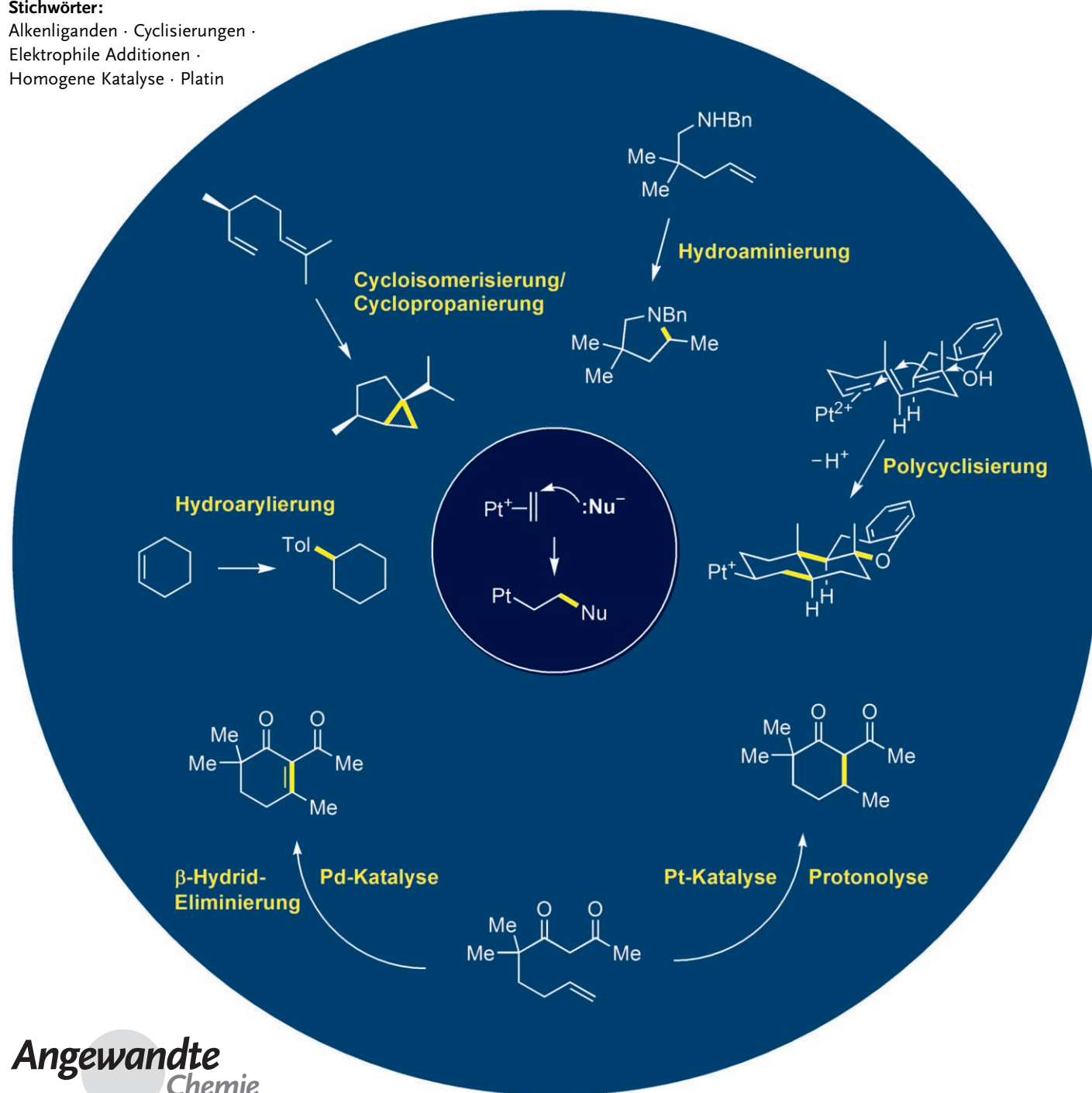


Elektrophile Aktivierung von Alkenen mit Platin(II): sehr viel mehr als eine langsame Variante von Palladium(II)

Anthony R. Chianese,* Stephen J. Lee und Michel R. Gagné

Stichwörter:

Alkenliganden · Cyclisierungen · Elektrophile Additionen · Homogene Katalyse · Platin



Die elektrophile Aktivierung von Alkenen durch Übergangsmetallkatalysatoren ist die erste Reaktionsstufe bei einer Vielzahl von katalytischen Prozessen. Das bekannteste Metall für diesen Zweck ist Palladium, in jüngerer Zeit konnten aber auch die besonderen Eigenschaften des verwandten Platins (starke Metall-Ligand-Bindungen, langsame Substitutionen) genutzt werden, um häufig komplementäre Umsetzungen zu entwickeln, die durch Addition von protischen Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- sowie Alken- und Aren-Nucleophilen an eine C=C-Bindung eingeleitet werden. Die Umsetzungen mit Platinreagentien zeigen oft sehr charakteristische Reaktivitätsprofile, die zu gänzlich neuen Reaktionsprodukten führen. Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über Platin-katalysierte elektrophile Aktivierungen von Alkenen, wobei die Beschreibung von Reaktionsmechanismen, die Unterschiede zwischen Platin- und Palladiumkatalysatoren und die Aussichten für die Entwicklung neuer Systeme im Mittelpunkt stehen.

1. Einleitung

Die elektrophile Aktivierung eines Alkens durch Koordination eines elektronenarmen Metallions ist ein grundlegender Vorgang in der metallorganischen Chemie mit großer Bedeutung für die Synthese. Der Wacker-Prozess zur Umwandlung von Ethylen zu Acetaldehyd, ein klassisches Beispiel einer effizienten katalytischen Oxidation, beginnt mit der Koordination des Ethylens an Pd^{II}, wodurch ersteres für einen nucleophilen Angriff durch Wasser aktiviert wird. Die Entwicklung des Wacker-Prozesses^[1,2] zog umfangreiche Forschungen in den 60er und 70er Jahren nach sich, die zum Ziel hatten, die mechanistischen Details des nucleophilen Angriffs an metallkoordinierte Olefine, insbesondere der Platingruppe, aufzuklären. Der entscheidende Schritt ist die Reaktion eines Metall-Olefin-Komplexes mit einem Nucleophil zur Bildung eines β -substituierten Metallalkyls. Diese Umwandlung kann entweder über einen Inner-Sphere- oder einen Outer-Sphere-Mechanismus verlaufen, wobei die Produkte eine gegensätzliche Konfiguration erhalten – ein wichtiger Anhaltspunkt für das gezielte Design von Katalysatoren. Experimentelle und theoretische Arbeiten zum Mechanismus haben gezeigt, dass tatsächlich der eine oder der andere Weg eingeschlagen werden kann, wobei sich die Reaktionsbedingungen oft nur unmerklich unterscheiden.

Um diese Reaktion in einen katalytischen Kreislauf integrieren zu können, muss die neu gebildete M-C-Bindung wieder gespalten werden, wobei häufig intermediäre Umlagerungen oder Additionen vorausgehen. In den letzten zehn Jahren wurden viele katalytische Anwendungen dieser Alkenaktivierung entdeckt, zumeist mit Palladium(II)- und Platin(II)-Katalysatoren. Beide Metalle vermitteln die nucleophile Addition an ein komplexiertes Olefin, und ihr unterschiedliches Verhalten führt oft zu komplementären Formen der M-C-Bindungsspaltung. Palladiumkomplexe gehen leicht Ligandensubstitutionen ein, sodass M-C-Spal-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	4119
2. Mechanistische Aspekte und theoretische Studien	4120
3. Katalyse	4125
4. Säurekatalysierte Additionen an Alkene	4133
5. Zusammenfassung und Ausblick	4134

tungen gelingen, die zur Produktfreisetzung eine Substitution benötigen; ein Beispiel ist die β -Hydrid-Eliminierung im Wacker-Prozess. Demgegenüber sind Platin-Komplexe relativ inert gegen Ligandensubstitution.

Diese Eigenschaft kann gezielt zur Entwicklung katalytischer Prozesse genutzt werden, die andere Arten von M-C-Spaltungen umfassen, z.B. Protonolysen, Kationenumlagerungen oder Cyclopropanierungen. Darüber hinaus lassen sich konkurrierende Olefin-Isomerisierungen unterdrücken.

Dieser Aufsatz behandelt Platin-katalysierte Reaktionen, die eine elektrophile Aktivierung einer C-C-Doppelbindung zum Angriff durch ein Nucleophil beinhalten. Als Nucleophile fungieren protische Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffspezies sowie Arene und Alkene. Wo es uns angebracht erscheint, werden wir Vergleiche mit verwandten Palladium-katalysierten Prozessen anstellen. Stöchiometrische Olefinaktivierungen mit Pt-Reagentien wurden in einem neueren Übersichtsartikel zusammengefasst,^[3] und wir stellen nur einige ausgewählte Beispiele vor. Die verwandten Pt-katalysierten Aktivierungen von Alkinen, z.B. die Enin-Cycloisomerisierung,^[4-6] sind nicht Gegenstand dieses Aufsatzes. Auch Additionsreaktionen, von denen gewöhnlich angenommen wird, dass sie über eine intramolekulare 1,2-Insertion des Olefins in eine Pt-Element-Bindung verlaufen (Hydrierungen, Hydrosilylierungen),^[7] werden nicht behandelt.

[*] Prof. Dr. A. R. Chianese

Department of Chemistry, Colgate University
13 Oak Drive, Hamilton, NY 13346 (USA)

Fax: (+1) 315-228-7718

E-Mail: achianese@colgate.edu

Dr. S. J. Lee

U.S. Army Research Office

P.O. Box 12211, Research Triangle Park, NC 27709 (USA)

Prof. Dr. M. R. Gagné

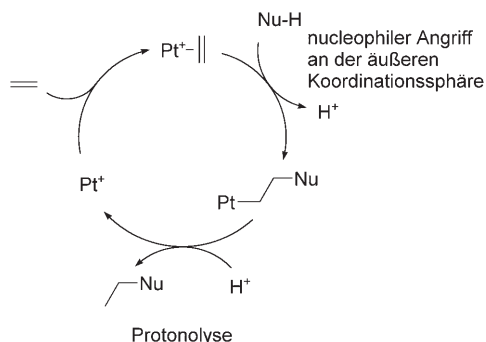
Department of Chemistry

University of North Carolina at Chapel Hill

Chapel Hill, NC 27599 (USA)

2. Mechanistische Aspekte und theoretische Studien

Die meisten katalytischen Reaktionen, die die Platin-vermittelte Aktivierung eines Alkens einschließen, verlaufen letztendlich unter Addition einer Element-Wasserstoff-Bindung (C-H, N-H, O-H) an eine C=C-Bindung. Von wenigen Ausnahmen abgesehen (siehe unten), werden gewöhnlich zwei Mechanismen in Betracht gezogen. Schema 1 stellt den

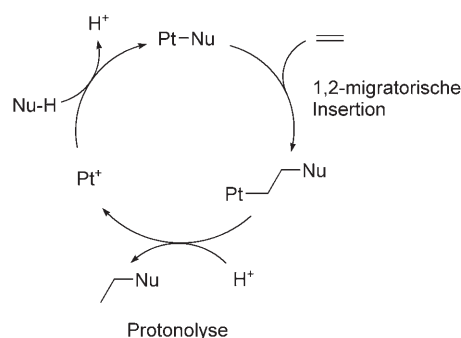


Schema 1. Katalytische Addition von NuH an ein Alken durch nucleophilen Angriff an der äußeren Koordinationssphäre und Protonolyse der M-C-Bindung.

