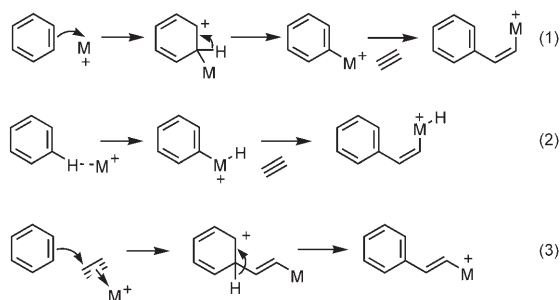
Im Jahr 2000 veröffentlichten Fujiwara et al. eine Methode zur katalytischen Hydroarylierung von Alkinen mit $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ oder $\text{Pt}(\text{OAc})_2$ in Gegenwart von Trifluoressigsäure (Schema 48); sie schlugen einen C-H-Aktivierungsmechanismus vor, der mit einer Metallierung des aromatischen Ringes beginnt [Schema 49, Gl. (1)].^[239] Obwohl Me-



Scheme 47. Beispiel einer goldkatalysierten Isomerisierung unter Bildung eines polycyclischen Gerüsts.



Scheme 48. Platinkatalysierte *trans*-Hydroarylierung von Alkinen. TFA = Trifluoressigsäure.

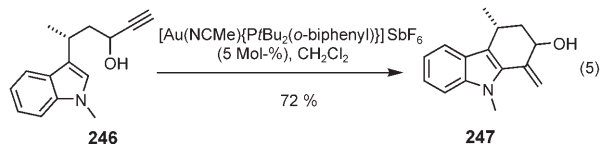
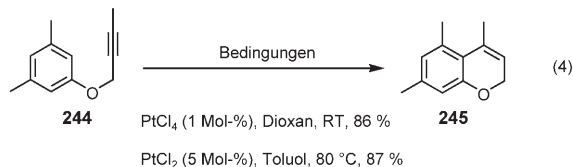
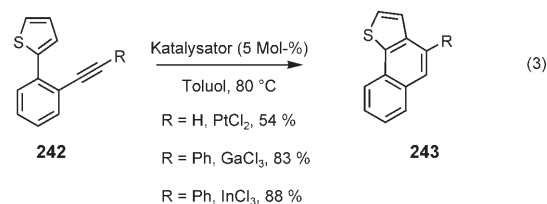
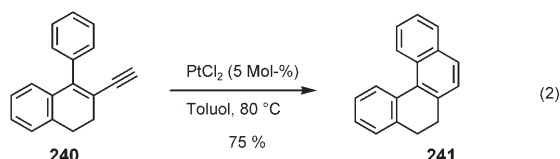
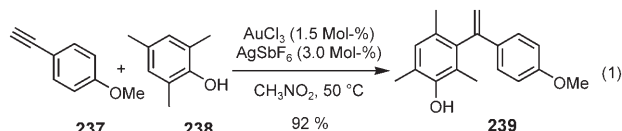


Scheme 49. Denkbare Reaktionsmechanismen der platinkatalysierten Arylierung von Alkinen: 1) elektrophile Substitution, 2) C-H-Aktivierung, 3) carbophile Aktivierung des Alkins.

tallierungen von Arenen durch elektrophile Metallkationen gut bekannt sind,^[240,241] ließ sich dieser Vorschlag nicht mit später erhaltenen kinetischen und stereochemischen Daten in Einklang bringen. So wurde statt des für eine C-H-Aktivierung erwarteten, ausgeprägten primären Isotopeneffekts ein inverser kinetischer Isotopeneffekt von 0.64–0.82 gemessen.^[242] Außerdem passt die beobachtete *trans*-Addition an die Alkineinheit nicht zum bekannten Verhalten von Arylplatin- und Arylpalladium-Spezies, die in der Regel eine stereoselektive *cis*-Addition eingehen. Insgesamt machen diese Ergebnisse eine Aktivierung des Alkins wesentlich wahrscheinlicher [Schema 49, Gl. (3)].^[242] Dabei konnte die Beteiligung von Metall-Vinyliden-Zwischenstufen durch Deuterierungsexperimente ausgeschlossen werden,^[243] obwohl solche Intermediate bei Verwendung anderer Metalle durchaus involviert sein könnten.^[244,245] So weist etwa die in Abschnitt 4.2.2 diskutierte, goldkatalysierte Bildung von 9-

Halogenphenanthrenen aus Alkinylhalogeniden deutlich auf derartige reaktive Zwischenstufen hin.^[135]

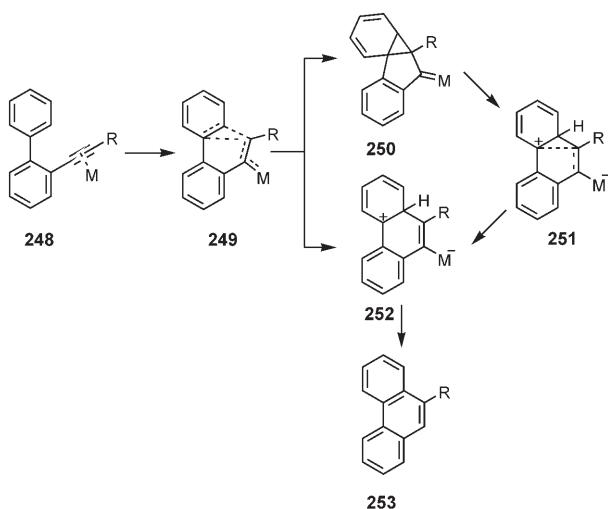
Es besteht also die Möglichkeit, dass verschiedene zur Kategorie „Hydroarylierung von Alkinen“ zählende Umsetzungen unterschiedlichen Mechanismen folgen. Formal jedoch entsprechen sie in jedem Fall einem Friedel-Crafts-Prozess. Im Unterschied zu dem klassischen Verfahren wird hierbei jedoch unter sehr schonenden Bedingungen eine ansonsten recht inerte funktionelle Gruppe selektiv aktiviert, woraus sich vielfältige Kompatibilitäten ergeben. Die Umsetzung kann sowohl inter- als auch intramolekular erfolgen und ist besonders zur Synthese polycyclischer Arene und Heteroarene geeignet (Schema 50). Wie ein Beispiel in Ab-



Scheme 50. Inter- und intramolekulare Hydroarylierungen von Alkinen mithilfe von Platin- und Goldkatalysatoren.

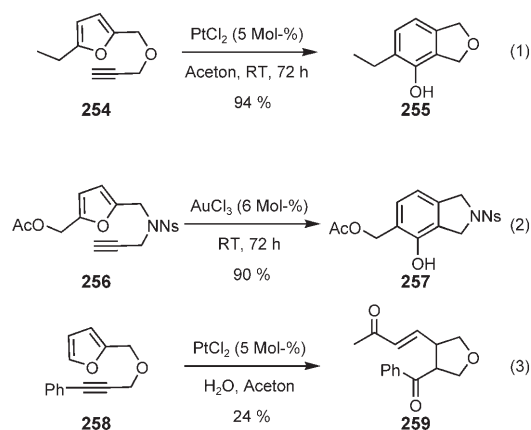
schnitt 5.2 zeigen wird, eignen sich Hydroarylierungen hervorragend für die Naturstoffsynthese. Aus dem vorgeschlagenen elektrophilen Aktivierungsmechanismus ist abzuleiten, dass Edelmetallsalze in höheren Oxidationsstufen sowie kationische Fragmente besonders wirksam sein sollten,^[135,246–258] wobei grundsätzlich viele unterschiedliche Metallverbindungen in Frage kommen, „weiche“ Hauptgruppenmetalle wie Ga^{III}^[259] und In^{III}^[135,260] eingeschlossen.^[239,261,262] Obwohl Platin- und Goldspezies wiederum als bevorzugte Katalysatoren gelten dürfen, ist ein Screening zum Auffinden des besten Systems anzuraten.

Die in den meisten Fällen beobachtete, auffällig hohe *endo*-Selektivität der Cyclisierungen legt nahe, dass metallkatalysierte Hydroarylierungen wohl nicht dem Verlauf einfacher Friedel-Crafts-Reaktionen folgen. In Analogie zu den in den vorhergehenden Abschnitten besprochenen Umsetzungen wurde daher vorgeschlagen, dass auch in diesem Fall elektrophile Carbene durchlaufen werden könnten.^[8a] Dies wurde kürzlich durch computerchemische Studien gestützt, die auch für diesen Fall die ausgeprägte Neigung von Platinverbindungen zur Bildung carbenoider Zwischenstufen untermauern (Schema 51).^[136] Obwohl gemäß dieser Studie ein Friedel-Crafts-Mechanismus und ein Cyclopropanierungspfad ähnliche Aktivierungsenergien aufweisen, stellen Platin-Cyclopropylcarbene des Typs **250** die stationären Punkte mit niedrigster Gesamtenergie dar.



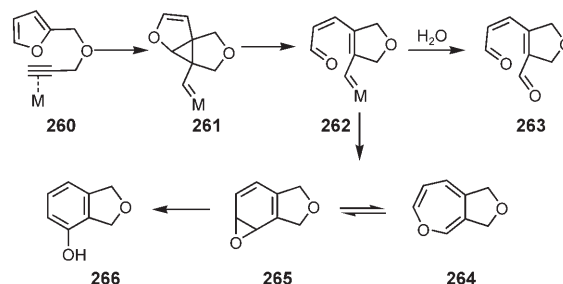
Schema 51. Mögliche Szenarien der Phenanthrensynthese.

Die Beteiligung carbenoider Intermediate wird aus intramolekularen Reaktionen von Furanen mit Alkinen noch plausibler. Für die in Schema 52 gezeigten Fälle erklärt sich die Bildung der Produkte **255**, **257** und **259** aus der Umlagerung eines primär gebildeten Carbens **261**, das zum konjugierten, und damit noch stärker stabilisierten Carben **262**



Schema 52. Platin- und goldkatalysierte Phenolsynthese.

weiterreagiert. Sind keine externen Nukleophile anwesend, ergeben sich daraus über eine formale [2+2]-Addition phenolische Produkte.^[263,264] Obschon der Mechanismus bisher experimentell nicht im Detail belegt ist, konnte immerhin das Arenoxid **265** als Zwischenprodukt nachgewiesen werden (Schema 53).^[265] In Gegenwart von Wasser reagiert das



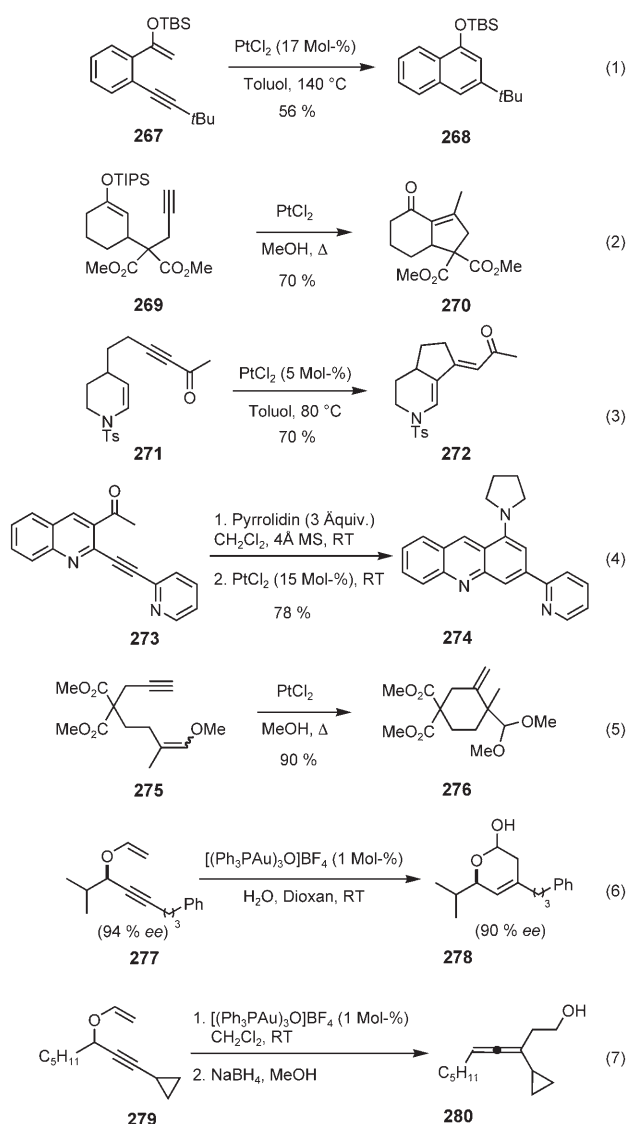
Schema 53. Mechanistische Erklärung für die Bildung von Phenolen und Aldehyden im Zuge Edelmetall-katalysierter Reaktionen von Furanen mit Alkinen.

Carben dagegen zum Aldehyd **263**. Mit modifizierten Au^{III}-Komplexen sind für derartige Reaktionen nur sehr geringe Katalysatormengen erforderlich.^[97] Dies legt nahe, dass sich durch gezieltes Katalysatordesign auch in anderen Fällen die in der akademischen Forschung üblicherweise eingesetzte Menge an Edelmetall deutlich senken ließe, was für etwaige Anwendungen in größerem Maßstab von Bedeutung ist.

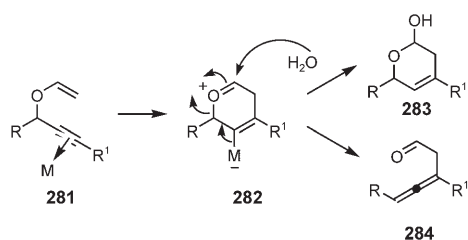
Alkyl- und Silylenolether ähneln in ihrem Verhalten gegenüber metallaktivierten Alkinen oder Allenen den oben genannten elektronenreichen Arenen; sie liefern funktionalisierte Diene und die daraus durch Hydrolyse entstehenden Enone [Schema 54, Gl. (1) und (2)].^[266–269] Auch hier ist ein großes Anwendungspotenzial erkennbar, das sich in einem Beispiel im Bereich der Naturstoffchemie bereits materialisiert hat (Abschnitt 5.4). Auf analoge Weise führen Reaktionen mit Enaminen zu Stickstoffheterocyclen^[270] oder 1-Aminoacridin-Derivaten^[271,272] [Schema 54, Gl. (3) und (4)].

In Gegenwart von Alkoholen bilden sich im Verlauf von Enol-Alkin-Cyclisierungen acetalische Produkte [Schema 54, Gl. (5)],^[267a] was sich in eine praktische Synthese von Dihydropyranen aus *O*-Propargylenolethern ummünzen ließ [Schema 54, Gl. (6)].^[273] Ist hingegen kein Alkohol vorhanden, finden Propargyl-Claisen-Umlagerungen statt, was die Freisetzung des Katalysators aus einer reaktiven Zwischenstufe vom Typ **282** erfordert (Schema 55).^[274–276]

Damit verwandt sind auch goldkatalysierte Conia-En-Reaktionen von aktivierten Methylenverbindungen (Malonate, β -Ketoester) mit Alkinen, die sowohl als *exo*- als auch als *endo*-Carbocyclisierungen ablaufen können (Schema 56).^[277,278] Kationische Goldkomplexe erwiesen sich wiederum als besonders effektiv; allerdings musste zum Erreichen nützlicher Enantioselektivitäten auf kationische Palladiumkomplexe zurückgegriffen werden.^[279] Dies zeigt erneut den Mangel an effizienten chiralen Gold- und Platinkomplexen für die asymmetrische Aktivierung von Alkinen.^[280] In mechanistischer Hinsicht sei erwähnt, dass eine mögliche



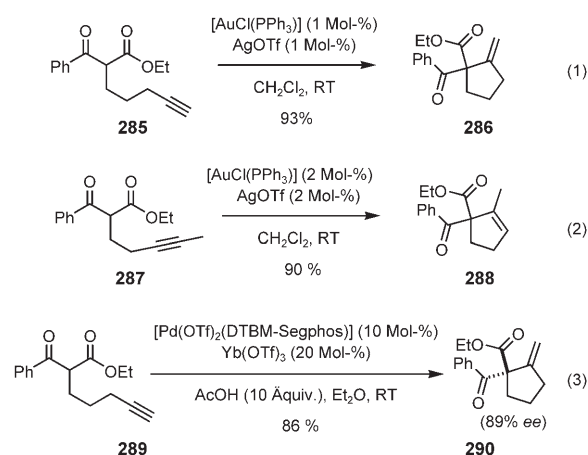
Schema 54. Reaktionen elektronenreicher Alkene mit Alkinen. TIPS = Triisopropylsilyl.



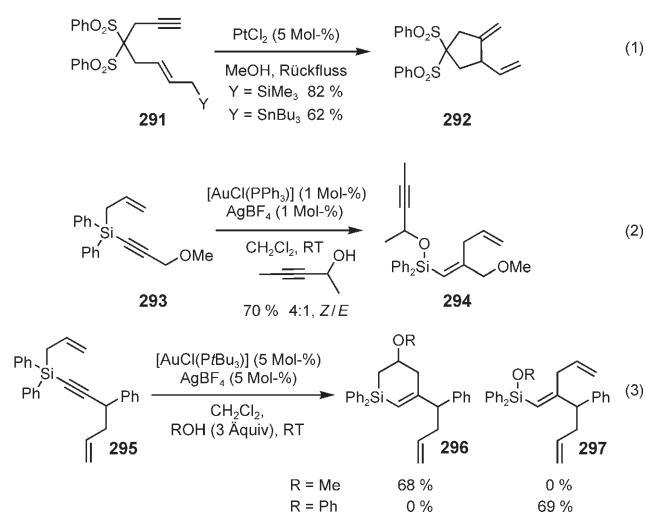
Schema 55. Über dieselbe Zwischenstufe verlaufende, divergente Synthesen von Dihydropyranen und Allenonen.

Beteiligung von Goldenolaten in dieser Variante der Conia-En-Reaktion bislang nicht zweifelsfrei geklärt.^[281]

Inter- und intramolekulare Hydroallylierungen von Alkinen sind mithilfe von Edelmetallkatalysatoren in Gegenwart von Alkoholen ebenfalls möglich (Schema 57).^[282,283] Im Fall silylierter Substrate ergibt sich dadurch ein stereose-

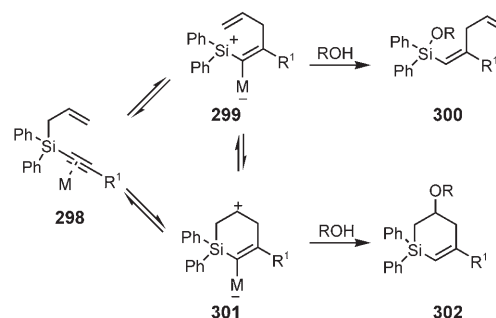


Schema 56. Addition aktivierter Methylenverbindungen an Alkine.



Schema 57. Gold- und platinkatalysierte Addition von Allylsilanen oder -stannanen an Alkine.

lektiver Zugang zu strukturell recht ungewöhnlichen Vinylsilanen, sofern sekundäre Alkohole oder Phenole als Additive verwendet werden.^[284] Hingegen fängt das nukleophilere MeOH die carbokationische Zwischenstufe **301** unter Bildung des Silacyclus **302** ab (Schema 58).^[285]

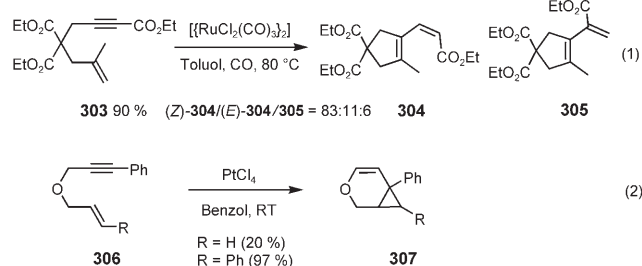


Schema 58. Vermuteter Mechanismus der Vinylsilan- und Silacyclen-Bildung.

4.3.6. Enine

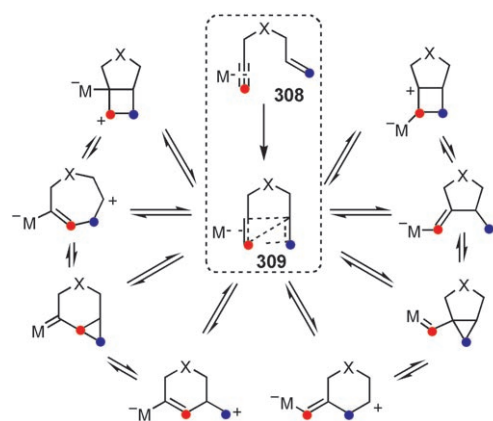
Enine stellen vermutlich die am besten untersuchte Substratklasse im gesamten Feld der Cycloisomerisierungen dar.^[8a-d,286] Zahllose Studien haben im Lauf der vergangenen Jahrzehnte zu einer Fülle wichtiger Umsetzungen geführt, die in ihrer Gesamtheit wie kaum ein anderes Beispiel das Konzept der „Atomökonomie“ illustrieren.^[104] Die zweifellos beeindruckenden Möglichkeiten dieser Verbindungsklasse wurden mit der Einführung von Platin- und Goldkatalysatoren noch einmal erheblich erweitert.^[8]

Obgleich die wichtigsten Anwendungen von Palladiumkatalysatoren auf Enine sicher im Bereich der Alder-En-Reaktion liegen,^[286] haben frühe Arbeiten von Trost bereits gezeigt, dass gewisse Palladacyclen solche Substrate über eine formale Enin-Metathese auch zu 1,3-Dienen umsetzen können.^[287] Dem folgten rasch vergleichbare Beobachtungen von Murai, Chatani und Mitarbeitern unter Verwendung von Rutheniumkomplexen oder Platinsalzen als Katalysatoren.^[288,289] Dass sich derartige Reaktionen mechanistisch sowohl von der klassischen Metathese als auch von Alder-En-Reaktionen grundlegend unterscheiden, wurde an der Bildung einer Reihe unerwarteter Produktstrukturen rasch deutlich:^[289] so lieferte etwa die Umsetzung des Enins **303** die beiden regioisomeren Ester **304** und **305**.^[290] Auch die von Blum et al. etwa zeitgleich beschriebene Bildung von [4.1.0]-Bicyclen erforderte eine alternative mechanistische Erklärung (Schema 59).^[289b]



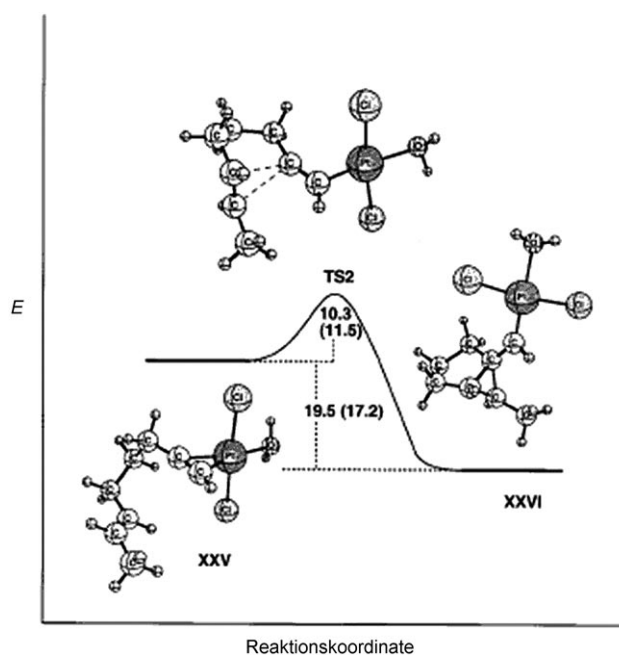
Schema 59. Beispiele von Cycloisomerisierungen, die sich zur Zeit ihrer Entdeckung mit den damals bekannten Mechanismen nicht erklären ließen.

Im Zug einer Synthese des Pyrrolalkaloids Streptorubin (siehe auch Abschnitt 5.1) wurde erstmals ein vereinheitlichtes Erklärungsschema vorgestellt, aus dem sich die Fülle strukturell höchst unterschiedlicher Produkte zwanglos ableiten lässt (Schema 60).^[291] Dabei wurde sowohl auf den „kationischen“ Charakter von Alkinen in der Koordinationsphäre von Pt^{II} als auch auf eine deutliche Analogie zum Verhalten „nichtklassischer“ Carbokationen hingewiesen. Dieser Vergleich begründete sich nicht zuletzt dadurch, dass einige Cycloisomerisierungen nicht nur von Platin- oder Goldverbindungen sondern auch von herkömmlichen Lewis-Säuren, ja sogar von Brønsted-Säuren induziert werden konnten.^[291] Im Fall von Platin wurde ferner auf die vermutlich „carbenoide“ Natur der reaktiven Zwischenstufen hingewiesen.^[160,291] Dabei ist es nicht erforderlich, dass die Alken- und die Alkineinheit des Substrats gleichzeitig an das



Schema 60. Interpretation des Verhaltens metallaktivierter Alkine im Sinn „nichtklassischer“ Carbokationen.

Metallzentrum koordinieren,^[292] sondern vielmehr reicht die Aktivierung des Alkins alleine für die Reaktion aus.^[293] Dieser mechanistische Vorschlag wurde seither auf vielfältigste Weise angewendet und in seinen Grundzügen durch zahlreiche theoretische und experimentelle Untersuchungen bestätigt, die detaillierte Einsichten zum jeweiligen Reaktionsverlauf lieferten.^[294–302] Obgleich eine „carbenoide“ Sichtweise im Fall des Platins wahrscheinlich angezeigt ist (Schema 61), geben Rechnungen unübersehbare Hinweise

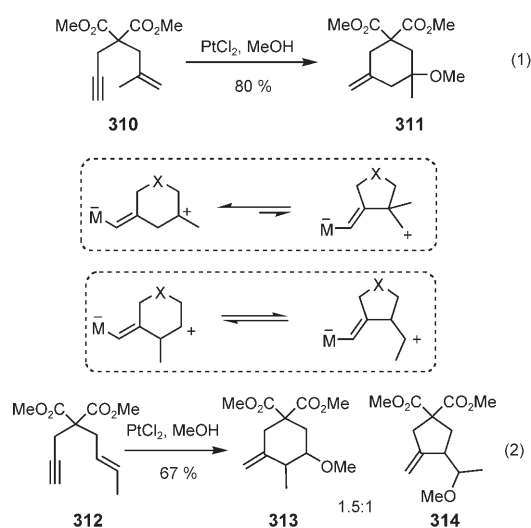


Schema 61. Der berechnete Reaktionsverlauf der Cycloisomerisierung von 1,6-Eninen zeigt, dass die Umsetzung mit der Koordination des Alkins an das elektronenziehende Pt^{II} -Templat einsetzt, was zur Bildung eines elektrophilen Platincarboids mit benachbartem Cyclopropyrling führt. Dieser Zwischenstufe ist ein deutliches Maß an Cyclopropylmethyl \leftrightarrow Homopropargyl \leftrightarrow Cyclobutylkation-Charakter überlagert. Die im berechneten Übergangszustand einsetzende Cyclopropanierung des Olefins suggeriert ferner, dass die ursprüngliche Alkineinheit somit insgesamt den Charakter eines „1,2-Dicarbon-Synthons“ annimmt. E-Werte in $[\text{kcal mol}^{-1}]$. Wiedergabe mit Genehmigung, Copyright 2001, American Chemical Society.^[294]

auf den starken Kationcharakter derartiger reaktiver Zwischenstufen (vergleiche auch die Zitate in Lit. [73]). Somit zeigt sich wiederum der „gespaltene“ Charakter von „Carbenen“ der späten Übergangsmetalle, wie er in Abschnitt 2 ausführlich diskutiert worden ist. Für die elektrophileren Goldspezies ist der Kationencharakter mit großer Wahrscheinlichkeit noch deutlicher ausgeprägt. Ferner steht zu vermuten, dass die Wirkung des in vielen platinkatalysierten Umsetzungen zur Beschleunigung der Reaktion eingesetzten Kohlenmonoxids ebenfalls auf eine Steigerung des Kationencharakters der Zwischenstufen zurückgeht.^[147, 151, 166]

Wiewohl dieses Forschungsgebiet in den letzten Jahren enorme Fortschritte gemacht hat, hielt diese ursprüngliche mechanistische Hypothese^[160, 291] der Entwicklung stand und erklärt die Vielfalt chemischer Transformationen, die in der Zwischenzeit beschrieben worden sind. Sie lässt sich auch auf andere carbophile Aktivoren ausweiten, insbesondere solche auf Basis von Ga^{III},^[303] In^{III},^[304] Ir^I,^[305] und Ru.^[306, 316] Da erst kürzlich viele Details über die Reaktionswege und vermuteten Zwischenstufen in einer Übersicht zusammengefasst wurden,^[8e] genügt es an dieser Stelle, dem Anwender ein Werkzeug zur Nutzung dieser Information in der Praxis an die Hand zu geben. Dafür müssen zunächst lediglich die kationischen Resonanzstrukturen in Betracht gezogen werden.

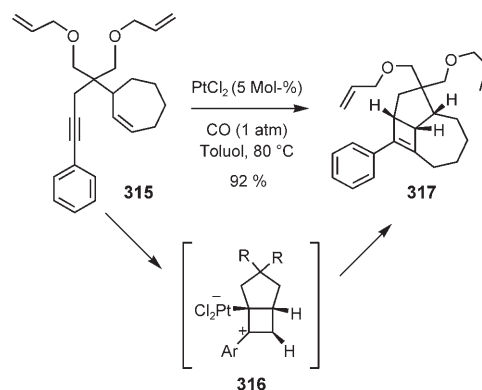
Am Beispiel der Umsetzung der Verbindungen **310** bzw. **312** mit Alkoholen in Gegenwart von PtCl₂ lässt sich diese Vorgehensweise gut illustrieren (Schema 62). Die postuliert-



Schema 62. Platinkatalysierte Alkoxyzyklisierung von Eninen, deren regiochemischer Verlauf aus der Stabilität kationischer Zwischenstufen ableitbar ist.

ten reaktiven Zwischenstufen lagern Methanol jeweils an der Position an, die die positive Ladung am besten stabilisiert. So ergibt sich aus Substrat **310** das alkoxylierte Produkt **311** über das stabilste, weil tertiäre, Carbokation, während im Fall von Verbindung **312** beide denkbaren Tautomere sekundäre Carbokationen sind. Damit lässt sich leicht voraussehen, dass diese Verbindung weit weniger regioselektiv reagieren wird, was das Experiment eindeutig bestätigte.^[307–311]

Vor dem gleichen Hintergrund wird auch das Abweichen vom „normalen“ Reaktionsverlauf unter Bildung von 1,3-Dienen verständlich, sofern arylierte Enine als Substrate eingesetzt werden.^[166] Wiederum lassen sich die experimentellen Befunde aus der Bewertung der möglichen Grenzformen nichtklassischer Carbokationen ableiten. So wird die Cyclobutylkation-Form **316** durch den aromatischen Substituenten stärker stabilisiert als alle anderen denkbaren Resonanzstrukturen, was in diesem Fall einen sonst unvorteilhaften, neuen Reaktionsweg auftut (Schema 63).^[163] Solche

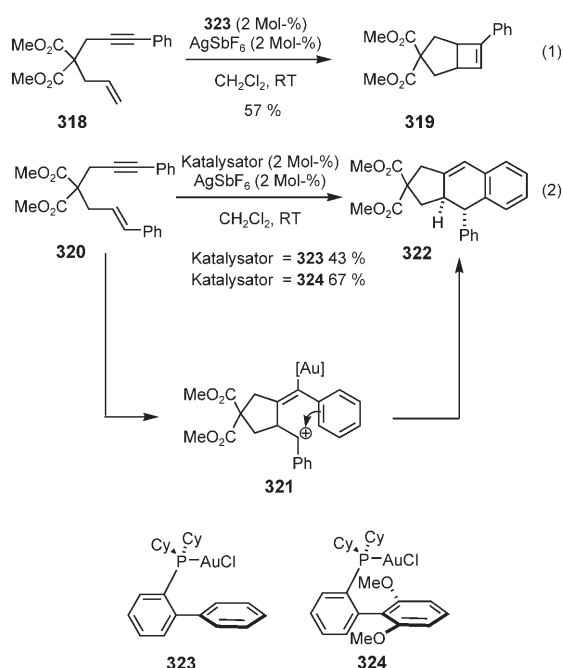


Schema 63. Platinkatalysierte Cycloisomerisierung eines arylierten Enins.