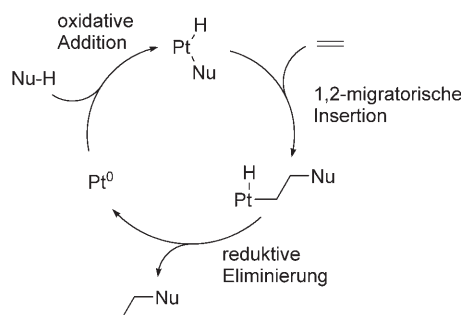
meist bevorzugten Mechanismus für Platin-katalysierte Additionen an Alkene dar.^[8] Die Koordination einer C=C-Bindung an ein elektrophiles Pt-Zentrum aktiviert das Alken für einen nucleophilen Angriff an der äußeren Koordinationssphäre („Outer-Sphere-Angriff“) durch ein protisches Nucleophil NuH. Die neu gebildete Pt-Kohlenstoff-Bindung wird dann über Protonolyse gespalten (siehe unten), und der Katalysator wird regeneriert.

Schema 2 zeigt einen alternativen „Inner-Sphere-Mechanismus“, bei dem das Nucleophil, nach Deprotonierung des NuH, zuerst an Pt koordiniert und anschließend Ligandenaustausch mit dem Alken stattfindet. Der entscheidende Schritt ist die intramolekulare Insertion eines koordinierten Olefins in die Pt-Nu-Bindung. Die neu gebildete Pt-Kohlenstoff-Bindung wird dann durch Protonolyse gespalten.

Eine Variante des Inner-Sphere-Mechanismus umfasst die Beteiligung eines Pt^{II}-Pt⁰-Redoxpaars (Schema 3). In diesem Fall folgt der oxidativen Addition von NuH an Pt⁰ die Olefin-Insertion in die Pt-Nu-Bindung. Die gebildete Pt-C-Bindung wird dann durch eine reduktive C-H-Eliminierung anstelle einer Protonolyse gespalten. Dies ist der allgemein bevor-



Schema 2. Katalytische Addition von NuH an ein Alken durch Metallierung, Insertion und Protonolyse.



Schema 3. Katalytische Addition von NuH an ein Alken durch oxidative Addition, Insertion und reduktive Eliminierung.

zugte Mechanismus bei Katalysen mit elektronenreicheren Metallen wie Rhodium und Iridium und vor allem bei Übergangsmetallkatalysierten Olefinhydrierungen und -hydro-silylierungen (hier nicht behandelt).

Wie wir im Folgenden diskutieren, häufen sich die Hinweise, dass Platin-katalysierte Additionen von protischen C-H-, N-H- und O-H-Nucleophilen höchstwahrscheinlich über den in Schema 1 gezeigten Outer-Sphere-Mechanismus mit elektrophiler Aktivierung verlaufen.

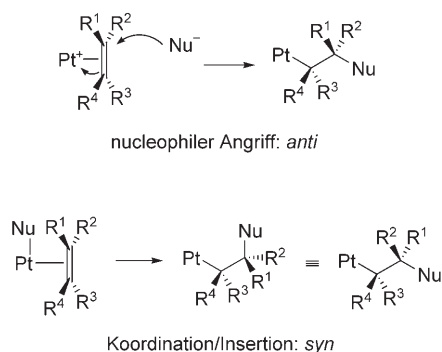
Wichtig ist, dass sich diese Mechanismen häufig durch stereochemische Untersuchungen unterscheiden lassen: Der Outer-Sphere-Mechanismus in Schema 1 führt zu einer *anti*-Addition an die C=C-Bindung, während die Inner-Sphere-Mechanismen, die über Koordination/Insertion verlaufen (Schema 2 und 3), zu *syn*-Addition führen (Schema 4). Im weiteren Verlauf dieses Aufsatzes werden wir zwischen



Anthony Chianese stammt aus Connecticut. Er erhielt 2001 seinen B.A. von der Drew University und promovierte 2005 an der Yale University bei Professor Robert Crabtree. Anschließend absolvierte er ein Postdoktorat bei Professor Michel Gagné an der University of North Carolina und bei Dr. Stephen Lee am U.S. Army Research Office. Er ist zurzeit Dozent für Chemie an der Colgate University.



Stephen Lee erhielt 1991 seinen B.S. vom Millsaps College in Jackson und promovierte 1996 an der Emory University bei Prof. Fred Menger. Ein Forschungsaufenthalt führte ihn an die Universität Louis Pasteur in Straßburg, wo er bei Prof. Guy Ourisson auf dem Gebiet des Ursprungs des Lebens forschte. Gegenwärtig leitet er die Abteilung für Organische Chemie am U.S. Army Research Office und ist zudem außerordentliches Mitglied der Fakultät für Chemie an der University of North Carolina in Chapel Hill.



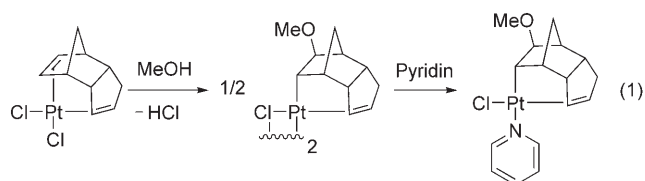
Schema 4. Vergleich des stereochemischen Verlaufs bei einem nucleophilen Outer-Sphere-Angriff (oben) und einem Inner-Sphere-Angriff mit Koordination/Insertion (unten).

Outer-Sphere-Mechanismen nach Schema 1 und Inner-Sphere-Mechanismen nach Schema 2 unterscheiden.

In diesem Abschnitt stellen wir Studien zum Mechanismus von Platin-katalysierten Alken-Aktivierungen vor. Zunächst werden theoretische und experimentelle Untersuchungen zu den Schritten der Pt-C-Bindungsbildung und zum nucleophilen Angriff an einem π -koordinierten Pt-Olefin-Komplex betrachtet, daran anschließend diskutieren wir Arbeiten zur Pt-C-Spaltung, die gewöhnlich durch Protonolyse verläuft.

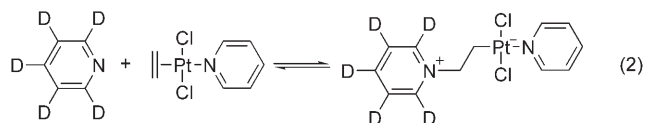
2.1. Nucleophiler Angriff an metallkoordinierte Alkene – Experimentelles

Hofmann und von Narbutt^[9] berichteten 1908 über die Reaktion von K_2PtCl_4 , Dicyclopentadien und Methanol, die unter Freisetzung von HCl zur Bildung von Addukten führte. Die Strukturen konnten damals nicht eindeutig identifiziert werden, die Autoren nahmen aber an, dass eine C-OMe-Bindung und keine Pt-OMe-Bindung gebildet wurde. Fast 50 Jahre später wiesen Chatt et al. nach,^[10] dass es sich bei den Produkten um chloridverbrückte Dimere handelt und die ursprüngliche Annahme, dass die Methoxygruppe nicht an Pt, sondern an das organische Dicyclopentadienfragment bindet, richtig war. Stille et al.^[11,12] bestimmten durch NMR-Spektroskopie die Struktur des monomeren Pyridinaddukts, das durch einen *exo*-Angriff des Methanols an der gespannteren der beiden Doppelbindungen unter Bildung eines intermediären β -Methoxy-Pt-Alkyls entsteht [Gl. (1)]. Diese Struk-

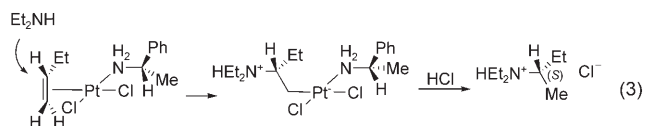


tur wurde später durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.^[13] Es wurde nachgewiesen, dass Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe chelatisierender Dienliganden auf ähnliche Weise mit Nucleophilen wie Acetat,^[14] β -Diketonen,^[15] Aminen^[14,16] und Phosphanen^[17] reagieren.

Es ist recht eindeutig belegt, dass Platinkomplexe chelatisierender Dienliganden eher eine Outer-Sphere-Addition von Nucleophilen statt eine Inner-Sphere-Koordination mit anschließender Insertion eingehen, allerdings kann dieser Befund nicht auf Systeme mit Monoalkenliganden übertragen werden. Da Komplexe mit chelatisierenden Dienen konformativ eingeschränkt sind, werden die Olefineinheiten daran gehindert, die für die Insertion in eine *cis*-Pt-X-Bindung nötige coplanare Position einzunehmen.^[18] Es wurden zahlreiche Beispiele für die Addition von Nucleophilen an Pt-Komplexe einzähliger Olefine beschrieben, doch die Stereochemie der Addition wurde häufig nicht untersucht. Orchin et al. wiesen nach, dass Pyridin reversibel an einen neutralen Pt-Ethylen-Komplex addiert und ein zwitterionisches σ -Alkyl liefert [Gl. (2)].^[19] In Untersuchungen mit *cis*-



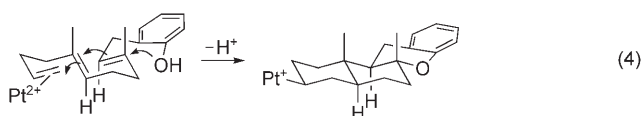
1,2-Dideuterioethylen wurde gefunden, dass die Reaktion stereospezifisch verläuft; bei der reversiblen Addition wurde keine *cis-trans*-Isomerisierung beobachtet.^[20] Ein ganz entscheidender Befund stammte von Panunzi et al.,^[21] die zeigten konnten, dass die Addition von Diethylamin an einen diastereomerenreinen Platinkomplex des prochiralen Olefins 1-Buten nach Protonolyse ausschließlich das (*S*)-*N,N'*-Diethyl-*sec*-butylamin (das Produkt der Markownikoff-Addition mit *anti*-Konfiguration) liefert [Gl. (3)].