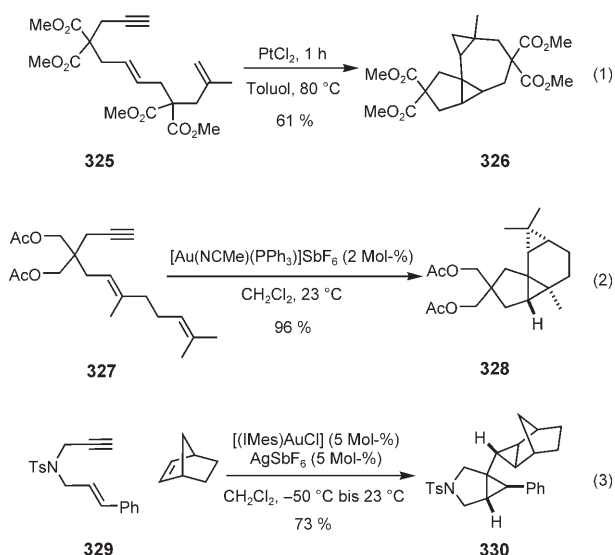
Substrate ergeben nämlich in einem einzigen, leicht durchführbaren Schritt anders nur schwer zugängliche Cyclobuten-Derivate.^[166, 312–314] Wird der kationische Charakter des Platinkatalysators durch Koordination an das π -acide Kohlenmonoxid weiter erhöht, so wird eine zusätzliche Polarisierung induziert und der „Carbenoid“-Charakter der Zwischenstufen weiter zurückgedrängt; dies wirkt sich positiv auf Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten aus.^[166] Auf diese Weise lässt sich die Reaktivität von Platin derjenigen von elektronenärmeren kationischen Goldsystemen annähern, die solche Umsetzungen ebenfalls katalysieren (Schema 64).^[315]

Während die beiden genannten Beispiele die „kationische Sichtweise“ auf platin- und goldkatalysierte Enin-Cycloisomerisierungen verdeutlichen, geht der dazu komplementäre „Carbenoid“-Charakter der reaktiven Zwischenstufen aus Polycyclisierungen besonders klar hervor. Ein repräsentatives Beispiel, das zwei platinkatalysierte Cyclopropanierungen umfasst, ist in Schema 65 gezeigt.^[316] Andere π -acide Katalysatoren wie kationische Goldspezies^[317] oder [[RuCl₂(CO)₃]₂] sind ebenfalls aktiv, und Erweiterungen auf intermolekulare Reaktionen wurden kürzlich berichtet.^[318]

Dass metallaktivierte Alkine „1,2-Biscarben-Synthons“ entsprechen, wird ebenso aus der Reaktion von 1,5- oder 1,6-Eninen mit Heteroelementen an ihrer propargylischen Position deutlich (Schema 66). Dabei konnten 1,2-Wasserstoff-Verschiebungen, wie sie für Carbene charakteristisch sind, durch Deuterierungsexperimente nachgewiesen werden.^[222, 223a, 319] Die Produkte solcher Umsetzungen entsprechen in der Natur weit verbreiteten Strukturmotiven. Ferner ist bemerkenswert, dass die Regiochemie der gebildeten cy-



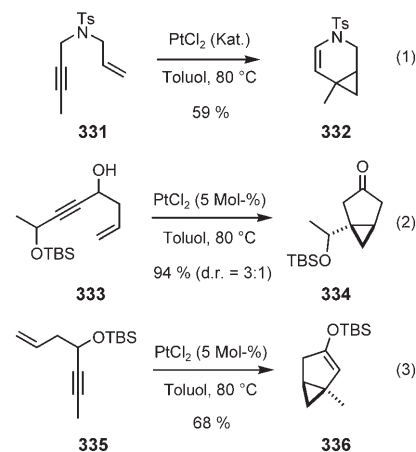
Schema 64. Goldkatalysierte Cycloisomerisierungen arylierter Enine.



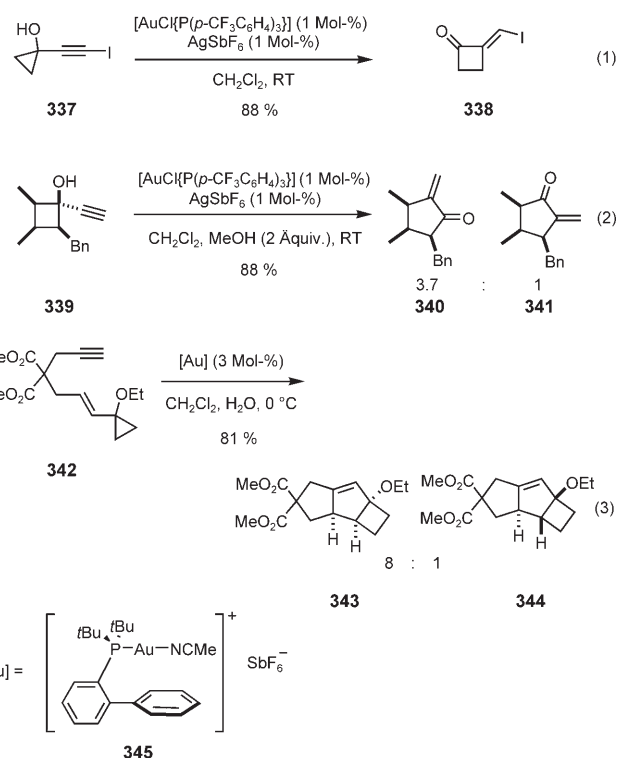
Schema 65. Vicinale Cyclopropanierungen verdeutlichen den „1,2-Dicarbeneid“-Charakter der beteiligten, von π -Säuren aktivierten Alkine. IMes = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden.

clischen Ketone durch wahlweisen Einsatz ungeschützter oder aber acylierter Eninole als Substrate bestimmt werden kann [vgl. Schema 42, Gl. (1)].^[222,223]

Wie zahlreiche erfolgreiche Ringerweiterungsreaktionen von Cyclopropanolen oder Cyclobutanolen zeigen, kann die heteroatomunterstützte 1,2-Verschiebung auf ein benachbartes metallaktiviertes Alkin auch von vorgeschalteten Cycloisomerisierungen entkoppelt werden. Die Umsetzung des Iodalkins **337** zeigt überdies, dass übliche Redoxzyklen aus oxidativer Insertion und reduktiver Eliminierung nicht interferieren (Schema 67).^[320] Bei Bedarf lassen sich derartige



Schema 66. Cycloisomerisierung von Eninen mit Heteroelementsubstituenten an der propargylichen Position.

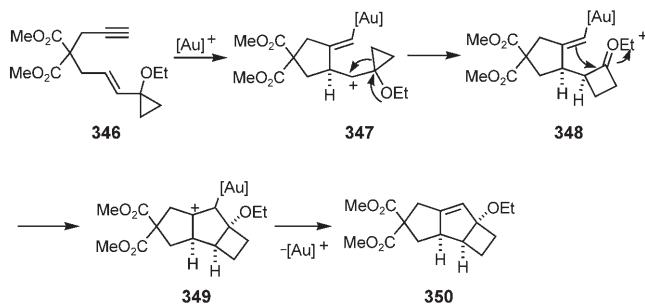


Schema 67. Durch Heteroatome begünstigte Cycloisomerisierungen unter Ringerweiterung.

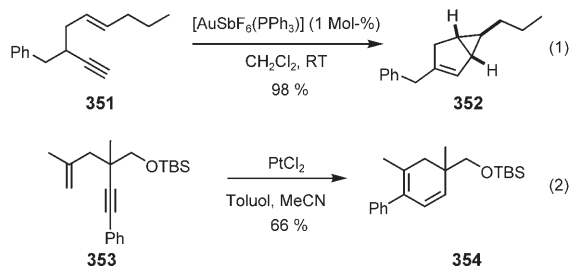
Reaktionen aber auch mit Enin-Cycloisomerisierungen kombinieren, wie der elegante Zugang zu komplexen Terpengerüsten, wie dem von Fascicularon B, beweist (Schema 68).^[309b]

Für die etwas gespannteren 1,5-Enine laufen solche Prozesse auch ohne Heteroatom in Propargylstellung ab, da eine 1,2-Hydrid- oder 1,2-Alkyl-Verschiebung in diesen Fällen rascher erfolgen kann als alternative Prozesse zur Stabilisierung der beteiligten Zwischenstufen (Schema 69).^[321,322]

Sofern die neu gebildete Cyclopropylgruppe ihrerseits an der Reaktion teilnimmt [Schema 69, Gl. (2)], ergibt sich zunächst ein [2.1.1]-Bicyclus vom Typ **358** als Intermediat, das



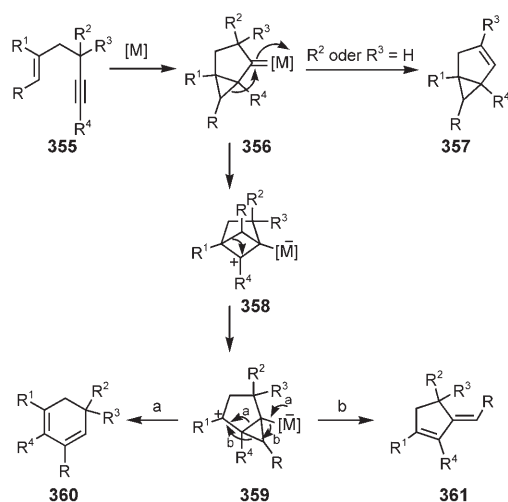
Schema 68. Vorgeschlagener Mechanismus einer Cycloisomerisierungskaskade.



Schema 69. Cycloisomerisierung von 1,5-Eninen unter Hydrid- [Gl. (1)] oder Alkylverschiebung [Gl. (2)].

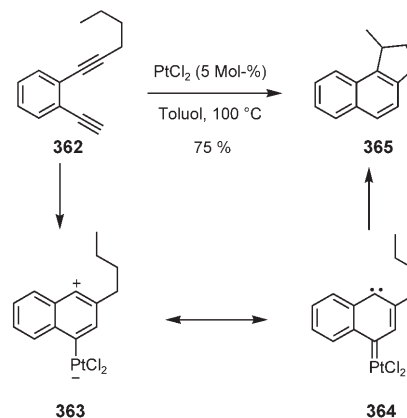
durch eine ringerweiternde Alkylverschiebung (**358**→**360**, Schema 70) zu funktionalisierten Cyclohexadienen führt.^[323] Auch die in manchen Cycloisomerisierungen von 1,5-Eninen beobachteten Cyclopentene erklären sich aus einem Mechanismus mit 1,2-Alkylverschiebung, wobei während der Ringerweiterung lediglich eine andere Bindung der Cyclopropyleinheit gebrochen wird (**359**→**361**).^[324] Ähnliche Prozesse wurden auch zum Aufbau aromatischer Ringe aus 1,6-Eninen mit verbrückender Alkeneinheit genutzt.^[325]

1,5-Diine mit verbrückender Aryl- oder Alkenyleinheit zeigen ebenfalls interessante platinkatalysierte Reaktionen,



Schema 70. Mechanistische Vielfalt bei der Cycloisomerisierung von 1,5-Eninen.

die zu polycyclischen Produkten führen und die Annahme von Metall-Carbenoiden als Zwischenstufen weiter untermauern. Die induzierte Cyclisierung liefert zunächst Biscarbenoide als Intermediate, die anschließend Insertionen in C-H-Bindungen geeignet positionierter Alkylsubstituenten eingehen (Schema 71).^[326]



Schema 71. Platinkatalysierte Bildung von Bicyclen unter C-H-Insertion.

4.4. Verschiedenes

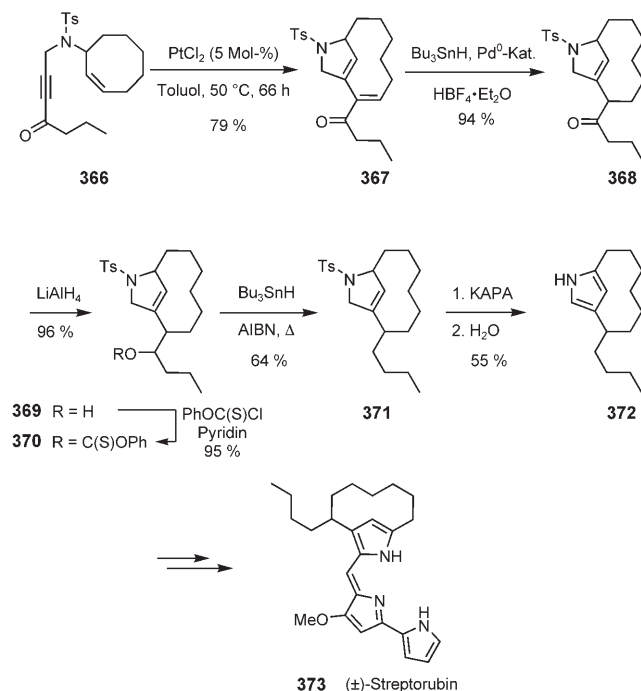
Weitere Umsetzungen metallaktivierter Alkine umfassen unter anderem die Bildung aromatischer Verbindungen^[327–332] sowie propargyliche Substitutionen nach dem Vorbild der Nicholas-Reaktion unter Beteiligung diverser Kohlenstoff- oder Heteroatom-Nukleophile.^[93b,333] Ebenso lassen sich Isoxazole aus Alkinen und salpetriger Säure herstellen.^[334] Weitere Anwendungsmöglichkeiten von Pt^{II} beruhen auf dessen Tendenz zur Bildung von Platinatkomplexen. Dadurch werden „halogenophile“ Substrataktivierungen möglich, wie sie am Beispiel katalytischer und zugleich stereodivergener Hosomi-Sakurai-Reaktionen erfolgreich verwirklicht werden konnten.^[335]

5. Ausgewählte Anwendungen in der Totalsynthese biologisch aktiver Naturstoffe

Die Vorteile der Platinkatalyse, die sich aus der einfachen Handhabung, den schonenden Reaktionsbedingungen, sowie der ausgeprägten Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen ergeben, wurden bereits früh in der Naturstoffsynthese genutzt. Die erste Anwendung war die Synthese des Streptorubins.^[291] Diese stellt nicht nur ein bedeutsames präparatives Beispiel dar, sondern ist auch deswegen erwähnenswert, weil sie zu entscheidenden Einsichten in den Mechanismus geführt hat (siehe Abschnitt 4.3.6) und somit die Basis für die stürmische Entwicklung dieses Forschungsfeldes legte.^[291] Weitere interessante Anwendungen wurden in rascher Folge veröffentlicht, die ebenfalls auf der katalytischen Wirkung carbophiler π -Säuren beruhen. Einige repräsentative Beispiele sind im Anschluss zusammengefasst.

5.1. (\pm)-Streptorubin, Roseophilin und (\pm)-Salviasperanol

Die Synthese der Antibiotika (\pm)-Streptorubin und (\pm)-Metacycloprodiginin beruhte auf platinkatalysierten Cycloisomerisierungen zum Aufbau des hoch gespannten bicyclischen Kerns dieser Zielmoleküle.^[291,336] Im Fall von Streptorubin (**373**) lieferte die Umsetzung des einfachen Cyclooctenderivats **366** mit PtCl_2 den Bicyclus **367** in hervorragender Ausbeute (Schema 72). Auch andere Platinsalze (PtCl_2 , PtBr_2 ,

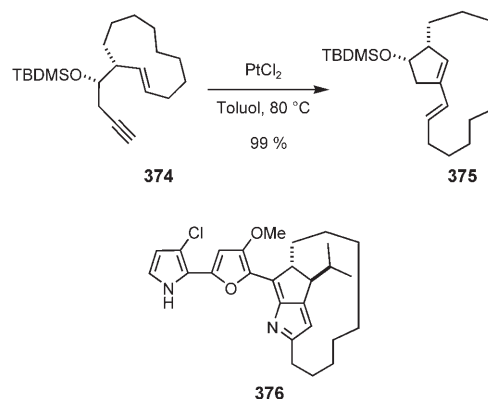


Schema 72. Synthese von (\pm)-Streptorubin durch eine platinkatalysierte Cycloisomerisierung. AIBN = 2,2'-Azobisisobutyronitril; KAPA ist das Kaliumsalz von 1,3-Diaminopropan.

PtCl_4 , PtBr_4) und sogar einige herkömmliche Lewis- und Brønsted-Säuren (ZnCl_2 , TiCl_4 , AlCl_3 , SnCl_4 , $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, HBF_4) induzieren diese Cycloisomerisierung, wenngleich etwas weniger effizient. Bei Durchführung der Reaktion im größeren Maßstab wurden überdies bemerkenswerte Nebenprodukte isoliert. Deren Analyse führte im Verein mit der Erkenntnis, dass prinzipiell ein breites Spektrum an Säuren katalytisch wirksam ist, zu dem mechanistischen Vorschlag, dass reaktive Zwischenstufen mit „nichtklassischem“ Carbokationen-Charakter an der Umsetzung beteiligt sein dürften, die im Fall der Platinkatalysatoren als elektrophile „Carbenoide“ anzusehen sind.^[160,291] Die anschließende Reduktion des Enons **367** gefolgt von einer Sequenz aus Desoxygenierungs-, Eliminierungs- und Umlagerungsschritten ergab das *meta*-überbrückte Pyrrolophan **372** in lediglich 9 Stufen ausgehend von Cycloocten. Dieser Baustein kann gemäß Literatur in die Zielverbindung **373** überführt werden.

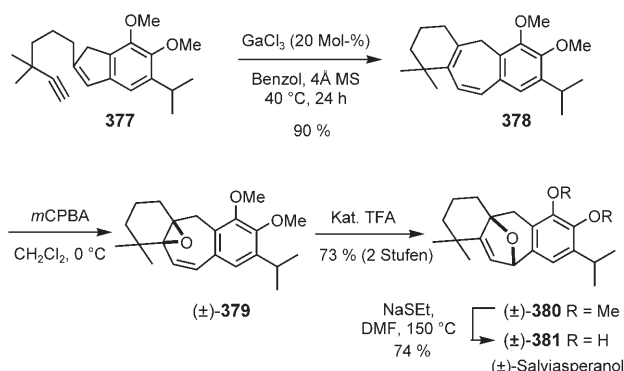
Die Vorteile der platininduzierten Cycloisomerisierung wurden später auch an einer asymmetrischen Synthese des zentralen Bausteins **375** von Roseophilin deutlich, die der gleichen Logik folgte. Verbindung **375** wurde anschließend in

ein bereits bei einer früheren Synthese von racemischem Roseophilin (**376**) verwendetes Fragment überführt, was einer formalen Totalsynthese dieses cytotoxischen Naturstoffs entspricht (Schema 73).^[337,338]



Schema 73. Platinkatalysierte Route zu einem Baustein für die Synthese von Roseophilin.

Die im Zuge einer Totalsynthese von (\pm)-Salviasperanol **381** mithilfe von GaCl_3 bewirkte Cyclisierung des Enins **377** verweist darauf, dass auch andere carbophile Metallverbindungen erhebliches Potenzial aufweisen und in Sonderfällen den ansonsten privilegierten Platin- und Goldkatalysatoren sogar überlegen sein können (Schema 74).^[339]

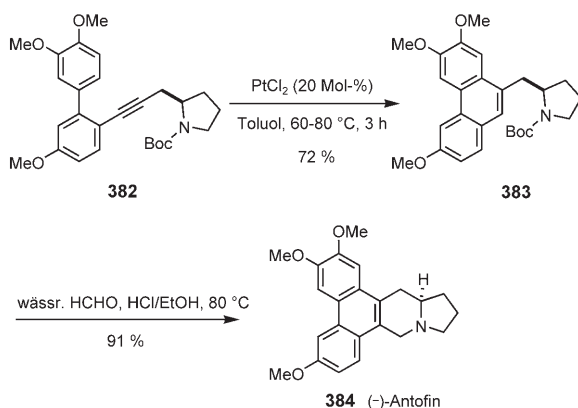


Schema 74. Synthese von (\pm)-Salviasperanol durch GaCl_3 -katalysierte Enin-Cycloisomerisierung. mCPBA = *meta*-Chlorperbenzoesäure.

5.2. (–)-Antofin

Ein effizienter und zugleich flexibler Zugang zu Tylophorin-Alkaloiden beruht auf der intramolekularen Hydroarylierung alkylierter Biaryle.^[340] Da sich derartige Substrate zum Beispiel durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen leicht und in vielerlei Varianten darstellen lassen, ermöglicht ein einheitliches retrosynthetisches Konzept die systematische Variation des Grundkörpers dieser biologisch hoch aktiven Naturstoffe. Im Fall von (–)-Antofin geht das hoch substituierte *o*-alkylierte Biaryl **382** in Gegenwart von PtCl_2 in Toluol eine bemerkenswert produktive Cyclisierung

zum Phenanthren **383** ein. Dieses wurde anschließend durch eine Kaskade aus Entschüttung und Pictet-Spengler-Reaktion zum gewünschten Naturstoff **384** umgesetzt (Schema 75). Dieselbe Strategie diente auch dem Aufbau der damit eng

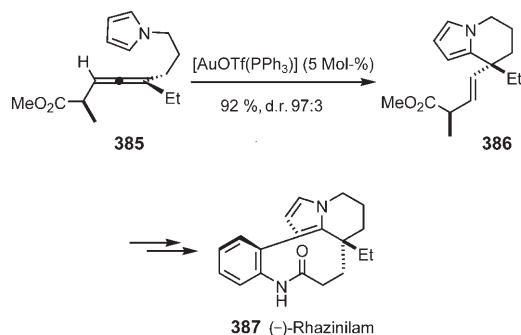


Schema 75. Synthese von (–)-Antofin mithilfe einer platinkatalysierten intramolekularen Hydroarylierung eines Alkins.

verwandten Alkaloide (\pm)-Cryptopleurin, (–)-Tylophorin sowie (–)-Ficuspetin C.^[340] War in diesen Fällen wiederum PtCl_2 der optimale Katalysator, so erwies sich bei der Totalsynthese des Aporphin-Alkaloide 7,7'-Bisdehydro-*O*-methylisopilin eine von InCl_3 induzierte Hydroarylierung als ergiebiger,^[135,260] was erneut auf die Tatsache hinweist, dass Umsetzungen dieses Typs von unterschiedlichen Metallverbindungen bewirkt werden können.^[247]

5.3. (–)-Rhazinilam

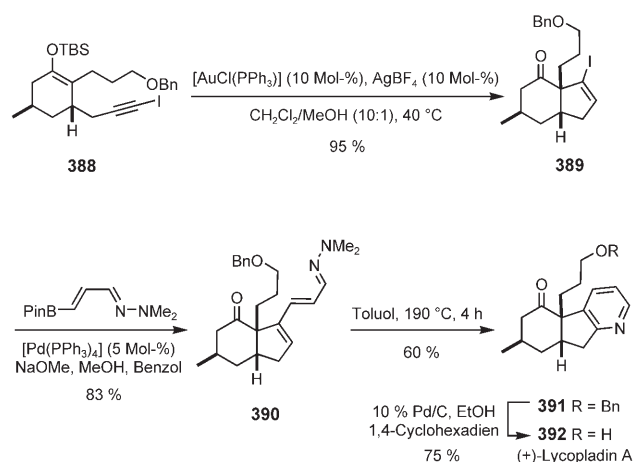
Auch die Hydroarylierung von Allenen ist eine attraktive Methode für die Naturstoffchemie. So beruht ein kürzlich beschriebener Zugang zu (–)-Rhazinilam **387** auf der Reaktion des enantiomerenangereicherten Allens **385** zum Tetrahydroindolizidin **386**.^[341] Besonders bemerkenswert ist dabei der Transfer der chiralen Information vom Allen auf das neu gebildete quartäre Kohlenstoffzentrum (Schema 76). Hierfür erwies sich der kationische Goldkomplex $[\text{Au}(\text{OTf})(\text{PPh}_3)]$ als besonders effektiv.



Schema 76. Diastereoselektive Synthese von (–)-Rhazinilam auf Basis einer goldkatalysierten Hydroarylierung eines Allens.

5.4. (+)-Lycopladin A

Auch beim Aufbau des Hydroindanon-Gerüsts des cytotoxischen Alkaloide (+)-Lycopladin A (**392**) spielte der goldkatalysierte Aufbau eines quartären Kohlenstoffstereozentrums eine entscheidende Rolle.^[269] So ergibt sich aus dem Angriff des Silylenolethers auf die durch den π -sauren Goldkomplex aktivierte Alkynyliodid-Einheit des Substrats das neue Stereozentrum an der Verknüpfungsstelle zwischen beiden Ringen in **389** (Schema 77). Wie die gleichzeitig erfolgende Bildung einer Vinyliodid-Gruppierung belegt, ist der verwendete Katalysator orthogonal zu üblichen Übergangsmetallkatalysatoren, die auf der Grundlage von Redoxzyklen arbeiten. Das so geschaffene Gerüst ermöglichte im Anschluss den bequemen Abschluss der Totalsynthese.

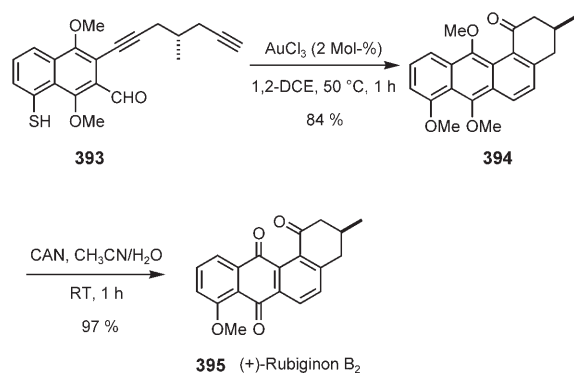


Schema 77. Synthese von (+)-Lycopladin A durch goldkatalysierte Bildung eines quartären Stereozentrums.

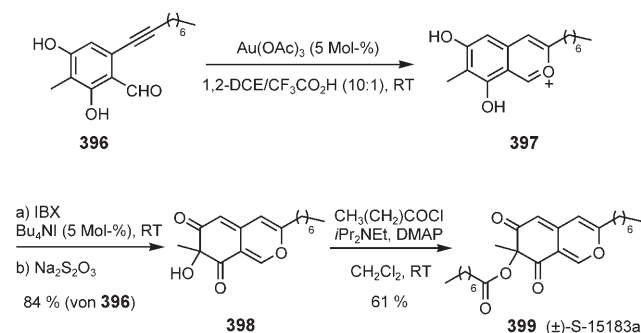
5.5. (+)-Rubiginon B₂

Die AuCl_3 -katalysierte formale [4+2]-Benzannulierung eines *o*-alkinylierten Benzaldehydderivats bildete den Schlüsselschritt einer Totalsynthese von (+)-Rubiginon B₂ (**395**), einem Vertreter der Angucyclinon-Familie (Schema 78).^[342] Nach erfolgreicher Bildung des tetracyclischen Kerns führte die Oxidation von **394** zur gewünschten Zielverbindung.

Mehrere vergleichbare Cycloisomerisierungen *o*-alkinylierter Benzaldehyde oder Arylketone finden sich ebenfalls in der Literatur.^[343,344] Ein bemerkenswertes Beispiel ist der geschickte Zugang zu den Azaphilonen, der die in Gegenwart eines Goldkatalysators aus dem ungeschützten Aldehyd **396** gebildete Oxoniumspezies **397** nutzt (Schema 79).^[345] Die Oxidation von **397** mit IBX unter Phasentransferbedingungen und eine anschließende Veresterung führten zu dem potenten Sphingosin-Kinase-Inhibitor (\pm)-S-15183a (**399**).



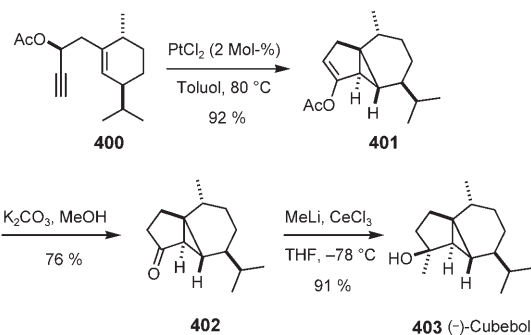
Schema 78. Synthese von (+)-Rubiginon B₂ durch AuCl₃-katalysierte intramolekulare [4+2]-Benzanellierung. CAN = Cerammoniumnitrat.



Schema 79. Synthese von (±)-Azaphilon S-15183a durch eine goldkatalysierte Cyclisierung. DMAP = *N,N*-4-Dimethylaminopyridin, IBX = 2-Iodoxybenzoesäure.

5.6. (–)-Cubebol und (±)-Sabinol

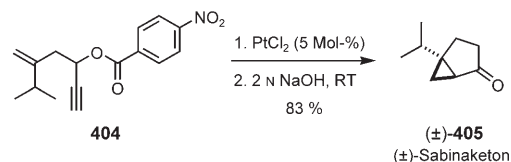
Das Potenzial der Ohloff-Reaktion und verwandter Umsetzungen (siehe Abschnitt 4.3.4) und der damit einhergehende Aufbau komplexer Molekülstrukturen legen ebenfalls Anwendungen im Naturstoffsektor nahe.^[212,213,217,218,222] Da die Hydrolyse des primär gebildeten Enolesters zu Cyclopropyl-Carbonylverbindungen führt, darf in dieser Umsetzung mit Recht eine attraktive Alternative zur klassischen Diazocarbonylchemie gesehen werden.^[217] Dabei hat die Anwendung auf die Synthese tricyclischer Sesquiterpene der Cubenan-Reihe wertvolle Einblicke in den Reaktionsmechanismus ergeben.^[212] So führte die PtCl₂-katalysierte Cyclisierung des von *R*-(–)-Carvon abgeleiteten propargylichen Acetats (*S*)-**400** in hervorragender Ausbeute zur gemeinsamen Kernstruktur **401** der Cubebane (Schema 80). Die Hydrolyse von **401** liefert Verbindung **402**, aus der sich (–)-β-Cubeben, (–)-Cubebol und (–)-α-Cubeben durch Wittig-Methylenierung, Addition eines Methyl-Cer-Reagenzes bzw. Enoltriflat-Bildung und anschließende eisenkatalysierte Kreuzkupplung herleiten lassen.^[212] Die vollkommen stereoselektive Cyclisierung von (*S*)-**400** kontrastiert jedoch zur analogen Umsetzung von (*R*)-**400**, die zu einem Diastereomengemisch als Produkt führte. Wie dieser Vergleich zeigt, kommt der Konfiguration des stereogenen Zentrums, das die Acetateinheit trägt, eine entscheidende Rolle zu, was seine



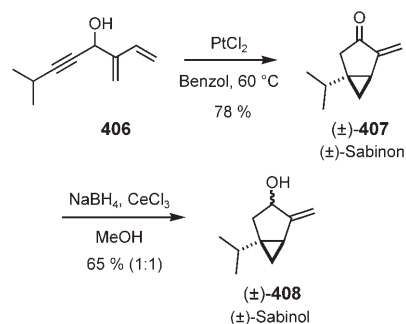
Schema 80. Synthese von (–)-Cubebol durch eine platinkatalysierte „Ohloff-artige“ Cycloisomerisierung.

Planarisierung vor erfolgter Bildung des Cyclopropanrings ausschließt (siehe Abschnitt 4.3.4).^[212,213]

Die 1,5-Enin-Variante dieser Reaktion ermöglichte eine besonders prägnante Synthese von (±)-Sabinaketon (**405**, Schema 81),^[223a] während sich das strukturell sehr ähnliche Sabinol (±)-**408** auf analogem Weg durch Cyclisierung des einfachen Eninols **406** ergab (Schema 82).^[222]



Schema 81. Platinkatalysierte Synthese von (±)-Sabinaketon.



Schema 82. Synthese von (±)-Sabinon und (±)-Sabinol.

6. Zusammenfassung

Das enorme Potenzial platin- und goldkatalysierter Umsetzungen wird aus dem raschen Wachstum dieses Forschungsfeldes deutlich. Entscheidend dafür ist die Tatsache, dass die zugrundeliegenden Prinzipien der Aktivierung von π-Systemen und der daraus resultierenden chemischen Reaktionen mittlerweile klar formuliert und zu einem leicht anwendbaren mechanistischen Modell vereinheitlicht werden konnten. Mit seiner Hilfe ist es möglich, sich in dem enormen Strukturraum, der auf diese Weise zugänglich wird, leicht zurechtzufinden.

Trotz dieser guten Ausgangsbasis muss das Verständnis für die Feinheiten im Verhalten einzelner Substrate und/oder Katalysatoren weiter verbessert werden. So sind Gold- und Platinsysteme in manchen Fällen vergleichbar effizient, während sie sich an anderen Beispielen deutlich voneinander unterscheiden. Daher ist die Wahl des optimalen Katalysators zum jetzigen Zeitpunkt noch weitgehend empirisch, wenngleich sich aus den experimentellen Befunden und theoretischen Untersuchungen langsam Trends abzuzeichnen beginnen.

Wie die jüngste Literatur belegt, nimmt sich eine stetig wachsende Zahl an Forschungsgruppen dieses Themas an. Dennoch bedarf es noch erheblicher Anstrengungen, bevor platin- und goldkatalysierte Umsetzungen zum chemischen Allgemeingut gezählt werden können. Die historische Entwicklung der Organopalladiumchemie, und hierbei besonders deren Anwendung im Bereich der Kreuzkupplungen, stimmt aber in dieser Hinsicht optimistisch. Sollten sich nennenswerte Erfolge im bislang noch deutlich unterentwickelten Feld der asymmetrischen Aktivierung von π -Liganden einstellen, wird eine gebührende Resonanz wohl kaum ausbleiben.

An dieser Stelle sei allen Mitarbeitern, die an unserem Edelmetallkatalyse-Projekt beteiligt waren, für ihre intellektuellen und experimentellen Beiträge zu diesem faszinierenden Thema herzlich gedankt; ihre Namen finden sich in den Literaturzitierten. Außerdem gilt unser Dank Herrn Dr. C. W. Lehmann und Herrn J. Rust für ihre Hilfe bei den CCDC-Recherchen und für die Anfertigung der Abbildungen aller in diesem Aufsatz wiedergegebenen Kristallstrukturen. Unsere Arbeiten wurden durch großzügige finanzielle Unterstützung seitens der Max-Planck-Gesellschaft und des Fonds der Chemischen Industrie, sowie durch Spenden von Edelmetallsalzen durch die Firma Umicore AG & CoKG, Hanau, ermöglicht.