Einen weiteren Beleg für die *anti*-Addition liefert die Pt-vermittelte Tricyclisierung eines 1,5,9-Trienylphenols, die zu einem tetracyclischen Pt-Alkyl mit transoid anellierten Ringen führt.^[22] Es wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, demzufolge der Angriff eines trisubstituierten Olefins an ein Pt-koordiniertes terminales Olefin eine Kation-Olefin-Kaskade auslöst, die vom Phenolsauerstoff abgefangen wird [Gl. (4)]. Es ist ungeklärt, ob die Reaktion vollständig kon-

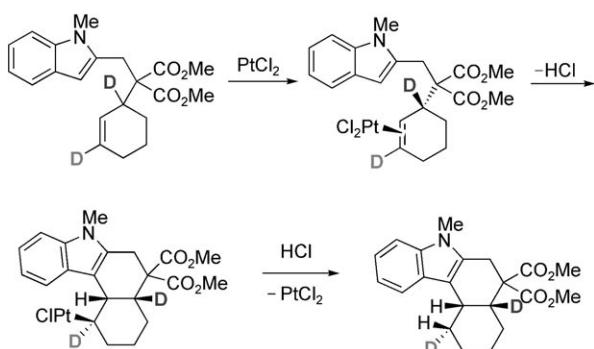


Michel Gagné wurde 1965 in Kanada geboren. Er erhielt seinen B.Sc. 1987 von der University of Alberta und promovierte 1991 bei Prof. Tobin J. Marks an der Northwestern University. Nach einem Postdoktorat bei Prof. Robert H. Grubbs und David A. Evans wurde er Professor an der University of North Carolina in Chapel Hill. Seine Forschungsinteressen gelten der Katalyse, vor allem an der Schnittstelle zwischen der organischen und anorganischen Chemie.



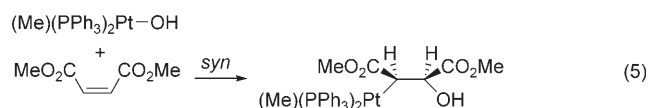
zertiert verläuft oder carbokationische Intermediate gebildet werden, in jedem Fall aber schließt das *trans*-anellierte Produkt aus, dass eine Kaskade von Einschubreaktionen beginnend mit einer *syn*- oder *anti*-Oxypalladierung eines trisubstituierten Olefins stattfindet.

Anhand eines katalytischen Systems wiesen Widenhoefer et al. nach,^[23] dass die intramolekulare Addition von Indolen an Alkene (siehe Abschnitt 3.7) durch einen nucleophilen Angriff des Indols an ein Pt-koordiniertes Alken ausgelöst wird und nicht etwa über die Aktivierung einer CH-Gruppe des Indols mit anschließender Olefin-Insertion verläuft. Die Cyclisierung eines deuteriummarkierten Substrats ergab das für eine *anti*-Carboplatinierung erwartete Stereoisomer, und die anschließende Protonolyse der Pt-C-Bindung verlief unter Konfigurationserhaltung (Schema 5). Interessant ist, dass verwandte Palladium-katalysierte oxidative Cyclisierungen (beschrieben von Stoltz et al.) über eine C-H-Aktivierung mit anschließender Insertion verlaufen.^[24]



Schema 5. Nucleophiler Outer-Sphere-Angriff von Indol an einem Pt-koordinierten Olefin (deuteriummarkiert) in einer katalytischen intramolekularen Hydroarylierung.

In einer stöchiometrischen Reaktion, die als Modell für die Palladium-katalysierte Hydratisierung von Maleinsäureestern diente, reagierte Dimethylmaleat mit *cis*-[Pt(OH)(Me)(PPh₃)₂] zum *erythro*- β -Hydroxyalkylplatin, dessen Struktur röntgenkristallographisch bestätigt wurde [Gl. (5)].^[25,26] Die Konfiguration des Produkts belegt eine



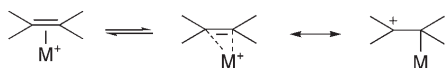
syn-Insertion des Alkens in die Pt-OH-Bindung. Schwächer elektrophile Olefine reagierten nicht auf diese Weise, sodass unklar ist, inwiefern man den Mechanismus auf andere Pt-katalysierte Additionen an Alkene übertragen kann.

Um Einblicke in den Mechanismus des Wacker-Prozesses zu gewinnen, wurden Studien zu nucleophilen Additionen an Ethylen unternommen.^[1,2] Im Wacker-Prozess überführt ein katalytisches PdCl₂/CuCl₂-System Ethylen in Acetaldehyd, wobei Wasser als Nucleophil und Sauerstoff als Oxidationsmittel dient. Zunächst schienen kinetische Untersuchungen^[27] zu belegen, dass die Reaktion über eine intramolekulare 1,2-migratorische Insertion eines koordinierten Olefins in eine Pd-OH-Bindung unter Bildung eines β -Hydroxyalkyls verläuft, das durch β -Eliminierung und Umlagerung zum Produkt führen würde. Diese Hypothese wurde später durch stereochemische Studien von Bäckvall et al.^[28,29] sowie Stille et al.^[30,31] anhand von stöchiometrischen Modellreaktionen widerlegt. Die Untersuchungen sprachen stattdessen für einen Outer-Sphere-Angriff von Wasser an einem Pd-koordinierten Olefin als Schlüsselschritt der Reaktion. Die Diskussion ist jedoch noch nicht gänzlich abgeschlossen, da kinetische und stereochemische Befunde darauf hinweisen, dass in den Modellsystemen (hohe Chlorid-Konzentration) ein anderer Mechanismus vorliegen könnte als beim Wacker-Prozess (niedrige Chlorid-Konzentration).^[32–35]

Palladium-katalysierte intramolekulare Additionen an nichtaktivierte Alkene wurden kürzlich in verschiedenen Zusammenhängen untersucht. In einigen Fällen wurden Beweise für eine *syn*-Addition,^[24,36–43] in anderen Fällen für eine *anti*-Addition erhalten.^[37,39,44,45] Auf eine ausführliche Diskussion müssen wir hier verzichten, es soll aber angemerkt sein, dass für Palladium-katalysierte Additionen von Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoff-Nucleophilen an C=C-Bindungen sowohl *syn*- als auch *anti*-Additionen möglich erscheinen und offenbar die katalytischen Bedingungen den Ausschlag geben, über welchen Mechanismus die Reaktion verläuft. Für Platinkatalysen kann man annehmen, dass der Outer-Sphere-Angriff aus kinetischen Gründen gegenüber der Koordination/Insertion begünstigt ist, weil Pt generell langsamere Ligandensubstitutionen eingeht als Pd.^[46] Obwohl die Befunde zeigen, dass Platin-katalysierte Reaktionen *nichtaktivierter* Alkene bevorzugt über eine *anti*-Addition durch nucleophilen Outer-Sphere-Angriff an ein koordiniertes Olefin verlaufen, ist es nicht unvernünftig anzunehmen, dass auch eine *syn*-Addition über Koordination/Insertion auftreten kann.

2.2. Nucleophiler Angriff an metallkoordinierte Alkene – Theorie

Am nucleophilen Angriff an ein π -komplexiertes Olefin muss das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) des Alkens beteiligt sein (dieses entspricht dem π^* -Orbital des freien Olefins). Eisenstein und Hoffmann wiesen darauf hin,^[47,48] dass zur π -Rückbindung befähigte Zentren, z. B. Pt^{II}, die Energie dieses LUMO anheben sollten, weil das unbesetzte π^* -Orbital nun mit einem gefüllten d-Orbital des Metalls passender Symmetrie wechselwirkt. Anhand von Extended-Hückel-Rechnungen wurde vorausgesagt, dass das metallgebundene Olefin tatsächlich in eine η^1 -Koordination übergehen muss und eine als β -carbokationisches Platinalkyl zu beschreibende Struktur bildet (Schema 6). Das LUMO ist nun am β -Kohlenstoff lokalisiert, und es wird vermutet, dass



Schema 6. Der Übergang eines metallkoordinierten Alkens von der η^2 - in die η^1 -Koordination („slippage“) erleichtert den nucleophilen Angriff am distalen Kohlenstoffatom.

auf diese Weise eine größere Überlappung mit dem HOMO des Nucleophils stattfindet. In anschließenden INDO-Studien (intermediate neglect of differential overlap) wiesen Baird et al. nach,^[49] dass ein olefinisches π^* -Orbital durch Koordination an ein kationisches Eisen-Fragment auch ohne Übergang in die η^1 -Koordination stabilisiert werden sollte, jedoch führt die Umlagerung des Olefinliganden zu einer weiteren Abnahme der Orbitalenergie.

Bei Pt-katalysierten Additionen an unsymmetrische Alkene addiert das Nucleophil normalerweise an den höher substituierten Kohlenstoff (Markownikoff-Regioselektivität, Abschnitt 3). Ursache sind höchstwahrscheinlich mehrere Faktoren, darunter die bevorzugte Bildung des sterisch weniger gehinderten Metallalkyls und der bevorzugte Aufbau der positiven Ladung am höher substituierten Kohlenstoffatom (siehe Schema 6). Zwar wird die Regioselektivität letztendlich durch die relativen Energien des Übergangszustands bestimmt, aber schon im Grundzustand liegt eine deutlich unsymmetrische Koordination vor. In dem in Abbildung 1 gezeigten Pinzetten-Komplex^[50] befindet sich die äußere CH_2 -Gruppe nach DFT-Rechnungen um 0.15 Å näher am Metallzentrum als die innere CHMe -Gruppe.

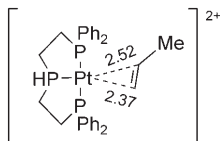
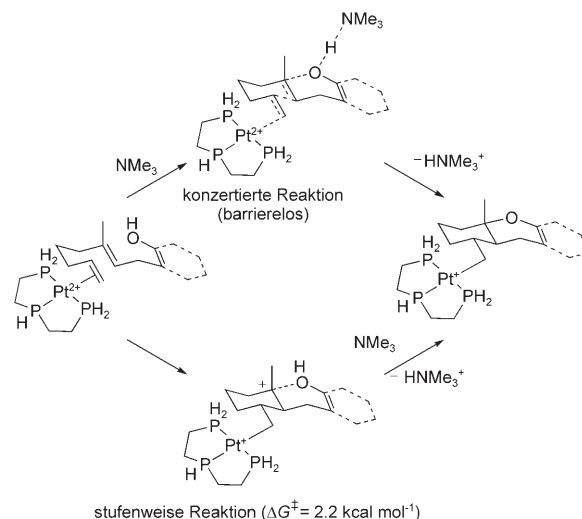


Abbildung 1. Unsymmetrische Koordination von Propen an ein dikationisches Platinzentrum (aus DFT-Rechnungen).