Eingegangen am 23. Oktober 2006

Online veröffentlicht am 11. April 2007

- [1] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalogue Company, New York, 1923.
- [2] Allgemeine Übersichten: a) *Lewis Acids in Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto), Wiley-VCH, Weinheim, 2000; b) *Lewis-Acid Reagents: A Practical Approach* (Hrsg.: H. Yamamoto), Oxford University Press, Oxford, 1999; c) M. Santelli, J.-M. Pons, *Lewis Acids and Selectivity in Organic Synthesis*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1996, zit. Lit.
- [3] a) W. B. Jensen, *Chem. Rev.* 1978, 78, 1–22; b) W. B. Jensen, *The Lewis Acid–Base Concept*, Wiley, New York, 1980.
- [4] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3533–3539; b) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* 1987, 64, 561–567.
- [5] a) T.-L. Ho, *Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry*, Academic Press, New York, 1977; b) Übersicht über neuere relevante Literatur: P. K. Chattaraj, H. Lee, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 1855–1856.
- [6] Eine ausführliche Behandlung des Themas bietet unter anderem ein von H. B. Kagan herausgegebenes Themenheft: „Frontiers in Lanthanide Chemistry“, *Chem. Rev.* 2002, 102, 1805–2476.
- [7] Nach unserer Auffassung ist der häufig verwendete Ausdruck „Schwermetall“ ungenau, potentiell missverständlich und eigent-lich sinnlos. Daher wird er in diesem Aufsatz nicht verwendet.
- [8] Die folgenden Artikel bieten Übersichten über verschiedene Aspekte platin- und goldkatalysierter Prozesse in der organischen Synthese: a) M. Méndez, V. Mamane, A. Fürstner, *Chemtracts* 2003, 16, 397–425; b) G. C. Lloyd-Jones, *Org. Biomol. Chem.* 2003, 1, 215–236; c) C. Aubert, O. Buisine, M. Malacria, *Chem. Rev.* 2002, 102, 813–834; d) S. T. Diver, A. J. Giessert, *Chem. Rev.* 2004, 104, 1317–1382; e) C. Nieto-Oberhuber, S. López, E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 5916–5923; f) A. M. Echavarren, M. Méndez, M. P. Muñoz, C. Nevado, B. Martín-Matute, C. Nieto-Oberhuber, D. J. Cárdenas, *Pure Appl. Chem.* 2004, 76, 453–463; g) A. M. Echavarren, C. Nevado, *Chem. Soc. Rev.* 2004, 33, 431–436; h) C. Bruneau, *Angew. Chem.* 2005, 117, 2380–2386; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2328–2334; i) L. Añorbe, G. Domínguez, J. Pérez-Castells, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 4938–4943; j) S. Ma, S. Yu, Z. Gu, *Angew. Chem.* 2006, 118, 206–209; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 200–203; k) A. Hoffmann-Röder, N. Krause, *Org. Biomol. Chem.* 2005, 3, 387–391; l) A. Arcadi, S. Di Guiseppe, *Curr. Org. Chem.* 2004, 8, 795–812; m) A. S. K. Hashmi, *Gold Bull.* 2004, 37, 51–65; n) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* 2005, 117, 7150–7154; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 6990–6993; o) G. Dyker, *Angew. Chem.* 2000, 112, 4407–4409; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 4237–4239; p) A. S. K. Hashmi, *Gold Bull.* 2003, 36, 3–9; q) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* 2006, 118, 8064–8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 7896–7936; r) L. Zhang, J. Sun, S. A. Kozmin, *Adv. Synth. Catal.* 2006, 348, 2271–2296.
- [9] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1951, 18, C71–C79.
- [10] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* 1953, 2939–2947.
- [11] D. M. P. Mingos in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 3 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, S. 1–88.
- [12] Neuere Übersichten: a) G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* 2000, 100, 717–774; b) A. Dedieu, *Chem. Rev.* 2000, 100, 543–600, zit. Lit.
- [13] a) R. H. Hertwig, W. Koch, D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12253–12260; b) eine bahnbrechende Arbeit mit Rechnungen auf niedrigerem theoretischen Niveau (Hartree-Fock-Slater): T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.* 1979, 18, 1558–1565.
- [14] M. S. Nechaev, V. M. Rayón, G. Frenking, *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 3134–3142.
- [15] Für fünffach koordinierte Pt^{II}-Alkinkomplexe mit einem neutralen Donorliganden in *trans*-Stellung zum Alkin ist die Rückbindung deutlich stärker ausgeprägt. Repräsentative Beispiele: a) B. W. Davies, R. J. Puddephatt, N. C. Payne, *Can. J. Chem.* 1972, 50, 2276–2284; b) F. P. Fanizzi, G. Natile, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, G. Pacchioni, *Inorg. Chim. Acta* 1998, 275–276, 500–509; c) siehe auch: V. G. Albano, G. Natile, A. Panunzi, *Coord. Chem. Rev.* 1994, 133, 67–114.
- [16] W. C. Zeise, *Ann. Phys.* 1827, 85, 632.
- [17] a) J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, P. G. Owsten, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1971, 27, 366–372; b) J. A. Wunderlich, D. P. Mellor, *Acta Crystallogr.* 1954, 7, 130; c) Neutronenbeugung: R. A. Love, T. F. Koetzle, G. J. B. Williams, L. C. Andrews, R. Bau, *Inorg. Chem.* 1975, 14, 2653–2657.
- [18] T.-H. Chang, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 287–292.
- [19] a) J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1996; b) P. M. Henry in *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Bd. 2 (Hrsg.: E. Negishi), Wiley, New York, 2002, S. 2119–2139; c) P. M. Henry, *Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons*, D. Reidel, Dordrecht, 1980; d) K. Weissmermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1993; e) Winnacker-Küchler: *Chemische Technik*.

- Prozesse und Produkte*, Bd. 5 (Hrsg.: R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz), 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 122.
- [20] a) D. Steinborn, M. Tschoerner, A. von Zweidorf, J. Sieler, H. Bögel, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 234, 47–53; b) M. Gerisch, F. W. Heinemann, H. Bögel, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 247–253.
- [21] Übersicht: U. Belluco, R. Bertani, R. A. Michelin, M. Mozzon, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 600, 37–55.
- [22] Alle in diesem Aufsatz abgebildeten Strukturen wurden mit folgender Software zur Recherche in der Cambridge Structural Database und zur Wiedergabe von Kristallstrukturen erstellt: I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, 58, 389–397.
- [23] Mit dieser Auffassung geht einher, dass Komplexe dieses Typs als Initiatoren für ionische Oligomerisationen und Polymerisationen genutzt werden können. Repräsentative Beispiele: a) A. de Renzi, A. Panunzi, A. Vitagliano, G. Paiaro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 47; b) A. Sen, T.-W. Lai, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4627–4629; c) P. J. Albietz, Jr., K. Yang, R. J. Lachicotte, R. Eisenberg, *Organometallics* **2000**, 19, 3543–3555.
- [24] a) M. H. Chisholm, H. C. Clark, *Acc. Chem. Res.* **1973**, 6, 202–209; b) M. H. Chisholm, H. C. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1532–1539.
- [25] J. Chatt, R. G. Guy, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 827–834.
- [26] a) Eine aufschlussreiche Untersuchung bringt für den Komplex $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{dbpe})]$ berechnete Ladungsdichten mit experimentellen Daten in Verbindung (dbpe = $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$): W. Scherer, G. Eickerling, D. Shorokhov, E. Gullo, G. S. McGrady, P. Sirsch, *New J. Chem.* **2006**, 30, 309–312; b) eine detaillierte theoretische Arbeit zu $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PH}_3)_2]$: J. Uddin, S. Dapprich, G. Frenking, B. F. Yates, *Organometallics* **1999**, 18, 457–465.
- [27] M. A. Bennett, G. B. Robertson, P. O. Whimp, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3797–3798.
- [28] a) S. J. McLain, R. R. Schrock, P. R. Sharp, M. R. Churchill, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 263–265; b) ein semistabiler Platin-Arin-Komplex: M. A. Bennett, T. Dirnberger, D. C. R. Hockless, E. Wenger, A. C. Willis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 271–278.
- [29] Diese Statistik beruht auf insgesamt 83 Kristallstrukturen von Platin-Alkin-Einkernkomplexen mit 111 unabhängigen Fragmenten; Cambridge Crystallographic Data Center, August **2006**.
- [30] Im Unterschied zu Pt^{II} sind Einkernkomplexe von Au^{I} mit Alken- oder Alkinliganden äußerst selten; ein repräsentatives Beispiel zeigt erwartungsgemäß nur eine geringfügige Verlängerung der Bindungslänge des π -Liganden: D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Dantona, J. Strähle, H. Weiss, *Organometallics* **1987**, 6, 1207–1210.
- [31] Dabei wurden nur jene Fälle berücksichtigt, in denen die Autoren keine Zweideutigkeit in Bezug auf die formale Oxidationsstufe des Metalls sahen.
- [32] Nicht berücksichtigt wurden Pt^{II} -Komplexe, in denen durch das Vorhandensein kurzer Brücken zwischen dem Metall und der Alkinereinheit ein kleiner Diederwinkel erzwungen wird.
- [33] Der Mechanismus des nukleophilen Angriffs auf ein koordiniertes Alken oder Alkin war in der Vergangenheit Gegenstand kontroverser Diskussionen, nicht zuletzt bei mechanistischen Untersuchungen zur Wacker-Oxidation. Dabei ergibt sich eine gewisse Unsicherheit aus der Möglichkeit, dass das Nukleophil zunächst auch das Metallzentrum angreifen kann, um von dort auf den Liganden überzugehen. Ein solches Szenario führt zu einer *cis*-Addition, die in einigen Fällen experimentell nachgewiesen wurde. Da jedoch alle gesicherten Daten für Pt^{II} - und Au^{I} -katalysierte Reaktionen eine *trans*-Addition nachweisen, wird dieses Szenario im vorliegenden Aufsatz nicht berücksichtigt.
- [34] Man beachte allerdings, dass Komplexe auch im Grundzustand eine nichtsymmetrische („slipped“) Struktur aufweisen können. Dies gilt nicht nur für unsymmetrisch substituierte Alkene (Alkine) als Liganden, sondern selbst für einige Ethenkomplexe. Instruktive Fallstudien hierzu: a) M. J. S. Dewar, K. M. Merz, Jr., *Organometallics* **1985**, 4, 1967–1972; b) ein Versuch, die verzerrte Grundzustandsgeometrie von Platin- und Palladium-Olefin-Komplexen mit deren Reaktivität zu korrelieren: L. Maresca, G. Natile, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 40–41; c) L. L. Wright, R. M. Wing, M. F. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 610–612.
- [35] a) O. Eisenstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4308–4320; b) die Bedeutung des Liganden-„slippage“ wurde durch Car-Parinello-Moleküldynamiksimulationen bestätigt: H. M. Senn, P. E. Blöchl, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4098–4107.
- [36] Für Einwände siehe Lit. [11].
- [37] a) A. D. Cameron, V. H. Smith, Jr., M. C. Baird, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1037–1043; b) H. Fujimoto, T. Yamasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 578–581; c) S. Sakaki, K. Maruta, K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2499–2505; d) siehe auch: J.-E. Bäckvall, E. E. Björkman, L. Pettersson, P. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4369–4373.
- [38] Aufschlussreiche experimentelle Daten: F. P. Fanizzi, F. P. Intini, L. Maresca, G. Natile, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 309–312, zit. Lit.
- [39] Von einem „Kontinuum“ an Bindungssituationen sprachen in diesem Zusammenhang erstmals E. O. Greaves, C. J. L. Lock, P. M. Maitlis, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 3879–3891.
- [40] Dies impliziert keinesfalls eine exklusive Bindung an das π -System; vor allem für Au^{III} und Pt^{IV} ist auch eine produktive Koordination an Heteroelementgruppen zu berücksichtigen.
- [41] Übersicht: S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 273–290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 256–272.
- [42] Rotationsbarrieren hängen naturgemäß auch von sterischen Parametern ab.
- [43] Chatt et al. verwendeten in ihren ursprünglichen Arbeiten schwingungsspektroskopische Daten als Hauptkriterium: a) J. Chatt, R. G. Guy, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 827–834; b) J. Chatt, R. G. Guy, L. A. Duncanson, D. T. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5170–5183.
- [44] Relevante Studien dikationischer Pt^{II} -Komplexe: a) C. Hahn, P. Morvillo, E. Herdtweck, A. Vitagliano, *Organometallics* **2002**, 21, 1807–1818; b) C. Hahn, M. E. Cucciolito, A. Vitagliano, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9038–9039; c) C. Hahn, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5888–5899.
- [45] Zusammenfassung: Fundamentals of Molecular Catalysis: *Curr. Methods Inorg. Chem.*, Bd. 3 (Hrsg.: H. Kurosawa, A. Yamamoto), Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [46] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711–724.
- [47] Fortschritte der jüngsten Zeit: D. C. Rosenfeld, S. Shekhar, A. Takemiya, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2006**, 8, 4179–4182, zit. Lit.
- [48] a) R. C. Larock, *Solvomercuration/Demercuration Reactions in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1986**; b) Überblick über die ältere Literatur zur Aktivierung von π -Systemen mit diversen Elektrophilen, einschließlich Hg^{II} : F. Freeman, *Chem. Rev.* **1975**, 75, 439–490.
- [49] G. A. Olah, P. R. Clifford, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2320–2321.
- [50] Eine detailreiche theoretische Arbeit zur möglichen Korrelation zwischen dem „slippage“ olefinischer Liganden und deren

- Reaktivität in nukleophilen Additionen in Gegenwart von Hg^{II} : S. Sakaki, K. Maruta, K. Ohkubo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 361–368.
- [51] Hg^{II} als Katalysator in verschiedenen Kupplungen, die mit der Thematik dieses Aufsatzes in Zusammenhang stehen: a) M. Nishizawa, H. Takao, V. K. Yadav, H. Imagawa, T. Sugihara, *Org. Lett.* **2003**, 5, 4563–4565; b) D. Ménard, A. Vidal, C. Barthomeuf, J. Lebreton, P. Gosselin, *Synlett* **2006**, 57–60; c) H. Imagawa, A. Kinoshita, T. Fukuyama, H. Yamamoto, M. Nishizawa, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 4729–4731; d) H. Imagawa, T. Iyenaga, M. Nishizawa, *Org. Lett.* **2005**, 7, 451–453; e) C. J. Forsyth, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3497–3505; f) J. Drouin, M.-A. Boaventura, J.-M. Conia, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1726–1729; g) H. Imagawa, Y. Fujikawa, A. Tsuchihara, A. Kinoshita, T. Yoshinaga, H. Takao, M. Nishizawa, *Synlett* **2006**, 639–641; h) M. Nishizawa, V. K. Yadav, M. Skwarczynski, H. Takao, H. Imagawa, T. Sugihara, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1609–1611; i) H. Imagawa, Y. Asai, H. Takano, H. Hamagaki, M. Nishizawa, *Org. Lett.* **2006**, 8, 447–450; j) G. Biswas, S. Ghorai, A. Bhattacharjya, *Org. Lett.* **2006**, 8, 313–316, zit. Lit.
- [52] J. H. Teles, M. Schulz (BASF AG), WO-A1 9721648, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, 127, 121499].
- [53] Spektroskopische Untersuchungen der reaktiven Zwischenstufen und der Nachweis eines *trans*-Additionsmechanismus: R. Casado, M. Contel, M. Laguna, P. Romero, S. Sanz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11925–11935.
- [54] K. K. Irikura, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8733–8740.
- [55] C. Heinemann, R. H. Hertwig, R. Wesendrup, W. Koch, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 495–500.
- [56] Umfassende Darstellung der „theoretischen Chemie des Goldes“: P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4512–4557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4412–4456.
- [57] Eine Zusammenfassung der experimentellen Daten zur Auswirkung relativistischer Effekte auf die Chemie der späten Übergangsmetalle: H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4580–4593; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4442–4454.
- [58] a) R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1853–1857; b) E. O. Fischer, M. Böck, R. Aumann, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3618–3623; c) E. O. Fischer, M. Böck, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 287, 279–285; d) Synthese durch nukleophilen Angriff auf einen Isocyanid-Komplex: G. Minghetti, F. Bonati, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 54, C62–C63.
- [59] a) U. Schubert, K. Ackermann, R. Aumann, *Cryst. Struct. Comm.* **1982**, 11, 591–594; b) L. Manojlović-Muir, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 73, C45–C46.
- [60] Die $\text{C}(\text{sp}^2)$ -Au-Bindungslänge (2.02(3) Å) in Komplex **7** ist beinahe identisch mit der $\text{C}(\text{sp}^2)$ -Au-Einfachbindung in Aryl-goldkomplexen wie $[\text{AuC}_6\text{H}_5(\text{PPh}_3)]$ (2.045(6) Å): E. J. Fernández, A. Laguna, M. E. Olmos, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, 52, 77–141.
- [61] In den verwandten Au-NHC-Komplexen hat die Au-C-Bindung ebenfalls nur geringen Doppelbindungscharakter, wie nicht zuletzt die bereits bei Raumtemperatur erfolgte Umwandlung der denkbaren *E,Z*-Isomere zeigt. Für eine umfassende Darstellung dieser Verbindungsklasse und einige Beispiele aus der jüngsten Zeit siehe unter anderem: a) Übersicht: I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 812–825; b) Lit. [78]; c) P. de Frémont, E. D. Stevens, M. R. Fructos, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2006**, 2045–2047; d) D. S. Laitar, P. Müller, T. G. Gray, J. P. Sadighi, *Organometallics* **2005**, 24, 4503–4505; e) M. R. Fructos, T. R. Belderrain, P. de Frémont, N. M. Scott, S. P. Nolan, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5418–5422; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5284–5288; f) S. K. Schneider, W. A. Herrmann, E. Herdtweck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2363–2370; g) S. Singh, S. S. Kumar, V. Jancik, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3057–3062; h) theoretische Analyse der Bindungssituation in NHC-Au-X-Komplexen: D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, 23, 3640–3646.
- [62] H. G. Raubenheimer, M. W. Esterhuysen, A. Timoshkin, Y. Chen, G. Frenking, *Organometallics* **2002**, 21, 3173–3181.
- [63] Die Stabilisierung von Carbeniumionen durch benachbarte Heteroelementsubstituenten ist in der Hauptgruppenchemie etabliert. Dieses Konzept umfasst auch zahlreiche metallische Hauptgruppenelemente: H. Grützmacher, C. M. Marchand, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 287–344.
- [64] R. J. Cross in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Bd. 9 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 391–430.
- [65] a) R. F. Stepaniak, N. C. Payne, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 72, 453–464; b) nahe verwandte Platincarbene: R. A. Michelin, M. Mozzon, B. Vialeto, R. Bertani, F. Benetollo, G. Bombieri, R. J. Angelici, *Organometallics* **1996**, 15, 4096–4099; c) U. Belluco, R. Bertani, S. Fornasiero, R. A. Michelin, M. Mozzon, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 275–276, 515–520; d) U. Belluco, R. Bertani, R. A. Michelin, M. Mozzon, F. Benetollo, G. Bombieri, R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 240, 567–574.
- [66] a) D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1833–1853; b) A. Fürstner, G. Seidel, D. Kremzow, C. W. Lehmann, *Organometallics* **2003**, 22, 907–909.
- [67] M. H. Chisholm, H. C. Clark, W. S. Johns, J. E. H. Ward, K. Yasufuku, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 900–905.
- [68] Im Zusammenhang mit platin-katalysierten Umsetzungen wurde die Kongruenz zwischen einer kationischen und einer carbenoiden Sichtweise zuerst in Lit. [8a], [160] und [291] vorgeschlagen.
- [69] a) *Carbocation Chemistry* (Hrsg.: G. A. Olah, G. K. S. Prakash), Wiley, New York, **2004**; b) K. B. Wiberg, B. A. Hess, Jr., A. J. Ashe, in *Carbonium Ions*, Bd. III (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1972**, S. 1295–1345; c) G. A. Olah, V. P. Reddy, G. K. S. Prakash, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 69–95, zit. Lit.
- [70] M. Brookhart, W. B. Studabaker, G. R. Husk, *Organometallics* **1987**, 6, 1141–1145.
- [71] Wichtige Beiträge zu Fischer-Cyclopropylcarbenkomplexen: a) E. O. Fischer, N. H. Tran-Huy, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 229, 169–177; b) M. D. Reid, L. Tirado, J. Zhang, N. Dike, J. W. Herndon, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5759–5776; c) H. Rudler, T. Durand-Réville, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 571–587; d) J. Yan, J. Zhu, J. J. Matasi, J. W. Herndon, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1291–1301; e) S. U. Turner, J. W. Herndon, L. A. McMullen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8394–8404; f) J. W. Herndon, L. A. McMullen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6854–6856; g) siehe auch: L. F. Veiros, G. Dazinger, K. Kirchner, M. J. Calhorda, R. Schmid, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5860–5870, zit. Lit.
- [72] Kürzlich wurde die Fähigkeit zu Gerüstumlagerungen auch für Ruthenium-Cyclopropylcarbene vom Grubbs-Typ nachgewiesen: X. Zeng, X. Wei, V. Farina, E. Napolitano, Y. Xu, L. Zhang, N. Haddad, N. K. Yee, N. Grinberg, S. Shen, C. H. Senanayake, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 8864–8875.
- [73] Theoretiker lassen den Experimentator mit Aussagen der folgenden Art reichlich perplex zurück (die Übersetzung der Zitate erfolgte durch A.F.): a) „... die reaktive Zwischenstufe zeigt eine stark verzerrte Cyclopropylcarben-Struktur... Dieses Intermediat entspricht eigentlich der kanonischen Form eines Gold-stabilisierten Homoallyl-Kations“ vgl. Lit. [307c]; b) „Dieser Komplex kann als durch Platin stabilisiertes Methylen-cyclopropan-Kation beschrieben werden. Der Pt-C-Abstand ist relativ kurz, was anzeigt, dass diese Bindung Carbencharakter aufweist“, vgl. Lit. [294]; c) „Obwohl die in diesen Pro-

- zessen beteiligten Intermediate als Cyclopropyl-Metall-Carbene gezeichnet werden können, weisen diese Spezies hoch verzerrte Strukturen auf, besonders im Fall der elektrophilsten kationischen Au^I-Komplexe“, vgl. [8e]; d) andere theoretische Untersuchungen wiederum betonen ausdrücklich den „nicht-carbenischen Charakter der Gold-Komplexe“, siehe Lit. [214a].
- [74] a) P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3723–3728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3573–3578; b) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594, zit. Lit.
- [75] a) P. Schwerdtfeger, H. L. Hermann, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1334–1342; b) G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, S. Krüger, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1754–1757.
- [76] R. J. Puddephatt, in *Comprehensive Coordination Chemistry: The Synthesis, Reactions, Properties & Applications of Coordination Compounds*, Bd. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 861–923.
- [77] a) M. C. Gimeno, A. Laguna, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 511–522; b) M. Melnák, R. V. Parish, *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *70*, 157–257.
- [78] A. Grohmann, H. Schmidbaur, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Bd. 3 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 1–56.
- [79] Die Koordinationschemie von Au^{III} wird durch eine Jahn-Teller-Verzerrung erster Ordnung hin zu T-förmigen Komplexen bestimmt. Eine neuere Studie mit ausführlicher Zusammenstellung der relevanten Literatur: I. J. Blackmore, A. J. Bridgeman, N. Harris, M. A. Holdaway, J. F. Rooms, E. L. Thompson, N. A. Young, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6904–6908; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6746–6750.
- [80] N. C. Baenziger, W. E. Bennett, D. M. Soboroff, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 962–963.
- [81] M. Khan, C. Oldham, D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 2714–2718.
- [82] G. A. Bowmaker, C. L. Brown, R. D. Hart, P. C. Healy, C. E. F. Rickard, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 881–889.
- [83] Zur Struktur des analogen Komplexes [NHC-Au-PPh₃]⁺: C. Böhrer, D. Stein, N. Donati, H. Grützmacher, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1291–1295.
- [84] a) H. Schmidbaur, A. Wöhlleben, F. Wagner, O. Orama, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1748–1754; b) P. C. Healy, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2003**, *59*, m1112–m1114.
- [85] a) *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), 2. Aufl., Wiley-VCH, New York, **2000**; b) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**.
- [86] Das bislang überzeugendste Beispiel einer asymmetrischen Goldkatalyse ist immer noch die Studie von Hayashi et al. zu Aldol-artigen Reaktionen von Isocyanacetaten mit Aldehyden, die durch chirale Ferrocenylphosphan-Au^I-Komplexe vermittelt werden: a) Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405–6406; b) T. Hayashi, M. Sawamura, Y. Ito, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1999–2012; c) Übersicht: E. M. Carreira, A. Fettes, C. Marti, *Org. React.* **2006**, *67*, 1–216.
- [87] Ein interessanter Typ kationischer, chiraler Goldkomplexe, in denen das Metallatom an chelatisierende Salen-Liganden gebunden ist, wurde erst kürzlich beschrieben; das Potenzial für die asymmetrische Katalyse wurde allerdings bisher nicht erforscht: C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Chem. Commun.* **2005**, 1990–1992.
- [88] a) H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11–21; b) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391–400; c) ein Highlight über metallophile Wechselwirkungen anderer Elemente als Gold: L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3685–3688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3573–3575.
- [89] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 439–441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 417–419.
- [90] H. Schmidbaur, *Nature* **2001**, *413*, 31, 33.
- [91] K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, *32*, 237–325.
- [92] Goldkomplexe in Prozessen mit oxidativer Insertion und reduktiver Eliminierung: a) A. Tamaki, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *64*, 411–425; b) S. Komiya, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7599–7607; c) W. Nakanishi, M. Yamana, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1446–1453, zit. Lit.
- [93] Beispiele für O- und N-Aktivierungen mithilfe von Platin- oder Goldkatalysatoren: a) S. W. Youn, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2521–2523; b) C.-Y. Lo, C.-C. Lin, H.-M. Cheng, R.-S. Liu, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3153–3156; c) A. Arcadi, M. Alfonsi, G. Bianchi, G. D’Anniballe, F. Marinelli, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 331–338; d) M. Georgy, V. Boucard, J.-M. Campagne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14180–14181.
- [94] a) C. Nieto-Oberhuber, S. López, M. P. Muñoz, D. J. Cárdenas, E. Buñuel, C. Nevado, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6302–6304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6146–6148; b) C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, S. López, E. Jiménez-Núñez, C. Nevado, E. Herrero-Gómez, M. Raducan, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1677–1693; c) siehe auch Lit. [61] und [241].
- [95] N. Mézailles, L. Ricard, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4133–4136.
- [96] Zur Synthese dieses Komplexes: Y. Yang, V. Ramamoorthy, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1946–1950.
- [97] A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, M. Rudolph, E. Kurpejović, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6707–6709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6545–6547.
- [98] Für Gold-NHC-Komplexe siehe Lit. [61]. Beispiele für die Anwendung modifizierter kationischer Gold-Phosphan-Komplexe liefern Lit. [127] und [168].
- [99] a) Siehe Lit. [199]; b) siehe Lit. [308].
- [100] Einige Katalysatoren sind mittlerweile auch kommerziell erhältlich.
- [101] Repräsentative Beispiele: a) G. Strukul, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 33–42; b) J. H. Koh, A. O. Larsen, M. R. Gagné, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1233–1236; c) A. K. Ghosh, H. Matsuda, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2157–2159; d) S. Oi, E. Terada, K. Ohuchi, T. Kato, Y. Tachibana, Y. Inoue, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8660–8667, zit. Lit.
- [102] a) X. Han, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3801–3804, zit. Lit.; b) für kationische Komplexe siehe Lit. [119].
- [103] Übersicht zur Aktivierung von Alkenen mithilfe später Übergangsmetalle als π -Säuren: A. R. Chianese, S. J. Lee, M. R. Gagné, *Angew. Chem.* **2007**, DOI: 10.1002/ange.200603954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, DOI: 10.1002/anie.200603954.
- [104] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281.
- [105] Eine ausführlichere Diskussion des Konzepts der „Ökonomie der Stufen“: A. Fürstner, *Synlett* **1999**, 1523–1533.
- [106] Neuere Arbeiten: a) X. Han, R. A. Widenhoefer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1779–1781; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1747–1749; b) X.-Y. Liu, C.-H. Li, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2707–2710.
- [107] C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *Chem. Commun.* **2006**, 4143–4144.
- [108] C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1070–1071.
- [109] C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5303–5305.
- [110] J. Zhang, C.-G. Yang, C. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1798–1799.
- [111] D. Karshtedt, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12640–12646.
- [112] Eine Diskussion, ob solche Reaktionen nicht einfach säurekatalysiert sind: a) Z. Li, J. Zhang, C. Brouwer, C.-G. Yang, N. W.

- Reich, C. He, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4175–4178; b) D. C. Rosenfeld, S. Shekhar, A. Takemiya, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4179–4182.
- [113] Übersicht: R. A. Widenhoefer, X. Han, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4555–4563.
- [114] Hydroaminierung von 1,3-Dienen: C. Brouwer, C. He, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1776–1779; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1744–1747.
- [115] A. R. Yeager, G. K. Min, J. A. Porco, Jr., S. E. Schaus, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5065–5068.
- [116] H. Qian, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2635–2638.
- [117] M. Shi, L.-P. Liu, J. Tang, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4043–4046.
- [118] J. H. Koh, M. R. Gagné, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3541–3543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3459–3461.
- [119] Verwandte Arbeiten zur Cyclisierung von Dienen: a) J. A. Feducia, A. N. Campbell, M. Q. Doherty, M. R. Gagné, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13290–13297; b) W. Kerber, J. H. Koh, M. R. Gagné, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3013–3015.
- [120] P. A. Bartlett, in *Asymmetric Synthesis*, Bd. 3 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, **1984**, S. 341–409.
- [121] K. U. Wendt, G. E. Schulz, E. J. Corey, D. R. Liu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2930–2952; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2812–2833.
- [122] A. Fürstner, C. Aissa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6306–6307.
- [123] Eine verwandte Palladium-katalysierte Reaktion: M. Shi, L.-P. Liu, J. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7430–7431.
- [124] J. A. Marshall, K. G. Pinney, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7180–7184.
- [125] Anwendungen Silber-katalysierter Cyclisierungen von Allenen in der Naturstoffchemie: a) A. Fürstner, E. Kattnig, O. Lepage, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9194–9204; b) O. Lepage, E. Kattnig, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15970–15971.
- [126] a) N. Morita, N. Krause, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4634–4641, zit. Lit.; b) J.-E. Kang, E.-S. Lee, S.-I. Park, S. Shin, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7431–7433; c) N. Morita, N. Krause, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4121–4123; d) P. H. Lee, H. Kim, K. Lee, M. Kim, K. Noh, H. Kim, D. Seomoon, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1874–1877; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1840–1843; e) analoge Anwendungen von Thioallen: N. Morita, N. Krause, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1930–1933; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1897–1899; f) Cyclisierung von Allenonen zu Furanen: C.-Y. Zhou, P. W. H. Chan, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 325–328; g) Cyclisierung von in situ gebildeten Allenyliminen zu Pyrrolen: J. T. Binder, S. F. Kirsch, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2151–2153; h) Cyclisierung von β -Hydroxyallen zu Dihydropyranen: B. Gockel, N. Krause, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4485–4488; i) intermolekulare Additionen von Amin an Allene: N. Nishina, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3392–3395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3314–3317; j) γ -substituierte Allenylamide: C. J. T. Hyland, L. S. Hegedus, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8658–8660; k) N. T. Patil, L. M. Lutete, N. Nishina, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4749–4751.
- [127] D. J. Gorin, N. R. Davis, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11260–11261.
- [128] K. Hiroya, S. Matsumoto, M. Ashikawa, K. Ogiwara, T. Sakamoto, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5349–5352.
- [129] Eine ausführliche theoretische Studie zur Umlagerung π -komplexierter terminaler Alkine zu Metall-Vinyliden-Komplexen: J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1461–1506.
- [130] a) C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2232–2260; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2176–2203; b) C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 311–323; c) F. E. McDonald, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3103–3106; d) K. Miki, S. Uemura, K. Ohe, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1068–1073; e) T. Miura, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 518–519; f) J. A. Varela, C. Saá, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6450–6456.
- [131] Anschauliche Beispiele: a) Ru: Y. Chen, D. M. Ho, C. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12184–12185; b) Rh: H. Kim, C. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10180–10181; c) Lit. [134].
- [132] W. K. Maeyama, N. Iwasawa, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1344–1346.
- [133] a) Ru: S. J. Maddirala, A. Odedra, B. P. Tadduri, R.-S. Liu, *Synlett* **2006**, 1173–1176; b) M. Movassaghi, M. D. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4592–4593; c) R. J. Madhushaw, M.-Y. Lin, S. M. A. Sohel, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6895–6899; d) R. J. Madhushaw, C.-Y. Lo, C.-W. Hwang, M.-D. Su, H.-C. Shen, S. Pal, I. R. Shaikh, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15560–15565; e) B. M. Trost, Y. H. Rhee, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2528–2533.
- [134] H. Kim, C. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6336–6337.
- [135] a) V. Mamane, P. Hannen, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4556–4575; b) A. Fürstner, V. Mamane, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6264–6267.
- [136] E. Soriano, J. Marco-Contelles, *Organometallics* **2006**, *25*, 4542–4553.
- [137] A. W. Sromek, M. Rubina, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10500–10501.
- [138] a) Einerseits wurde vorgeschlagen, dass Au^{I} in situ zu Au^0 und Au^{III} disproportionieren kann: E. M. W. Janssen, J. C. W. Folmer, G. A. Wiegers, *J. Less-Common Met.* **1974**, *38*, 71–76; b) A. Vogler, H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219–221*, 489–507; c) andererseits gibt es Hinweise darauf, dass ungesättigte Substrate in situ die Reduktion von Au^{III} zu Au^{I} bewirken können: A. S. K. Hashmi, M. C. Blanco, D. Fischer, J. W. Bats, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1387–1389; d) die Bildung aktiver Au^{I} -Katalysatoren aus Au^{III} -Vorstufen wurde auch im Zuge der Cycloisomerisierung von α -Aminoallen vorge schlagen, siehe Lit. [126a].
- [139] I. V. Seregin, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12050–12051.
- [140] G. B. Bajracharya, N. K. Pahadi, I. D. Gridnev, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6204–6210.
- [141] a) Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3729–3731; b) E. Mizushima, K. Sato, T. Hayashi, M. Tanaka, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4745–4747; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4563–4565.
- [142] a) A. R. Rajaram, L. Pu, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2019–2021; b) W. Hiscox, P. W. Jennings, *Organometallics* **1990**, *9*, 1997–1999; c) P. W. Jennings, J. W. Hartman, W. C. Hiscox, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 317–322.
- [143] Nach der Addition von Wasser unter Bildung eines Diketons bewirkte der gleiche Platinkatalysator die Kondensation zum Furan: Y. Nishibayashi, M. Yoshikawa, Y. Inada, M. D. Milton, M. Hidai, S. Uemura, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2785–2788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2681–2684.
- [144] W. Baidossi, M. Lahav, J. Blum, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 669–672.
- [145] B. Liu, J. K. De Brabander, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4907–4910.
- [146] a) S. Antoniotti, E. Genin, V. Michelet, J.-P. Genêt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9976–9977; b) J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475–1478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415–1418; c) J. W. Hartman, L. Sperry, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3787–3788.
- [147] Y. Kataoka, O. Matsumoto, M. Ohashi, T. Yamagata, K. Tani, *Chem. Lett.* **1994**, 1283–1284.
- [148] Tandemreaktionen aus gold- und säurekatalysierten Cycloisomerisierungs- und Hydroalkoxylierungsschritten überführen Homopropargylalkohole in Tetrahydrofuranylether: V. Belting, N. Krause, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4489–4492.
- [149] E. Genin, P. Y. Toullec, S. Antoniotti, C. Brancour, J.-P. Genêt, V. Michelet, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3112–3113.