Kürzlich berichteten Senn et al.^[51] über eine DFT-Studie des vollständigen Katalysekreislaufs der Hydroaminierung von Ethylen mit Ammoniak, der durch Metallkomplexe der Gruppen 9 und 10 katalysiert wird. Für kationische Komplexe der Gruppe 10 wird angenommen, dass der Mechanismus einen nucleophilen Outer-Sphere-Angriff des freien Ammoniaks am komplexierten Ethylen einschließt. Berechnungen des Reaktionspfades belegen, dass das Olefin von der η^2 - in die η^1 -Koordination wechselt („slippage“) und sich das Ammoniak dadurch dem Olefin annähert. Für die neutralen Komplexe der Gruppe 9 konnte kein analoger Reaktionsweg gefunden werden. Ein ähnlicher Prozess wurde von Sakaki et al.^[52] nach Ab-initio-Rechnungen für den Angriff von Ammoniak an einem Pd-Ethylen-Komplex vorausgesagt. Die Autoren fanden, dass im Falle kationischer Komplexe die nucleophile Addition am koordinierten Ethylen gelingt, bei neutralen und anionischen Komplexen aber ungünstig ist. Generell wird erwartet, dass eine Erhöhung der positiven Ladung an einem Metallkomplex aufgrund induktiver Effekte die Reaktivität koordinierter Olefine für einen nucleophilen Angriff erhöht. Dieser Effekt wurde umfangreich dokumentiert und ist auch Gegenstand eines neueren Übersichtsartikels.^[3]

Die Platin-vermittelte Bicyclisierung von 1,6-Dienylphenolen [siehe Abschnitt 3.8, Gl. (37)] wurde kürzlich mithilfe von DFT-Rechnungen untersucht.^[50] Die Ergebnisse bestätigen den für diese Reaktionsklasse vorgeschlagenen Mechanismus,^[22] der mit einem Outer-Sphere-Angriff eines trisubstituierten Olefins an einem Pt-koordinierten terminalen Olefin beginnt und mit dem Abgang des Carbokations durch ein protisches Nucleophil endet. Bisher gibt es keine experimentellen Untersuchungen, ob diese Reaktion stufenweise (unter Bildung carbokationischer Intermediate) oder konzertiert verläuft (Schema 7). Es wurde ein schrittweiser Re-



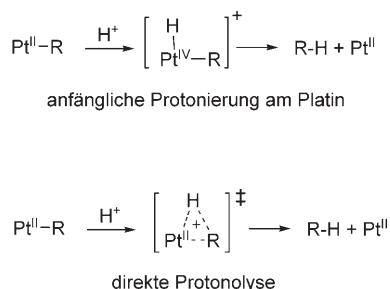
Schema 7. Konzertierter und stufenweiser Reaktionsmechanismus für die Platin-katalysierte Bicyclisierung eines 1,6-Dienylphenols.

aktionsweg unter Bildung eines donorstabilisierten Kations formuliert, wobei die freie Aktivierungsenergie bei Raumtemperatur nur $2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ausgehend von dem in Schema 7 gezeigten Pt-Alken-Komplex beträgt. Die Analyse der Reaktionskoordinate in Gegenwart einer in unmittelbarer Nähe befindlichen Aminbase ergab jedoch einen direkten, barrierelosen Reaktionsweg, was bedeutet, dass die Umwandlung in Gegenwart einer Base wahrscheinlich konzertiert verläuft. Bei beiden Reaktionswegen erfolgt eine *anti*-Addition sowohl an das Pt-koordinierte terminale Alken wie auch an das nucleophile innere Alken.

Bei der gezielten Entwicklung von Katalysatoren, deren Wirkung in der Aktivierung von Alkenen für einen nucleophilen Angriff besteht, ist einerseits zu berücksichtigen, dass eine Erhöhung der Elektrophilie des Metallkomplexes den Aktivierungsschritt begünstigt. Auf der anderen Seite erfordern viele potenzielle katalytische Prozesse, dass das neu gebildete Metallalkyl mit einem Elektrophil reagiert (z. B. H^+ bei einer Protonolyse), um die M-C-Bindung zu spalten und den Katalysator zu regenerieren. Bei diesem Schritt sinkt jedoch die Reaktivität mit erhöhter Elektrophilie des Katalysators. Daher ist es entscheidend, die richtige Balance bezüglich der Elektrophilie des Komplexes zu finden.

2.3. Protonolyse und andere Spaltungen von Pt-C-Bindungen

Die Protonolyse der Pt-C-Bindung und ihre Umkehrung, die C-H-Aktivierung durch einen Platinkomplex, wurden im Zusammenhang mit der katalytischen Alkanoxidation, z. B. mit dem Shilov-System, gründlich untersucht. Mechanistische Studien haben gezeigt, dass die Hinreaktion über zwei Reaktionswege verlaufen kann: 1) anfängliche Protonierung eines Pt^{II}-Alkyls zur Bildung eines Pt^{IV}-Alkylhydrids und anschließende reduktive C-H-Kupplung; 2) direkte Protonierung an der Pt-C-Bindung mit direkter Freisetzung des Alkans ohne Oxidation des Platinzentrums (Schema 8). Da

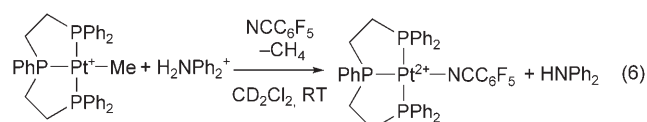


Schema 8. Oxidative und nichtoxidative Protonolyse der Pt-C-Bindung.

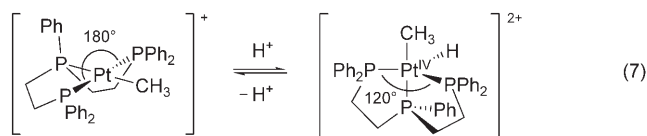
die Protonolyse der Pt-C-Bindung kürzlich umfassend in einem Übersichtsartikel beschrieben wurde,^[53] beschränken wir uns hier auf die wesentlichen Aspekte dieser Reaktion.

Die meisten der im Folgenden diskutierten Platin-katalysierten Alkenaktivierungen verlaufen sehr wahrscheinlich über die anfängliche Bildung eines Pt-Alkyls mit anschließender Protonolyse der M-C-Bindung (siehe z. B. Schema 1) und führen insgesamt zu einer Addition von Nu-H an die C=C-Bindung. Wie bei vielen katalytischen Kreisläufen können begünstigende Bedingungen für den einen Schritt ungünstig für einen anderen sein. Wie im vorigen Abschnitt erläutert wurde, begünstigt eine zunehmende Elektrophilie des Pt-Komplexes die Addition eines Nucleophils an das Olefin zur Bildung eines β-substituierten Metallalkyls, wogegen die Protonolyse der gebildeten M-C-Bindung mit steigender Elektrophilie ungünstiger wird. In vielen Fällen gelang es, die erforderliche Balance zu erzielen (wie nachstehend beschrieben), einige elektronenarme Metallalkyle widersetzen sich aber der Protonolyse, sodass kein vollständiger Katalysezyklus erreicht werden kann [siehe Gl. (37) in Abschnitt 3.8].

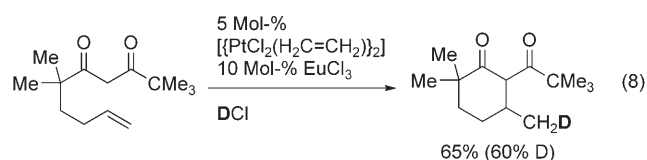
Eine vielversprechende Strategie, um einen assoziativen Prozess zu begünstigen, ohne die Elektronendichte am Metall bedeutend verändern zu müssen, ist der Einsatz eines Liganden, der die Bildung eines instabilen Intermediats aus geometrischen Gründen begünstigt. In Untersuchungen zur Protonolyse von kationischen Methylplatinkomplexen wurde gefunden, dass der Pinzettenligand Triphos die Protonolyse der Pt-C-Bindung (unter Bildung von Methan) in Gegenwart einer mittelstarken Diphenylammoniumsäure (pK_s = 0.8) fördert [Gl. (6)].^[54] Kombinationen von ein- und zweizähligen Liganden führten nicht zum Erfolg, es sei denn mit der sehr viel stärkeren Trifluormethansulfonsäure. Es wird an-



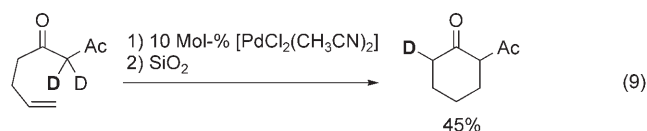
genommen, dass Triphos dem quadratisch-planaren Pt^{II}-Komplex eine Torsionsspannung auferlegt, die bei der Protonierung abgebaut wird und einen fünffach-kordinierten Pt^{IV}-Komplex liefert, der dann reduktiv Methan abspalzt [Gl. (7)]. Gewöhnliche ein- und zweizählige Liganden verursachen keine derartige Torsionsspannung, sodass die Protonierung am Metall weniger begünstigt wird.



Ein wichtiger Unterschied zwischen der Platin- und Palladium-katalysierten Aktivierung von Olefinen ist die stärkere Tendenz des Palladiums, β-Hydrid-Eliminierungen in intermediären Metallalkylen zu unterstützen, wie in den folgenden Abschnitten erläutert wird. Daraus folgt, dass viele Palladium-katalysierte Umwandlungen oxidierte Produkte liefern, während analoge Platin-katalysierte Reaktionen eher nichtoxidative Reaktionen wie M-C-Protonolysen eingehen. Besonders deutlich wird dieser Unterschied bei der intramolekularen Addition von β-Diketonen an nichtaktivierte Olefine (siehe Abschnitt 3.6). Ein PtCl₂/EuCl₃/HCl-System katalysiert die 6-*exo*-Cyclisierung von 4-Pentenyl-β-dicarbonylverbindungen über einen Outer-Sphere-Mechanismus; bei Verwendung von DCl wird das in Gleichung (8) gezeigte



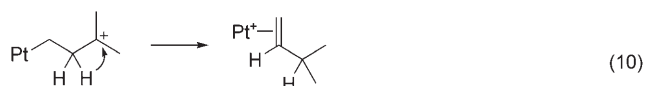
Produkt erhalten, das durch direkte Protonolyse der anfänglich gebildeten Pt-C-Bindung entsteht.^[55] Im Unterschied dazu liefert die PdCl₂-katalysierte Cyclisierung von 3-Butenyl-β-dicarbonylverbindungen das in Gleichung (9) gezeigte



Produkt.^[56] Zusammen mit anderen Deuteriummarkierungsexperimenten weist dieses Ergebnis darauf hin, dass das anfänglich gebildete Pd-Alkyl mehrere reversible β-Hydrid-

Eliminierungen und Reinsertionen zur Bildung eines Pd-Enolats durchläuft, aus dem schließlich durch Protonolyse das Produkt freigesetzt wird. In beiden Fällen führt letztlich eine Protonolyse zum Produkt, allerdings verlaufen β -Eliminierung und Reinsertion deutlich schneller als die Protonolyse des Pd-Alkyls im Pd-System.

Außer der Protonolyse gibt es zahlreiche weitere Möglichkeiten zur Spaltung der Pt-C-Bindung, die einen Zugang zu verschiedenartig funktionalisierten Produkten ermöglichen. Der katalytische Turnover durch β -Hydrid-Eliminierung gelingt, solange gebildetes „Pt-H“ effizient oxidiert werden kann (Abschnitt 3.3). Palladium-katalysierte Reaktionen sind in dieser Hinsicht sehr viel besser entwickelt, zum Teil dank der gut etablierten Verfahren zur Reoxidation von Pd^0 zu Pd^{II} mit molekularem Sauerstoff (sowie Benzochinon und CuCl_2).^[57] In Abwesenheit protischer Nucleophile wird der vollständige Turnover durch andere Prozesse erreicht, z. B. durch intermediäre Bildung von Carbokationen und deren Abfang durch Hydrid- oder Alkylverschiebungen [z. B. Gl. (10)] unter Freisetzung des Produkts und Regenerierung des Katalysators (Abschnitt 3.8).