- [150] a) E. Mizushima, T. Hayashi, M. Tanaka, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3349–3352; b) Y. Fukada, K. Utimoto, H. Nozaki, *Heterocycles* **1987**, *25*, 297–300.
- [151] A. Fürstner, P. W. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15024–15025.
- [152] Einsatz von NaAuCl_4 : A. Arcadi, G. Bianchi, F. Marinelli, *Synthesis* **2004**, 610–618.
- [153] a) Eine Reaktionssequenz aus einer Cyclisierung zu einem Indol mit anschließender goldkatalysierter 1,4-Addition des gebildeten Produkts an ein Enon: M. Alfonsi, A. Arcadi, M. Aschi, G. Bianchi, F. Marinelli, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2265–2273; b) eine AuCl_3 -katalysierte Cyclisierungs-Additions-Kaskade unter Bildung 3-substituierter Furane: A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2382–2385; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2285–2288.
- [154] H. H. Jung, P. E. Floreancig, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1949–1951.
- [155] a) Y. Fukuda, K. Utimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2013–2015; b) D. A. Engel, G. B. Dudley, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4027–4029.
- [156] J. Barluenga, A. Diéguez, A. Fernández, F. Rodríguez, F. Fañanás, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2145–2147; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2091–2093.
- [157] Y. Liu, F. Song, Z. Song, M. Liu, B. Yan, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5409–5412.
- [158] Y. Liu, F. Song, S. Guo, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11332–11333.
- [159] Weitere Beispiele goldkatalysierter Oxidationen: a) D. Xing, B. Guan, G. Cai, Z. Fang, L. Yang, Z. Shi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 693–696; b) B. Guan, D. Xing, G. Cai, X. Wan, N. Yu, Z. Fang, L. Yang, Z. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18004–18005; c) M. A. Cinellu, G. Minghetti, F. Cocco, S. Stoccoro, A. Zucca, M. Manassero, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7052–7055; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6892–6895.
- [160] a) A. Fürstner, F. Stelzer, H. Szillat, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11863–11869; b) A. Fürstner, H. Szillat, F. Stelzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6785–6786.
- [161] I. Nakamura, T. Sato, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4585–4587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4473–4475.
- [162] T. Shimada, I. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10546–10547.
- [163] P. W. Davies, A. Fürstner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [164] I. Nakamura, G. B. Bajracharya, H. Wu, K. Oishi, Y. Mizushima, I. D. Gridnev, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15423–15430.
- [165] I. Nakamura, Y. Mizushima, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15022–15023.
- [166] A. Fürstner, P. W. Davies, T. Gress, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8244–8245.
- [167] Untersuchungen der Affinitäten von Olefinen und Kohlenmonoxid zu Pt^{II} : a) D. Belli Dell'Amico, R. Bini, F. Calderazzo, L. Carbonaro, L. Labella, A. Vitullo, *Organometallics* **2005**, *24*, 4427–4431; b) D. Belli dell'Amico, R. Bini, F. Calderazzo, L. Carbonaro, L. Labella, A. Vitullo, *Organometallics* **2006**, *25*, 4913–4916; c) J. M. Lutton, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4271–4274.
- [168] P. Dubé, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12062–12063.
- [169] Ein verwandtes Konzept: S. Wang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14274–14275.
- [170] a) I. Nakamura, G. B. Bajracharya, Y. Mizushima, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4504–4507; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4328–4331; b) I. Nakamura, G. B. Bajracharya, H. Wu, K. Oishi, Y. Mizushima, I. D. Gridnev, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15423–15430.
- [171] Dieser Mechanismus unterscheidet sich geringfügig vom Vorschlag in der Originalliteratur, der sich allerdings auf das Beispiel einer verwandten Palladium-katalysierten Umsetzung bezieht.
- [172] a) N. Asao, K. Takahashi, S. Lee, T. Kasahara, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12650–12651; b) N. Asao, T. Nogami, S. Lee, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10921–10925.
- [173] Intramolekulare Beispiele: a) N. Asao, K. Sato, Menggenba-teer, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3682–3685; b) D. Hildebrandt, W. Hüggenberg, M. Kanthak, T. Plöger, I. M. Müller, G. Dyker, *Chem. Commun.* **2006**, 2260–2261.
- [174] Dieser Prozess ist nicht auf einfache Alkine und Alkene be-schränkt, da Enole und Enolether auch an vergleichbaren Cy-cloadditionen teilnehmen: a) N. Asao, H. Aikawa, Y. Yama-moto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7458–7459; b) N. Asao, H. Aikawa, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5249–5253.
- [175] B. F. Straub, *Chem. Commun.* **2004**, 1726–1728.
- [176] N. Kim, Y. Kim, W. Park, D. Sung, A. K. Gupta, C. H. Oh, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5289–5291.
- [177] Vergleiche auch: a) K. Ohe, K. Miki, T. Yokoi, F. Nishino, S. Uemura, *Organometallics* **2000**, *19*, 5525–5528; b) K. Miki, T. Yokoi, F. Nishino, K. Ohe, S. Uemura, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 228–234.
- [178] H. Kusama, H. Funami, J. Takaya, N. Iwasawa, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 605–608.
- [179] H. Kusama, Y. Miyashita, J. Takaya, N. Iwasawa, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 289–292.
- [180] Verwandte Wolfram-induzierte Prozesse: a) H. Kusama, J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11592–11593; b) H. Kusama, Y. Suzuki, J. Takaya, N. Iwasawa, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 895–897; c) J. Takaya, H. Kusama, N. Iwasawa, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 16–17.
- [181] Pt und Cr: K. Miki, F. Nishino, K. Ohe, S. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5260–5261.
- [182] Für die Verwendung eines Rutheniumkatalysators und das Abfangen durch N- oder O-Nukleophile: H.-C. Shen, C.-W. Li, R.-S. Liu, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9245–9247.
- [183] a) Rh: F. Nishino, K. Miki, Y. Kato, K. Ohe, S. Uemura, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2615–2617; b) Umsetzung unter Beteiligung einer Kirmse-Reaktion anstelle einer Cyclopropanierung: F. Nishino, K. Miki, Y. Kato, K. Ohe, S. Uemura, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2619–2621.
- [184] X. Yao, C.-J. Li, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1953–1955.
- [185] In der Originalliteratur wurde ein anderer Mechanismus vor-geschlagen.
- [186] Obwohl Platin- und Goldsalze die am weitesten verbreiteten Katalysatoren sind, lässt sich eine ähnliche Reaktivität auch mit anderen Metallen, namentlich Palladium und Kupfer, errei-chen. Für ein Beispiel einer Allylierungs-Cyclisierungs-Kas-kade unter π -Aktivierung eines o-alkinylierten Benzaldehyds siehe: a) N. Asao, C. S. Chan, K. Takahashi, Y. Yamamoto, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11322–11326; b) Ag^I: N. T. Patil, N. K. Pahadi, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10096–10098.
- [187] N. Asao, S. Yudha, T. Nogami, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5662–5664; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5526–5528.
- [188] Verwandte Palladium-katalysierte Prozesse mit Alkoholen als Nukleophile: N. Asao, T. Nogami, K. Takahashi, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 764–765.
- [189] a) T. Yao, X. Zhang, R. C. Larock, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11164–11165; b) siehe auch: X. Liu, Z. Pan, X. Shu, X. Duan, Y. Liang, *Synlett* **2006**, 1962–1964; c) wie erwartet, war Platin ebenfalls erfolgreich: C. H. Oh, V. R. Reddy, A. Kim, C. Y. Rhim, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5307–5310.
- [190] J. Zhang, H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6856–6859; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6704–6707.
- [191] a) T. Yao, X. Zhang, R. C. Larock, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7679–7685; b) Y. Liu, S. Zhou, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4609–4611.

- [192] M. Gulías, J. R. Rodríguez, L. Castedo, J. L. Mascareñas, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1975–1977.
- [193] Y. Liu, M. Liu, S. Guo, H. Tu, Y. Zhou, H. Gao, *Org. Lett.* **2006**, 8, 3445–3448.
- [194] S. F. Kirsch, J. T. Binder, C. Liébert, H. Menz, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6010–6013; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5878–5880.
- [195] J. U. Rhee, M. J. Krische, *Org. Lett.* **2005**, 7, 2493–2495.
- [196] a) Ru^{II}: K. Miki, K. Ohe, S. Uemura, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 2019–2022; b) K. Miki, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 8505–8513.
- [197] Eine alternative Kombination aus Umlagerung und Carbonylierung: K. Kato, Y. Yamamoto, H. Akita, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 6587–6590.
- [198] Kationische Au^I-Spezies: M. J. Johansson, D. J. Gorin, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 18002–18003.
- [199] Ene weitere Studie, die allerdings in den meisten Fällen nur geringe asymmetrische Induktion erzielte: M. P. Muñoz, J. Adrio, J. C. Carretero, A. M. Echavarren, *Organometallics* **2005**, 24, 1293–1300.
- [200] K. Miki, M. Fujita, S. Uemura, K. Ohe, *Org. Lett.* **2006**, 8, 1741–1743.
- [201] Platin- und Goldkatalyse: a) E. J. Cho, M. Kim, D. Lee, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3074–3078; b) E. J. Cho, M. Kim, D. Lee, *Org. Lett.* **2006**, 8, 5413–5416.
- [202] K. Ohe, M. Fujita, H. Matsumoto, Y. Tai, K. Miki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9270–9271.
- [203] M. Kim, R. L. Miller, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12818–12819, zit. Lit.
- [204] A. Buzas, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2006**, 8, 515–518. Werden solche Cyclisierungen in Gegenwart stöchiometrischer Mengen einer elektrophilen Iodquelle wie NIS durchgeführt, so schließt sich der Katalysezyklus durch Iodierung des Produkts statt durch Protodeaurierung. Dies führt zu einer attraktiven Synthese von Vinyljodiden mit definierter Doppelbindungsgeometrie.
- [205] R. Robles-Machín, J. Adrio, J. C. Carretero, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5023–5026. Auf gleiche Weise liefern Homopropargylalkohole durch 6-*exo*-Cyclisierung die entsprechenden 2-Oxazinone.
- [206] Homopropargylische Analoga führen zu sechsgliedrigen Enolcarbonaten: J.-E. Kang, S. Shin, *Synlett* **2006**, 717–720.
- [207] A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, W. Frey, J. W. Bats, *Org. Lett.* **2004**, 6, 4391–4394.
- [208] Allenolate unterliegen ähnlichen Cyclisierungen: J.-E. Kang, E.-S. Lee, S.-I. Park, S. Shin, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 7431–7433.
- [209] J.-E. Kang, H.-B. Kim, J.-W. Lee, S. Shin, *Org. Lett.* **2006**, 8, 3537–3540.
- [210] A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, S. Schymura, J. Visus, W. Frey, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4905–4906.
- [211] H. Strickler, J. B. Davis, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1976**, 59, 1328–1332.
- [212] A. Fürstner, P. Hannen, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 3006–3019.
- [213] C. Fehr, J. Galindo, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2967–2970; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2904–2907.
- [214] Eine weitere denkbare Erklärung unter Annahme helical-chiraler Zwischenstufen wurde in theoretischen Studien vorgeschlagen: a) O. N. Faza, C. S. López, R. Álvarez, A. R. de Lera, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2434–2437; b) eine Übersicht zum Konzept: H. Zhao, D. C. Hsu, P. R. Carlier, *Synthesis* **2005**, 1–16; c) siehe auch Lit. [168].
- [215] Die frühe Beteiligung des Alkens an der Erzeugung einer Carbenzwischenstufe wird durch DFT-Rechnungen gestützt: E. Soriano, P. Ballesteros, J. Marco-Contelles, *Organometallics* **2005**, 24, 3182–3191.
- [216] S. Anjum, J. Marco-Contelles, *Tetrahedron* **2005**, 61, 4793–4803.
- [217] A. Fürstner, P. Hannen, *Chem. Commun.* **2004**, 2546–2547.
- [218] K. Cariou, E. Mainetti, L. Fensterbank, M. Malacria, *Tetrahedron* **2004**, 60, 9745–9755, zit. Lit.
- [219] Diese Umlagerung hat Präzedenz in Silber-katalysierten Reaktionen: U. Koch-Pomeranz, H.-J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, 2981–3004.
- [220] a) E. Mainetti, V. Mouriès, L. Fensterbank, M. Malacria, J. Marco-Contelles, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2236–2239; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2132–2135; b) J. Marco-Contelles, N. Arroyo, S. Anjum, E. Mainetti, N. Marion, K. Cariou, G. Lemièrre, V. Mouriès, L. Fensterbank, M. Malacria, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4618–4633.
- [221] N. Marion, P. de Frémont, G. Lemièrre, E. D. Stevens, L. Fensterbank, M. Malacria, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2006**, 2048–2050.
- [222] V. Mamane, T. Gress, H. Krause, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8654–8655.
- [223] a) Y. Harrak, C. Blaszykowski, M. Bernard, K. Cariou, E. Mainetti, V. Mouriès, A.-L. Dhimané, L. Fensterbank, M. Malacria, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8656–8657; b) C. Blaszykowski, Y. Harrak, M.-H. Gonçalves, J.-M. Cloarec, A.-L. Dhimané, L. Fensterbank, M. Malacria, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3771–3774.
- [224] V. Rautenstrauch, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 950–952.
- [225] X. Shi, D. J. Gorin, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5802–5803.
- [226] Übersichten: a) A. J. Frontier, C. Collison, *Tetrahedron* **2005**, 61, 7577–7606; b) H. Pellissier, *Tetrahedron* **2005**, 61, 6479–6517; c) K. L. Habermas, S. E. Denmark, T. K. Jones, *Org. React.* **1994**, 45, 1–158.
- [227] Übersichten: a) S. E. Gibson (née Thomas), A. Stevenazzi, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1844–1854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1800–1810; b) K. M. Brummond, J. L. Kent, *Tetrahedron* **2000**, 56, 3263–3283.
- [228] B. A. Bhanu Prasad, F. K. Yoshimoto, R. Sarpong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12468–12469.
- [229] Dabei scheint die Natur des Katalysators ebenfalls Einfluss auf das Maß an Chiralitätstransfer zu haben, siehe Lit. [225].
- [230] B. G. Pujanauskis, B. A. Bhanu Prasad, R. Sarpong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6786–6787.
- [231] J. Zhao, C. O. Hughes, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7436–7437.
- [232] N. Marion, S. Díez-González, P. de Frémont, A. R. Noble, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3729–3732; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3647–3650.
- [233] A. Buzas, F. Istrate, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2006**, 8, 1957–1959.
- [234] Vergleichbare Cu- und Ag-katalysierte Cyclisierungen unter Bildung substituierter Furane: A. W. Sromek, A. V. Kel'in, V. Gevorgyan, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2330–2332; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2280–2282.
- [235] S. Wang, L. Zhang, *Org. Lett.* **2006**, 8, 4585–4587.
- [236] L. Zhang, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1442–1443.
- [237] S. Wang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8414–8415; Erratum: S. Wang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9979.
- [238] L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16804–16805.
- [239] a) C. Jia, D. Piao, J. Oyamada, W. Lu, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Science* **2000**, 287, 1992–1995; b) C. Jia, W. Lu, J. Oyamada, T. Kitamura, K. Matsuda, M. Irie, Y. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7252–7263.
- [240] Repräsentative Beispiele für Arylgoldkomplexe: a) M. S. Kharasch, H. S. Isbell, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 3053–3059; b) Y. Fuchita, Y. Utsunomiya, M. Yasutake, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2330–2334; c) P. W. J. de Graaf, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 105, 399–406; d) K. S. Liddle, C. Parkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*

- 1972, 26; e) K. A. Porter, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2003**, 22, 4922–4927.
- [241] Die Wechselwirkung eines Goldzentrums mit dem π -System eines Arens: E. Herrero-Gómez, C. Nieto-Oberhuber, S. López, J. Benet-Buchholz, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5581–5585; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5455–5459.
- [242] J. A. Tunge, L. N. Foresee, *Organometallics* **2005**, 24, 6440–6444.
- [243] B. Martín-Matute, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5757–5766.
- [244] W. K. Sangu, K. Fuchibe, T. Akiyama, *Org. Lett.* **2004**, 6, 353–355.
- [245] H.-C. Shen, J.-M. Tang, H.-K. Chang, C.-W. Yang, R.-S. Liu, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 10113–10116.
- [246] M. T. Reetz, K. Sommer, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3485–3496.
- [247] A. Fürstner, V. Mamane, *Chem. Commun.* **2003**, 2112–2113.
- [248] Pt^{IV}: a) S. J. Pastine, S. W. Youn, D. Sames, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1055–1058; b) S. J. Pastine, S. W. Youn, D. Sames, *Tetrahedron* **2003**, 59, 8859–8868.
- [249] C. Nevado, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3155–3164.
- [250] Pd: C. Jia, D. Piao, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7516–7522.
- [251] Zur Hydroarylierung von Propiolsäurederivaten mithilfe von Platinhalogeniden/AgOTf: a) J. Oyamada, T. Kitamura, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 3823–3827; b) J. Oyamada, T. Kitamura, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 1430–1431; c) J. Oyamada, T. Kitamura, *Tetrahedron* **2006**, 62, 6918–6925.
- [252] Z. Shi, C. He, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 3669–3671.
- [253] Indium: T. Tsuchimoto, H. Matsubayashi, M. Kaneko, E. Shirakawa, Y. Kawakami, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1360–1364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1336–1340.
- [254] Beispiele mit Alkenen: a) Ru: S. W. Youn, S. J. Pastine, D. Sames, *Org. Lett.* **2004**, 6, 581–584; b) Pt: siehe Lit. [102]; c) Pt: C. Liu, X. Han, X. Wang, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3700–3701.
- [255] C. Ferrer, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1123–1127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1105–1109.
- [256] Die goldkatalysierte doppelte Hydroarylierung eines Alkins: A. S. K. Hashmi, M. C. Blanco, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4340–4342.
- [257] Übersicht zu katalytischen Friedel-Crafts-Alkylierungen und -Alkenylierungen von Arenen: M. Bandini, E. Emer, S. Tommasi, A. Umani-Ronchi, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3527–3544.
- [258] Platinkatalysierte Friedel-Crafts-Acylierungen: A. Fürstner, D. Voigtländer, W. Schrader, D. Giebel, M. T. Reetz, *Org. Lett.* **2001**, 3, 417–420.
- [259] H. Inoue, N. Chatani, S. Murai, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1414–1417.
- [260] Anwendung im größeren Maßstab: A. Fürstner, V. Mamane, G. Seidel, D. Laurich, *Org. Synth.* **2006**, 83, 103–110.
- [261] a) Pt und Ru: N. Chatani, H. Inoue, T. Ikeda, S. Murai, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 4913–4918; b) Ru: C. A. Merlic, M. E. Pauly, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11319–11320.
- [262] Übersicht: C. Nevado, A. M. Echavarren, *Synthesis* **2005**, 167–182.
- [263] B. Martín-Matute, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4890–4893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4754–4757.
- [264] a) A. S. K. Hashmi, R. Salathé, W. Frey, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 6991–6996; b) A. S. K. Hashmi, L. Ding, J. W. Bats, P. Fischer, W. Frey, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4339–4345; c) A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, E. Kurpejović, T. M. Frost, B. Miehlich, W. Frey, J. W. Bats, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5806–5814; d) A. S. K. Hashmi, L. Grundl, *Tetrahedron* **2005**, 61, 6231–6236; e) A. S. K. Hashmi, P. Haufe, C. Schmid, A. Rivas Nass, W. Frey, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5376–5382.
- [265] A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, J. P. Weyrauch, M. Wölfe, W. Frey, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2858–2861; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2798–2801.
- [266] J. W. Dankwardt, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5809–5812.
- [267] a) C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2627–2635; b) A. M. Echavarren, M. Méndez, M. P. Muñoz, C. Nevado, B. Martín-Matute, C. Nieto-Oberhuber, D. J. Cárdenas, *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 453–463.
- [268] Verwandte Reaktionen mit Wolframkatalysatoren, die über einen Vinyliden-Weg verlaufen: a) N. Iwasawa, K. Maeyama, H. Kusama, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3871–3873; b) K. Maeyama, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1928–1929; c) N. Iwasawa, T. Miura, K. Kiyota, H. Kusama, K. Lee, P. H. Lee, *Org. Lett.* **2002**, 4, 4463–4466.
- [269] S. T. Staben, J. J. Kennedy-Smith, D. Huang, B. K. Corkey, R. L. LaLonde, F. D. Toste, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6137–6140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5991–5994.
- [270] a) T. J. Harrison, G. R. Dake, *Org. Lett.* **2004**, 6, 5023–5026; b) T. J. Harrison, J. A. Kozak, M. Corbella-Pané, G. R. Dake, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4525–4529.
- [271] P. Belmont, T. Belhadj, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1793–1795.
- [272] Verwandte Beispiele unter Palladiumkatalyse: J. W. Herndon, Y. Zhang, K. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 634, 1–4.
- [273] B. D. Sherry, L. Maus, B. N. Laforteza, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8132–8133.
- [274] B. D. Sherry, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15978–15979.
- [275] Allenone aus der Claisen-Reaktion können anschließend Cycloisomerisierungen zu Furanen eingehen: a) M. H. Suhre, M. Reif, S. F. Kirsch, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3925–3927; b) Silber-katalysierte Isomerisierungen zu Allenonen, denen eine Kondensation mit Aminen und eine goldkatalysierte Cyclisierung der in situ gebildeten Allenylimine folgen: J. T. Binder, S. F. Kirsch, *Org. Lett.* **2006**, 8, 2151–2153.
- [276] Die Produkte Ag^I-katalysierter Propargyl-Claisen-Umlagerungen können in situ zu 2H-Pyranen cyclisiert werden: H. Menz, S. F. Kirsch, *Org. Lett.* **2006**, 8, 4795–4797.
- [277] J. J. Kennedy-Smith, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4526–4527.
- [278] S. T. Staben, J. J. Kennedy-Smith, F. D. Toste, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5464–5466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5350–5352.
- [279] B. K. Corkey, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17168–17169.
- [280] Fortschritte bei der Aktivierung von Alkenen stimmen zuversichtlich, dass Ähnliches in absehbarer Zeit auch für Alkine erreicht werden kann; vgl. Lit. [102, 103].
- [281] Goldenolate: a) Y. Ito, M. Inouye, M. Sugimoto, M. Murkami, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 342, C41–C44; b) M. Murakami, M. Inouye, M. Sugimoto, Y. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 3649–3652.
- [282] a) C. Fernández-Rivas, M. Méndez, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1221–1222; b) C. Fernández-Rivas, M. Méndez, C. Nieto-Oberhuber, A. M. Echavarren, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 5197–5201.
- [283] Ein neueres Beispiel einer Au^{III}-katalysierten Reaktion von Allylsilanen liefert Lit. [91d].
- [284] S. Park, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10664–10665.
- [285] Y. Horino, M. R. Luzung, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11364–11365.
- [286] a) B. M. Trost, M. J. Krische, *Synlett* **1998**, 1, 1–16; b) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 695–705.
- [287] a) B. M. Trost, M. K. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1850–1852; b) B. M. Trost, V. K. Chang, *Synthesis* **1993**, 824–832.

- [288] N. Chatani, N. Furukawa, H. Sakurai, S. Murai, *Organometallics* **1996**, *15*, 901–903.
- [289] a) N. Chatani, T. Morimoto, T. Muto, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6049–6050; b) J. Blum, H. Beer-Kraft, Y. Badrieh, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5567–5569.
- [290] Verbindungen dieser Art werden gemeinhin als Produkte einer „doppelten Spaltung“ bezeichnet, bei der sowohl das Alkin als auch das Alken formal durchtrennt worden sind. Dieser Umsetzungsmodus ist recht allgemein, wurde durch Isotopenmarkierung mehrfach bestätigt und wird vom vorgeschlagenen Mechanismus zwanglos erklärt. Besonders instruktive Studien zu diesem Thema finden sich in Lit. [294, 303, 304].
- [291] A. Fürstner, H. Szilatt, B. Gabor, R. Mynott, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8305–8314.
- [292] Das ist wahrscheinlich gar nicht möglich, wenn man die isolobale Beziehung zwischen LAu^+ und H^+ bedenkt. Für eine computerchemische Studie, die Metallacyklen auch im Fall von Pt^{II} als Katalysator sehr unwahrscheinlich macht, siehe Lit. [300].
- [293] Dies bedeutet aber keinesfalls, dass das Alken nicht an das Metallzentrum koordiniert; wie in Abschnitt 2.1 ausgeführt, könnte dessen Koordination sogar bevorzugt sein. Hingegen eröffnet die Koordination des Alkins einen kinetisch günstigeren Reaktionsweg, sodass das Substrat auf diese Weise reagiert.
- [294] M. Méndez, M. P. Muñoz, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10511–10520.
- [295] S. Oi, I. Tsukamoto, S. Miyano, Y. Inoue, *Organometallics* **2001**, *20*, 3704–3709.
- [296] C. H. Oh, S. Y. Bang, C. Y. Rhim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, *24*, 887–888.
- [297] Zur Verwendung von Platinkatalysatoren in ionischen Flüssigkeiten: Y. Miyanohana, H. Inoue, N. Chatani, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8541–8543.
- [298] C. Nieto-Oberhuber, S. López, M. P. Muñoz, D. J. Cárdenas, E. Buñuel, C. Nevado, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6302–6304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6146–6148.
- [299] a) E. Soriano, P. Ballesteros, J. Marco-Contelles, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8018–8023; b) E. Soriano, J. Marco-Contelles, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9345–9453; c) E. Soriano, J. Marco-Contelles, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 521–533.
- [300] E. Soriano, P. Ballesteros, J. Marco-Contelles, *Organometallics* **2005**, *24*, 3172–3181.
- [301] a) T. Shibata, Y. Ueno, K. Kanda, *Synlett* **2006**, 411–414; b) siehe auch: S. I. Lee, S. M. Kim, S. Y. Kim, Y. K. Chung, *Synlett* **2006**, 2256–2260.
- [302] G. B. Bajracharya, I. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 892–897.
- [303] a) N. Chatani, H. Inoue, T. Kotsuna, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10294–10295; b) Umsetzungen von Alleninen: S. I. Lee, S. H. Sim, S. M. Kim, K. Kim, Y. K. Chung, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7120–7123.
- [304] Y. Miyanohana, N. Chatani, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2155–2158.
- [305] a) N. Chatani, H. Inoue, T. Morimoto, T. Muto, S. Murai, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4433–4436; b) enantioselektiv: T. Shibata, Y. Kobayashi, S. Maekawa, N. Toshida, K. Takagi, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9018–9024.
- [306] Unseres Wissens findet sich der Vorschlag, dass Cyclopropyl-Metallcarbene bei der Cycloisomerisierung von Eninen auftreten könnten, erstmals in folgender Literaturstelle: a) B. M. Trost, G. J. Tanoury, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1636–1638; b) B. M. Trost, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1130–1132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1085–1087; c) B. M. Trost, A. S. K. Hashmi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2183–2184.
- [307] Alkoxy- und Hydroxycyclisierung: a) M. Méndez, M. P. Muñoz, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11549–11550; b) M. P. Muñoz, M. Méndez, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Synthesis*, **2003**, 2898–2902; c) mit Au: C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Buñuel, C. Nevado, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2456–2460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2402–2406; d) C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, S. López, E. Jiménez-Núñez, C. Nevado, E. Herrero-Gómez, M. Raducan, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1677–1693.
- [308] Asymmetrische Alkoxycyclisierungen: a) L. Charruault, V. Michelet, R. Taras, S. Gladiali, J.-P. Genêt, *Chem. Commun.* **2004**, 850–851; b) siehe auch: Lit. [199].
- [309] a) Intramolekulare Beispiele zum Abfangen der kationischen Zwischenstufen von Enin-Cyclisierungen durch Alkohole oder Amine: L. Zhang, S. A. Kozmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6962–6963; b) andere Nukleophile wie Ketone oder Epoxide sind ebenfalls in der Lage, elektrophile Goldcarbenoide abzufangen; intramolekulare Reaktionen ergeben polycyclische Gerüste: E. Jiménez-Núñez, C. K. Claverie, C. Nieto-Oberhuber, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5578–5581; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5452–5455.
- [310] Pd: L. Charruault, V. Michelet, J.-P. Genêt, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4757–4760.
- [311] Eine verwandte Reaktion mit einem elektronenreichen Aren als Nukleophil: P. Y. Toullec, E. Genin, L. Leseurre, J.-P. Genêt, V. Michelet, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7587–7590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7427–7430.
- [312] a) Ähnliche Cyclobutene ergeben sich aus der Reaktion arylierter Allenine: T. Matsuda, S. Kadowaki, T. Goya, M. Murakami, *Synlett* **2006**, 575–578; b) Cyclisierung solcher Allenine unter gleichzeitiger Addition von Wasser: T. Matsuda, S. Kadowaki, M. Murakami, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 1672–1680.
- [313] Zur Reaktivität nichtarylierter Allenine: N. Cadran, K. Cariou, G. Hervé, C. Aubert, L. Fensterbank, M. Malacria, J. Marco-Contelles, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3408–3409.
- [314] Regioisomere Cyclobutene ergeben sich aus der Reaktion von Inamiden, wobei in diesen Fällen der Heteroelementsubstituent die Position des stabilsten Cyclobutylkations bestimmt: a) F. Marion, J. Coulomb, C. Courillon, L. Fensterbank, M. Malacria, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1509–1511; b) F. Marion, J. Coulomb, A. Servais, C. Courillon, L. Fensterbank, M. Malacria, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 3856–3871; c) S. Couty, C. Meyer, J. Cossy, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6878–6882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6726–6730.
- [315] a) C. Nieto-Oberhuber, S. López, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6178–6179; b) siehe auch Lit. [95].
- [316] N. Chatani, K. Kataoka, S. Murai, N. Furukawa, Y. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9104–9105.
- [317] C. Nieto-Oberhuber, S. López, M. Paz Muñoz, E. Jiménez-Núñez, E. Buñuel, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1694–1702.
- [318] S. López, E. Herrero-Gómez, P. Pérez-Galán, C. Nieto-Oberhuber, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6175–6178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6029–6032. Diese Veröffentlichung enthält überdies ein weiteres Beispiel für die metallotrope 1,3-Verschiebung einer Carben-Zwischenstufe; vgl. Lit. [201, 202].
- [319] C. Nevado, C. Ferrer, A. M. Echavarren, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3191–3194.
- [320] J. P. Markham, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9708–9709.
- [321] M. R. Luzung, J. P. Markham, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10858–10859.
- [322] Kombination einer 1,5-Enin-Cycloisomerisierung und einer Ruthenium-katalysierten propargylischen Substitution zu einem Eintopfverfahren: Y. Nishibayashi, M. Yoshikawa, Y. Inada, M. Hidai, S. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16066–16072.

- [323] a) J. Sun, M. P. Conley, L. Zhang, S. A. Kozmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9705–9710; b) L. Zhang, S. A. Kozmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11806–11807.
- [324] F. Gagosz, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4129–4132.
- [325] M.-Y. Lin, A. Das, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9340–9341.
- [326] Zwar ist der in der Originalpublikation vorgeschlagene Mechanismus etwas anders, er geht aber ebenfalls von Biscarbenoiden als reaktiven Zwischenstufen aus: B. P. Taduri, Y.-F. Ran, C.-W. Huang, R.-S. Liu, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 883–886.
- [327] a) J.-J. Lian, P.-C. Chen, Y.-P. Lin, H.-C. Ting, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11372–11373; b) T. Shibata, R. Fujiwara, D. Takano, *Synlett* **2005**, 2062–2066.
- [328] C.-Y. Lo, M. P. Kumar, H.-K. Chang, S.-F. Lush, R.-S. Liu, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10482–10487.
- [329] Ru: Y. Wang, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8045–8046.
- [330] J.-J. Lian, C.-C. Lin, H.-K. Chang, P.-C. Chen, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9661–9667.
- [331] Ruthenium-Vinylidene: Y. Wang, M. G. Finn, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8045–8046.
- [332] M.-Y. Lin, S. J. Maddirala, R.-S. Liu, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1745–1748.
- [333] Eine Ringöffnungs-Ringschluss-Kaskade von Alkinyloxiden führt zu Furanen: A. S. K. Hashmi, P. Sinha, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 432–438.
- [334] F. Gasparrini, M. Giovannoli, D. Misiti, G. Natile, G. Palmieri, L. Maresca, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4401–4402.
- [335] A. Fürstner, D. Voigtländer, *Synthesis* **2000**, 959–969.
- [336] Übersicht: A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3706–3728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3582–3603.
- [337] B. M. Trost, G. A. Doherty, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3801–3810.
- [338] Dieser Zugang konvergiert mit folgender Totalsynthese: a) A. Fürstner, H. Weintritt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2817–2825; b) A. Fürstner, H. Weintritt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2944–2945; c) A. Fürstner, T. Gastner, H. Weintritt, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2361–2366.
- [339] E. M. Simmons, R. Sarpong, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2883–2886.
- [340] A. Fürstner, J. W. J. Kennedy, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7398–7410.
- [341] Z. Liu, A. S. Wasmuth, S. G. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10352–10353.
- [342] K. Sato, N. Asao, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8977–8981.
- [343] G. Dyker, D. Hildebrandt, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6093–6096.
- [344] D. Hildebrandt, G. Dyker, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6728–6733.
- [345] J. Zhu, A. R. Germain, J. A. Porco, Jr., *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1259–1263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1239–1243.