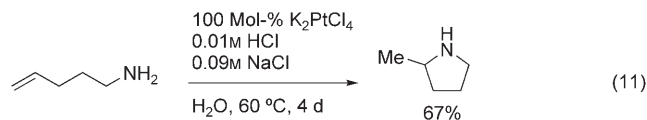
3. Katalyse

Die stöchiometrische Addition von Nucleophilen an metallkomplexierte Olefine wurde in den 60er und 70er Jahren ausführlich untersucht, und effiziente katalytische Prozesse mit Olefinaktivierung durch Übergangsmetalle sind seit den 50er Jahren bekannt. Die größten Fortschritte bei der Platin-katalysierten Alkenaktivierung wurden jedoch erst in den letzten zehn Jahren erzielt. Zu den bedeutendsten Entwicklungen zählen Katalysatorsysteme, die unter milden Bedingungen (gewöhnlich unter 100 °C) die Addition von Heteroatom(N,O,P)- und Kohlenstoff-Nucleophilen an aktivierte und nichtaktivierte Olefine katalysieren. In einigen Fällen reagieren Platinkomplexe komplementär zu den analogen Palladiumkatalysatoren.

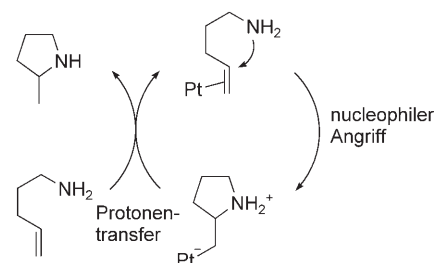
3.1. Stickstoff-Nucleophile: Platin-katalysierte Hydroaminierung von Alkenen

Die katalytische Hydroaminierung, die Addition einer N-H-Bindung an eine Mehrfachbindung, ist eine der am besten untersuchten Umsetzungen in der Organometallchemie.^[58,59] Effiziente und mechanistisch vielseitige Katalysatoren zur Hydroaminierung von Alkenen und Alkinen sind Brønsted-Säuren,^[60,61] basische Alkalimetallsalze,^[62] Komplexe früher Übergangsmetalle,^[63] Lanthanoidkomplexe^[64] und Komplexe später Übergangsmetalle.^[65,66] Obwohl über die Platin-katalysierte Hydroaminierung von Alkenen schon vor mehr als dreißig Jahren erstmals berichtet wurde, fanden die entscheidenden Fortschritte auf dem Gebiet erst in den letzten Jahren statt.

Venanzi, Zambonelli und Mitarbeiter berichteten 1975 über die K_2PtCl_4 -katalysierte intramolekulare Hydroaminierung von 4-Pentenylamin [Gl. (11)].^[67] Eine nachfolgende

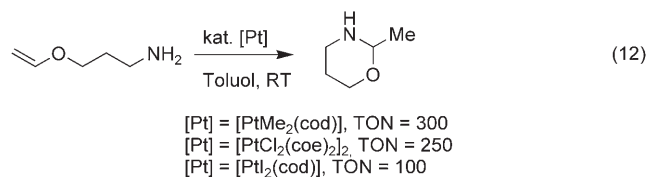


Arbeit zeigte,^[68] dass auch Sechsringe gebildet werden könnten. Ein vollständiger Turnover konnte zwar erzielt werden, wegen der langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten war jedoch kein praktikabler katalytischer Prozess möglich. Es wurde angenommen, dass die Reaktion über einen Outer-Sphere-Mechanismus mit einem nucleophilen Angriff des Amins am koordinierten Alken verläuft, wie zuvor in mehreren Studien mit stöchiometrischen Umsetzungen gezeigt worden war.^[11,12,21,69] Die Protonolyse der entstehenden Pt-C-Bindung führt zum cyclischen Aminprodukt und regeneriert den Katalysator (Schema 9).

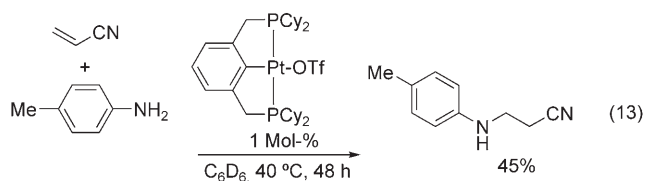


Schema 9. Vorgeschlagener Outer-Sphere-Mechanismus für die katalytische intramolekulare Hydroaminierung.

In weiteren Arbeiten wurden bedeutend aktivere Systeme für die katalytische Hydroaminierung entwickelt, die die Funktionalisierung von aktivierten und nichtaktivierten Olefinen ermöglichen. Zum Beispiel kann Aminopropylvinylether regioselektiv zum Halbaminalether cyclisiert werden [Gl. (12); cod = Cyclooctadien, coe = Cycloocten].^[70]

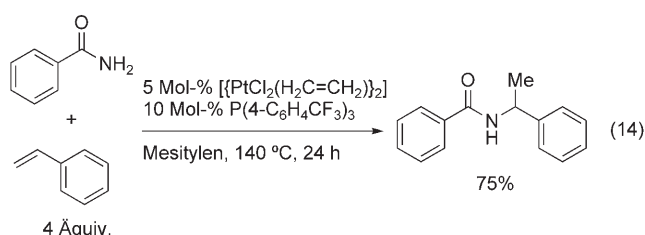


Mit $[\text{PtMe}_2(\text{cod})]$ wurde eine Umsatzzahl (TON) von bis zu 300 erzielt, allerdings sind Palladiumkatalysatoren noch ungefähr fünfmal aktiver. Die Hydroaminierung von Acrylnitril mit *p*-Toluidin wird mit mittlerer Effizienz (TON bis zu 45) durch PCP-Pinzettenkomplexe des Platins katalysiert [Gl. (13)].^[71] Die Autoren gehen nicht von einem nucleophilen Angriff des Amins am Pt-koordinierten Olefin aus, sondern von einem Inner-Sphere-Mechanismus mit intramolekularer Insertion der C-C-Bindung in eine Pt-Amido-Bin-



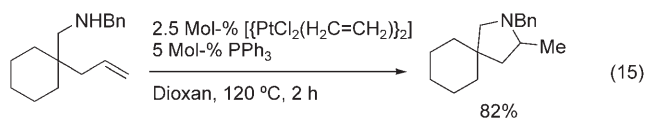
dung. Diese Schlussfolgerung wurde aus Studien der stöchiometrischen Reaktion von [(PCP)PtNH(*p*-Tol)] mit Acrylnitril zur Bildung des β-Amino-Pt-Alkyls abgeleitet; analoge Untersuchungen der Addition an Crotonitril könnten weiteren Aufschluss über den Mechanismus geben.

Vinylarene, deren Palladium-katalysierte Hydroaminierung ausführlich untersucht wurde,^[65,72,73] gehen auch intermolekulare Platin-katalysierte Hydroaminierungen mit Carboxamiden ein, allerdings erst bei hohen Temperaturen [Gl. (14)].^[74] Carbamat- und Sulfonamid-Nucleophile wurden

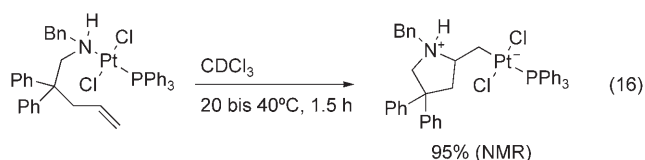


ebenfalls umgesetzt. Zur vollständigen Umsetzung war ein Überschuss an Styrol erforderlich (bei der angewendeten Temperatur wurde ein Δ*G*-Wert von nur −1.5 kcal mol^{−1} abgeschätzt).

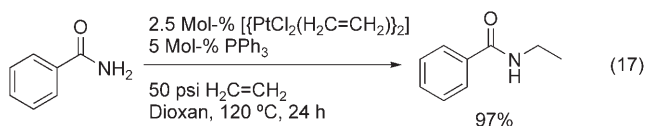
Kürzlich wurden mehrere Systeme für die Platin-katalysierte Hydroaminierung von terminalen aliphatischen Olefinen und Ethylen entwickelt. Bender und Widenhofer konnten zeigen, dass das Katalysatorsystem [(PtCl₂(H₂C=CH₂))₂]/PPh₃ eine intramolekulare Reaktion unter Bildung von fünf- bzw. sechsgliedrigen Heterocyclen katalysiert [Gl. (15); Bn = Benzyl].^[75] *gem*-Dialkyl- und *gem*-Diaryl-



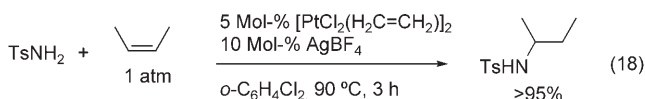
Substituenten begünstigten die Cyclisierung, waren aber nicht zwingend notwendig. Durch NMR-spektroskopische Untersuchung einer stöchiometrischen Reaktion konnte die Umwandlung eines Platin-Amin-Komplexes zum β-Aminoalkyl direkt verfolgt werden; dabei wurde gefunden, dass die C-C-Bindung in die Pt-N-Bindung inseriert [Gl. (16)]. Die Autoren plädieren für einen Outer-Sphere-Mechanismus, der die Verdrängung des Amins durch die Olefineinheit und den anschließenden intramolekularen nucleophilen Angriff einschließt, anstelle einer direkten Insertion, wie sie zuvor vorgeschlagen wurde [siehe Gl. (13)].^[71] Wang und Widenhofer haben gezeigt, dass das gleiche Platin/Phosphan-System die



intermolekulare Hydroaminierung von Ethylen und Propylen mit Amid- oder Carbamat-Nucleophilen katalysiert [Gl. (17)].^[76]



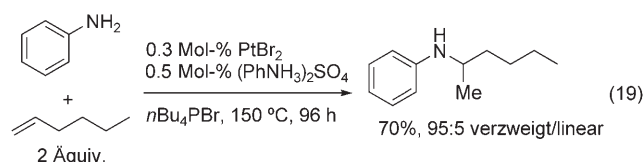
Tilley et al. haben kürzlich über eine Methode zur intermolekularen Platin-katalysierten Hydroaminierung berichtet, die bei 90 °C arbeitet und auf eine Reihe von nichtaktivierten Olefinen, einschließlich Propen, *cis*-2-Buten, Cyclopenten und Cyclohexen, angewendet werden kann [Gl. (18); Ts = Tosyl].^[77] Als Nucleophile können Sulfon-



amide, Carboxamide und schwach basische Aniline (p*K*_s der konjugierten Säure < 1) eingesetzt werden. Zur vollständigen Umwandlung ist nur ein Äquivalent des Olefins notwendig (oder 1 atm bei gasförmigen Olefinen). Die Vorstufe [(cod)Pt(OTf)₂] ist katalytisch weniger aktiv, konnte aber für mechanistische Studien zur Hydroaminierung von Norbornen mit 4-Butylbenzolsulfonamid genutzt werden. Der stationäre Zustand des Katalysators ist [(cod)Pt(Norbornen)₂]²⁺, und kinetische Studien belegten, dass die Reaktion bezüglich [Pt] und [Sulfonamid] erster Ordnung und bezüglich des Olefins nullter Ordnung ist. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde ein Outer-Sphere-Mechanismus vorgeschlagen, der einen geschwindigkeitsbestimmenden nucleophilen Angriff von Sulfonamid am Platin-kooordinierten Olefin, die anschließende schnelle Protonolyse der gebildeten Pt-C-Bindung und dann die Bindung eines neuen Olefinmoleküls zur Vervollständigung des katalytischen Kreislaufs umfasst. Ebenfalls mit den kinetischen Daten in Einklang wäre ein Mechanismus mit schnellem reversiblen nucleophilem Angriff und geschwindigkeitsbestimmendem Protonentransfer.

Der Einsatz von ionischen Lösungsmitteln für chemische Reaktionen hat in den letzten Jahren bedeutend zugenommen.^[78,79] Ionische Lösungsmittel zeichnen sich durch niedrige Flüchtigkeit aus, was umweltbezogene Vorteile mit sich bringen kann. Sie sind extrem polar und gewöhnlich aprotisch, was häufig zu bemerkenswerten Reaktionseffizienzen oder -selektivitäten führt. Brunet et al. haben ein System für die PtBr₂-katalysierte Addition von Anilinen an Alkene entwickelt, das im ionischen Lösungsmittel *n*Bu₄PBr besonders gut funktioniert.^[80] Rh-katalysierte Hydroaminierungen

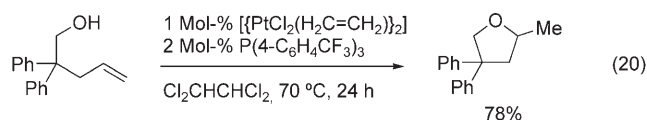
verliefen in $n\text{Bu}_4\text{PBr}$ ebenfalls effizienter als in konventionellen Lösungsmitteln. Besonders gut eignet sich das Platinsystem für die Hydroaminierung von Norbornen,^[80] Ethylen^[81] und 1-Hexen^[82] bei hohen Temperaturen. Die selektive Markownikoff-Hydroaminierung von 1-Hexen ist bemerkenswert [Gl. (19)], zumal häufig eine schnelle Pt-kataly-



sierte Olefinisomerisierung auftritt.^[77] Die genaue Ursache für die günstige Wirkung von $n\text{Bu}_4\text{PBr}$ als Lösungsmittel ist unbekannt, es scheint aber, dass die hohe Konzentration an Bromidionen im Reaktionsmedium entscheidend ist, da Reaktionen in $n\text{Bu}_4\text{PBr}$ weit weniger effektiv sind. Die Autoren nahmen an, dass koordiniertes Bromid die Basizität des Platinzentrums erhöht und dadurch die Protonolyse der M-C-Bindung nach der Addition von Amin an das Pt-komplexierte Olefin erleichtert. Ein anderer Vorschlag ist, dass die Katalysatorvergiftung durch das Amin durch Koordination der Bromidionen verringert wird.

3.2. Sauerstoff-Nucleophile: Platin-katalysierte Hydroalkoxylierung von Alkenen

Ein vereinzelt Beispiel einer Platin-katalysierten Hydroalkoxylierung haben Widenhoefer et al. beschrieben, die zeigen konnten, dass $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2)_2]/\text{P}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_3$ (1:2) unter milden Bedingungen ein effektives Katalysatorsystem für die Cyclisierung von γ - und δ -Hydroxyolefinen ist [Gl. (20)].^[83] Das Katalysatorsystem bewirkt die selektive

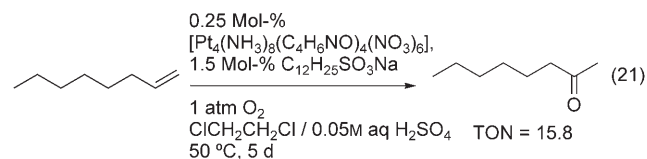


Addition von Sauerstoff an das höher substituierte Kohlenstoffatom, und es können Fünf- oder Sechsringe gebildet werden. In der Selektivität der Hydroalkoxylierung (Oxyplatinierung und anschließende Pt-C-Protonolyse) unterscheidet sich das Platinsystem deutlich von Palladiumsystemen, die durch einen Wacker-Mechanismus aus Oxypalladierung und β -Hydrid-Eliminierung bevorzugt oxidierte Produkte liefern.^[84–86]

3.3. Sauerstoff-Nucleophile: Platin-katalysierte Wacker-Oxidation von Alkenen

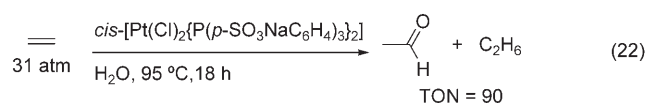
Die Wacker-Oxidation von Alkenen zu Ketonen und Aldehyden wird in erster Linie mit Palladiumkatalysatoren

ausgeführt,^[87] Platinkatalysatoren sind aber ebenfalls geeignet, wenngleich deutlich geringere Effizienzen resultieren. Matsumoto et al.^[88,89] berichteten, dass vierkernige Platinblau-Komplexe und zweikernige Pt^{III} -Komplexe die Oxidation von terminalen Olefinen zu Ketonen unter Verwendung von O_2 als einzigem Oxidationsmittel katalysieren [Gl. (21)].



Im Allgemeinen wurden Umsatzzahlen von 10 bis 20 beobachtet. Cyclische Olefine wurden hauptsächlich zu Epoxiden oxidiert. Der Sauerstoff in den Reaktionsprodukten stammt ausschließlich vom Wasser, und bei Verwendung von D_2O wurde kein Deuterium eingeführt. Diese Beobachtungen führten zu der Annahme, dass der Mechanismus der Olefinoxidation dem allgemein akzeptierten Mechanismus der Palladium-katalysierten Wacker-Oxidationen ähnelt. Dieser besteht aus dem Angriff von H_2O an einem Pt-koordinierten Alken mit anschließender Freisetzung des Ketons zur Bildung eines Platinhydrids, das zur Regenerierung des Katalysators durch O_2 oxidiert wird.

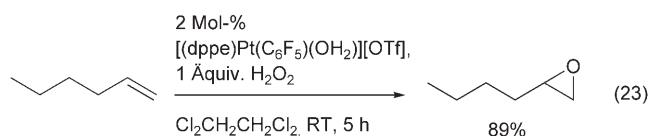
Helfer und Atwood^[90] berichteten kürzlich, dass wasserlösliche Platin-Phosphan-Komplexe die wässrige Oxidation von Ethylen zu Acetaldehyd unter einer sauerstofffreien Atmosphäre katalysieren [Gl. (22)]. Das notwendige Oxi-



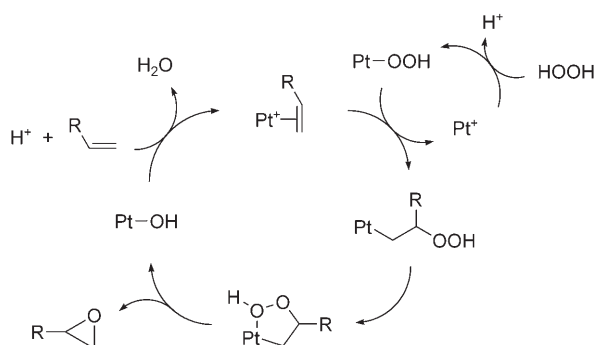
tionsäquivalent wird vom Ethylen geliefert, das als ein Wasserstoffakzeptor fungiert und Ethan bildet. Mechanistische Studien mit C_2D_4 oder D_2O belegen, dass der Mechanismus der Acetaldehydbildung dem der Pd-katalysierten Wacker-Oxidation entspricht. Bei Raumtemperatur wurde eine stöchiometrische Reaktion beobachtet, die zu einem Äquivalent Acetaldehyd und einem Äquivalent eines Platin-Ethyl-Komplexes führt, der durch Insertion von Ethylen in die Pt-H-Bindung entsteht. Die Protonolyse dieses Intermediats vervollständigt den katalytischen Kreislauf.

3.4. Sauerstoff-Nucleophile: Platin-katalysierte Epoxidierung von Alkenen

Strukul et al. konnten zeigen, dass kationische Pt-OH_2 -Komplexe die hochselektive Epoxidierung von terminalen Olefinen unter Verwendung von H_2O_2 als Oxidationsmittel katalysieren [Gl. (23); dppe = 2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan].^[91–93] Eine kinetische Analyse belegte, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zweiter Ordnung bezüglich $[\text{Pt}]$ ist, was auf eine zweifache Aktivierung – des Olefins und des



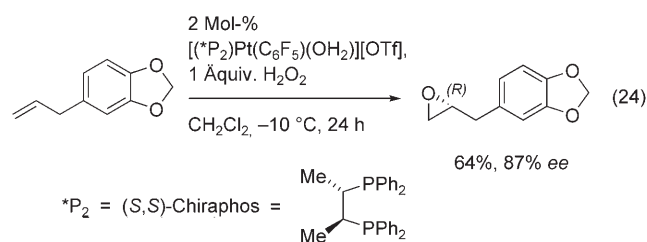
Nucleophils (HOO^-) – durch unterschiedliche Platinzentren zurückgeführt wurde.^[94] Aufgrund der beobachteten katalytischen Intermediate wurde der in Schema 10 dargestellte



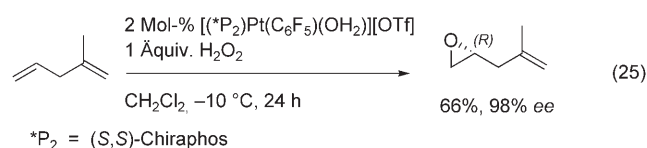
Schema 10. Vorgeschlagener Mechanismus für die Platin-katalysierte Epoxidierung von terminalen Olefinen.

Mechanismus vorgeschlagen. Der entscheidende Schritt ist die bimolekulare Reaktion einer Pt-OOH -Spezies, die durch Reaktion von H_2O_2 mit Pt^+ gebildet wird, mit einer kationischen Pt-Olefin -Spezies zu einem β -Peroxyalkylplatin, das durch Koordination des Sauerstoffatoms einen fünffach koordinierten Platinacyclus bildet, der schließlich zerfällt und das Epoxid und Pt-OH liefert. Durch Ligandensubstitution wird der ursprüngliche Pt-Olefin -Komplex zurückerhalten.

Über eine enantioselektive Variante dieser Umsetzung wurde kürzlich berichtet.^[95] Eine Reihe von terminalen Olefinen wurde in Gegenwart des Liganden (*S,S*)-Chiraphos mit Enantiomerenüberschüssen von 58 bis 98% epoxidiert [Gl. (24)]. Diese Methode ist sehr vielversprechend, da der



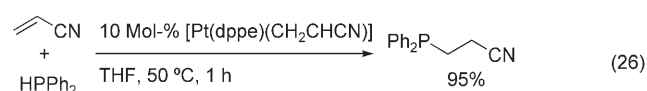
Katalysator für die Epoxidierung terminaler Olefine selektiv ist; 1,2- oder 1,1-disubstituierte Alkene werden unter den gegebenen Bedingungen nicht umgesetzt [Gl. (25)]. Die Er-



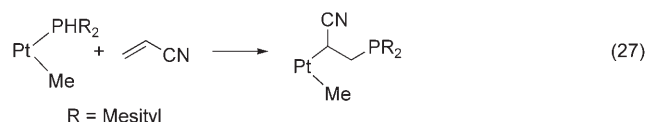
gebnisse verdeutlichen das Potenzial von Platin(II) zur selektiven Aktivierung von sterisch wenig gehinderten Alkenen, zumal elektrophile Epoxidierungskatalysatoren gewöhnlich höher substituierte, elektronenreiche Olefine bevorzugen.^[96]

3.5. Phosphor-Nucleophile: Platin-katalysierte Hydrophosphanierung von aktivierten Alkenen

Glueck et al. haben Platin(0)-Komplexe beschrieben, die die Addition von primären und sekundären Phosphanen an aktivierte Olefine wie Acrylnitril und *tert*-Butylacrylat katalysieren [Gl. (26)].^[97,98] Die Phosphane addieren oxidativ an

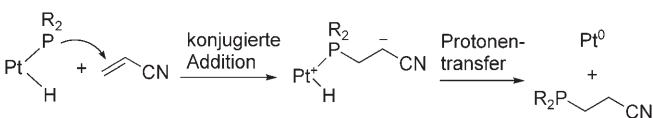


den Pt^0 -Präkatalysator unter Bildung von Pt^{II} -Phosphido-hydriden, die dann bei Behandlung mit Acrylnitril das organische hydrophosphanierte Produkt und den ursprünglichen Pt^0 -Komplex freisetzen. Pt^{II} -Phosphido-Modellkomplexe (ohne Hydridliganden) lieferten Produkte einer formalen Insertion von Acrylnitril in die Pt-P -Bindung [Gl. (27)]. Ur-



sprünglich wurde ein Mechanismus ähnlich dem in Schema 3 vorgeschlagen, demzufolge der anfänglichen oxidativen Addition von P-H an Pt^0 eine regioselektive Alkeninsertion in die Pt-P -Bindung folgt und dann eine reduktive CH -Eliminierung das Produkt freisetzt und damit den katalytischen Kreislauf vervollständigt.

Neben dem 1:1-Hydrophosphanierungsprodukt werden je nach Lösungsmittelpolarität unterschiedliche Mengen an Oligomeren gebildet. Entsprechend dem oben vorgestellten Mechanismus müssten die Oligomere durch Insertion von zusätzlichen Alkenmolekülen vor der reduktiven CH -Eliminierung entstehen. Kürzlich wurde beobachtet, dass die Zugabe von *tert*-Butylalkohol oder Wasser die Oligomerbildung unterdrückt.^[99] Diese Beobachtung führte zum Vorschlag eines alternativen Michael-Mechanismus, demzufolge die nucleophile Platinphosphido-Spezies an das Alken addiert und ein zwitterionisches Intermediat liefert, das das Produkt durch Protonentransfer von Platin zum β -Kohlenstoff freisetzen kann (Schema 11). Nach diesem Mechanismus

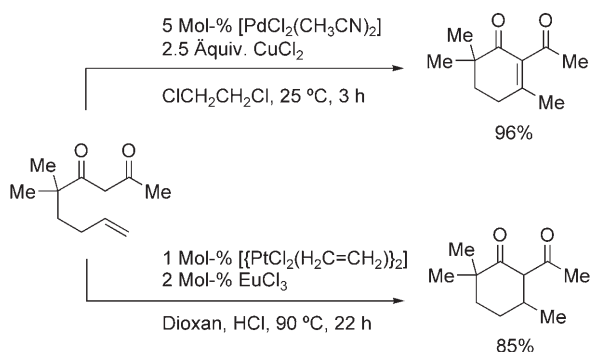


Schema 11. Michael-Mechanismus für die Bildung einer P-C -Bindung.

würde ein Alkohol als Säurekatalysator für den Protonentransfer mit reduktiver Eliminierung wirken. Neuere Experimente, bei denen unter anderem das postulierte zwitterionische Intermediat mit Benzaldehyd abgefangen wurde, haben weitere Hinweise für diesen Mechanismus geliefert.^[100] In dieser Umsetzung aktiviert das Platin nicht das Alken – wie es bei den meisten in diesem Aufsatz besprochenen Reaktionen der Fall wäre –, sondern das Nucleophil (durch oxidative Addition). Dies ist in Einklang mit dem erwarteten Verhalten eines elektronenreichen Pt⁰-Präkatalysators.

3.6. Kohlenstoff-Nucleophile: Platin-katalysierte Hydroalkylierung von Alkenen

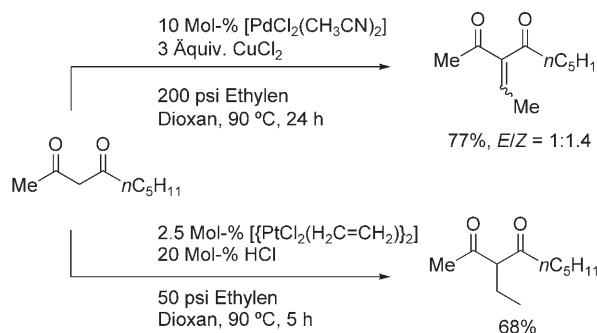
Widenhoefer et al. haben Palladium-katalysierte intramolekulare Additionen von stabilisierten Kohlenstoff-Nucleophilen, darunter β -Diketonen, β -Ketoestern und einfachen Dialkylketonen, an nichtaktivierte Alkene entwickelt und ausführlich untersucht.^[56,101–104] Während $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ in der 6-*endo*-Cyclisierung hochwirksam war, führten Versuche zur 6-*exo*-Cyclisierung zu oxidierten olefinischen Produkten.^[103] Dieses Ergebnis kommt vermutlich dadurch zustande, dass die β -Eliminierung und die anschließende Freisetzung des Produkts schneller verlaufen als die Protonolyse der Pd-C-Bindung (Abschnitt 2.3). Der Austausch von Palladium gegen Platin (und Zugabe von HCl und EuCl_3) führte hingegen zu einer wirkungsvollen Hydroalkylierung/Cyclisierung von 4-Pentenyl- β -dicarboxylen (Schema 12).^[55] Es wird



Schema 12. Katalytische Cyclisierung einer 4-Pentenyl- β -dicarbonyl-Verbindung: Palladium begünstigt die Oxidation (oben), Platin die Hydroalkylierung (unten).

angenommen, dass HCl die Protonolyse der Pt-C-Bindung fördert und EuCl_3 das Enol-Tautomer des Substrats stabilisiert, wodurch der nucleophile Angriff am Pt-koordinierten Olefin erleichtert wird. Bei einer ähnlichen Palladiumkatalyse hatten zuvor bereits Yang et al. den günstigen Einfluss einer Lanthanoid-Lewis-Säure beobachtet.^[105] Markierungsexperimente belegten, dass Carbopalladierungen mit den Palladiumsystemen ausschließlich über einen *anti*-Mechanismus ablaufen (siehe Schema 4, Abschnitt 2), was mit einem Outer-Sphere-Angriff des Nucleophils an einem koordinierten Alken in Einklang ist.

Ähnliche komplementäre Eigenschaften von Pd- und Pt-Katalysatoren wurden für die intermolekulare Addition von β -Diketonen und β -Ketoestern an Ethylen und Propylen beobachtet.^[106] Auch in diesem Fall schienen Pd-Systeme durch β -Eliminierung bevorzugt oxidierte Produkte zu liefern, und diese wurden in Gegenwart von CuCl_2 auch ausschließlich erhalten. Dagegen ergab ein Platin/HCl-System ausschließlich Hydroalkylierungsprodukte (Schema 13). Zwar kennt

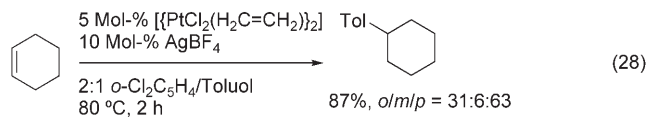


Schema 13. Addition eines β -Diketons an Ethylen: Palladium begünstigt die Oxidation (oben), Platin die Hydroalkylierung (unten).

man auch einige Palladium-katalysierte Systeme, bei denen die M-C-Protonolyse gegenüber der β -Eliminierung bevorzugt ist, es scheint aber, dass sich Platinalkyl-Intermediate einer β -Eliminierung besonders stark widersetzen, was zur gezielten Entwicklung von Katalysatorsystemen genutzt werden könnte, die mit der Protonolyse der M-C-Bindung abschließen.

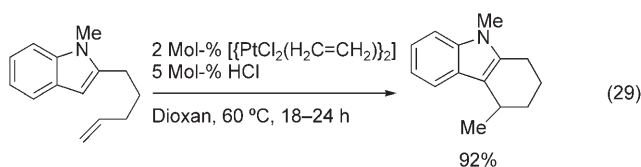
3.7. Kohlenstoff-Nucleophile: Platin-katalysierte Hydroarylierung von Alkenen

Die metallkatalysierte Hydroarylierung von Olefinen ist eine nützliche Methode zum Aufbau von substituierten Aromaten.^[107–109] Kürzlich haben Tilley et al. gezeigt, dass sehr elektrophile Platinkomplexe die Hydroarylierung von nichtaktivierten Olefinen (2-Buten, Propylen, Cyclopenten, Cyclohexen) mit einfachen Arenen (Benzol, Toluol) katalysieren [Gl. (28)].^[110] Die Markownikoff-Selektivität der Ad-

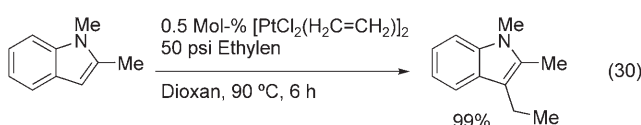


dition an Propylen und die *ortho,para*-Selektivität der Hydroarylierung mit Toluol deuten auf einen Friedel-Crafts-Mechanismus hin, der die elektrophile Aktivierung des Olefins bei Koordination zum Platin und den nucleophilen Outer-Sphere-Angriff durch das Aren einschließt.

Widenhoefer et al. haben über eine Methode zur Platin-katalysierten Hydroarylierung/Cyclisierung von Alkenylindolen zur Bildung von Tetrahydrocarbazolen berichtet [Gl. (29)].^[23] Es können die Produkte einer 6-*exo*- oder 6-



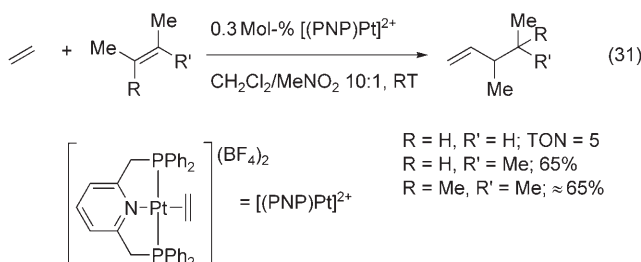
endo-Cyclisierung erhalten werden, und Markierungsexperimente mit Deuterium zeigten, dass eine Carboplatinierung der Doppelbindung *anti*-selektiv erfolgt, was mit einem Outer-Sphere-Angriff des Indols an einem Pt-koordinierten Olefin und der anschließenden Pt-C-Protonolyse in Einklang ist (Schema 5, Abschnitt 2.1). Kürzlich wurde über eine asymmetrische Variante dieser Reaktion berichtet, mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 90%.^[111] Auch die intermolekulare Addition von Indolen an Ethylen, Propylen, 1-Buten und Vinylarene wurde beschrieben [Gl. (30)].^[112]



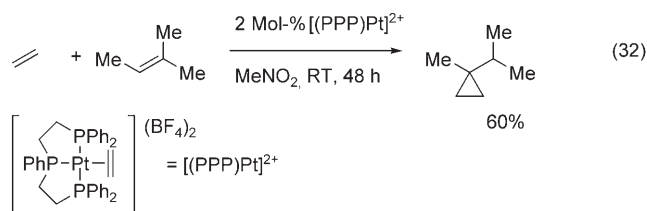
Eine analoge Palladium-katalysierte Reaktion wurde noch nicht beschrieben, man kennt aber Palladium-katalysierte oxidative Cyclisierungen von Alkenylindolen, die entweder durch β -Eliminierung^[24,113] oder durch Methoxycarbonylierung^[114] abgeschlossen werden. Interessanterweise belegen stereochemische Studien an einem Palladiumsystem einen Mechanismus bestehend aus einer CH-Aktivierung des Indols, *syn*-Insertion des Olefins und β -Hydrid-Eliminierung^[24] – ganz im Gegenteil also zum Mechanismus der Olefinaktivierung beim Platinsystem.

3.8. Kohlenstoff-Nucleophile: Platin-katalysierte Hydrovinylisierung und Diencycloisomerisierung

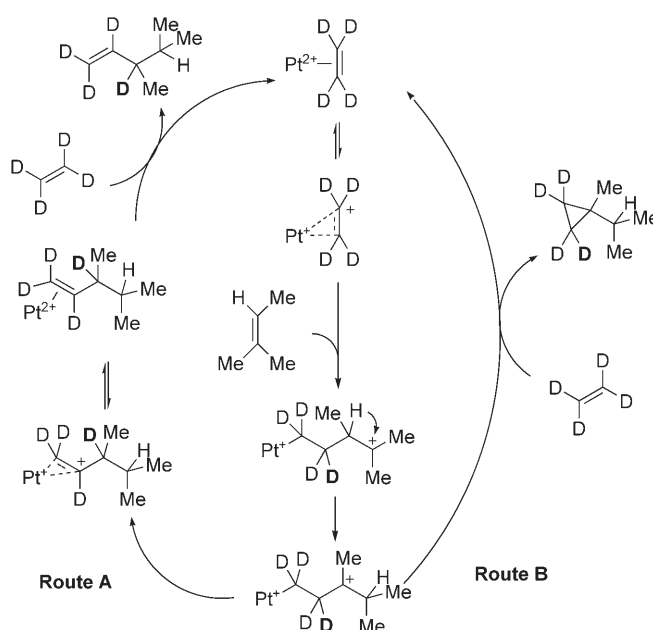
Panunzi et al. berichteten 1976, dass der dikationische Komplex $[\text{Pt}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$ die Dimerisierung von verzweigten Olefinen katalysiert (obgleich nur wenige Details angegeben wurden).^[115] Vitagliano et al. fanden kürzlich, dass ein dikationischer Pinzettenkomplex des Platins die selektive Codimerisierung von Ethylen mit internen Olefinen katalysiert und mit *cis*-2-Buten oder 2-Methyl-2-buten eine Hydrovinylisierung sowie mit Tetramethylethylen eine Carbovinylisierung eingeht [Gl. (31)].^[116]



Durch einen einfachen Wechsel des Liganden können stattdessen Cyclopropane durch Platin-katalysierte intermolekulare Olefindimerisierung gebildet werden [Gl. (32)].^[117]



In beiden Fällen wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der mit dem Angriff eines elektronenreichen tri- oder tetrasubstituierten Olefins an einem Pt-koordinierten Ethylenmolekül beginnt (Schema 14). Dadurch wird ein δ -carbokationi-

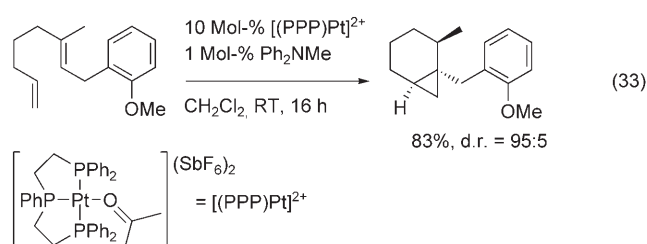


Schema 14. Mechanismen der Hydrovinylisierung und Cyclopropanierung bei der Pt-katalysierten Alkendidimerisierung.

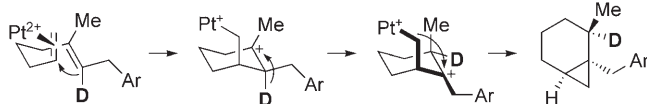
sches Platinalkyl gebildet, das durch eine 1,2-Hydrid-Verschiebung zu einem γ -Carbokation umlagert. An dieser Stelle trennen sich die Reaktionswege je nach Art des Liganden am Pt: Im Fall des PNP-Pinzeltenliganden führt eine anschließende 1,2-Hydrid-Verschiebung zum Hydrovinylierungsprodukt in Form eines Pt-Olefin-Komplexes (Route A), der NMR-spektroskopisch bestätigt wurde. Die Substitution des Produkts durch Ethylen vervollständigt den katalytischen Kreislauf. Bei Verwendung des PPP-Liganden Triphos wird hingegen das γ -kationische Pt-Alkyl-Intermediat durch die Pt-C-Bindung abgefangen, und das beobachtete Cyclopropanprodukt wird freigesetzt (Route B). Experimente mit deuteriertem Ethylen bestätigen beide Mechanismen. Bemerkenswerterweise unterscheidet sich der Hydrovinylierungsmechanismus stark von den bei Reaktionen elektronreicherer Metallkomplexe auftretenden Mechanis-

men.^[118] Die Autoren vermuten, dass die Selektivität mit den unterschiedlichen *trans*-Einflüssen des zentralen Donoratoms der Liganden zusammenhängen könnte; die Hydridverschiebung zur Bildung eines Olefinkomplexes (Route A) könnte dann bevorzugt sein, wenn der entstehende Pt-Olefin-Komplex stabiler ist, wie es bei einem Stickstoffdonor mit schwachem *trans*-Einfluss der Fall sein sollte. Umgekehrt sollte man erwarten, dass ein *trans*-Donoratom mit stärkerem *trans*-Einfluss (Phosphor) die Basizität der Pt-C-Bindung erhöht und damit die Abfangreaktion des γ -Kations durch Cyclopropanierung begünstigt (Route B).

Gagné et al. haben kürzlich über die intramolekulare Aktivierung eines terminalen Olefins für den Angriff durch eine trisubstituierte olefinische Gruppe berichtet.^[119] In Gegenwart eines dikationischen Platinkomplexes durchliefen 1,6-Diene eine Cycloisomerisierung und bildeten [4.1.0]-bicyclische Produkte [Gl. (33)]. Der vorgeschlagene Mecha-



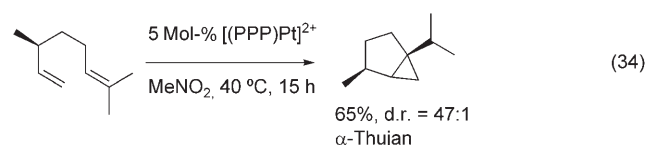
nismus (Schema 15) wurde durch Markierungsexperimente mit Deuterium bestätigt. Die anfängliche Koordination des



Schema 15. Vorgeschlagener Mechanismus für die Dien-Cycloisomerisierung mit abschließender Cyclopropanierung.

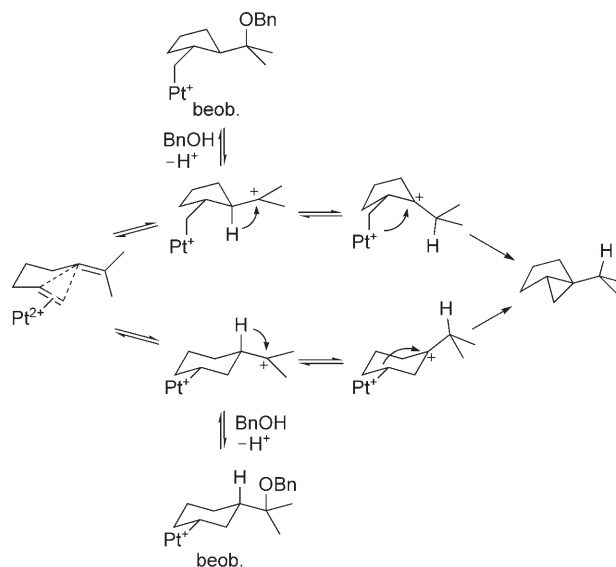
terminalen Alkens an Pt begünstigt den nucleophilen Angriff des trisubstituierten Alkens und liefert ein δ -carbokationisches Pt-Alkyl; eine anschließende 1,2-Hydrid-Verschiebung sowie die Abfangreaktion des γ -Kations mit der Pt-C-Bindung führen zum Cyclopropanprodukt.

Mit anderen Substituenten am Olefin gelang die Bildung von [3.1.0]-bicyclischen Produkten. Es wurden ausschließlich Produkte beobachtet, die aus der Kationenbildung am tertiären Kohlenstoffatom resultieren, z. B. bei der Umwandlung von β -Citronellen zu α -Thujan in Gleichung (34).^[120] Die



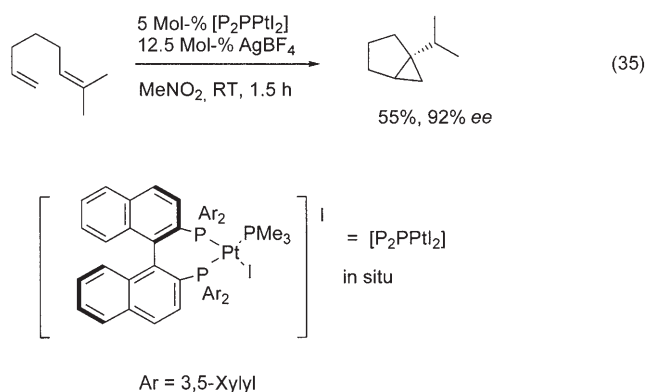
Abfangreaktion des Komplexkations mit Benzylalkohol als Nucleophil führt zur reversiblen Bildung des δ -Benzyloxy-

alkylplatins, was den vorgeschlagenen Mechanismus stützt (Schema 16). Da sowohl eine 5-*exo*- als auch eine 6-*endo*-Cyclisierung zu den [3.1.0]-Produkten führen kann, ist der genaue Mechanismus der Produktbildung noch nicht geklärt. Wie Vitagliano et al. darlegten,^[116] verhindern Pinzettenliganden, dass Pt-Alkyl-Intermediate eine β -Hydrid-Eliminierung eingehen, die zu Nebenprodukten führen könnte.

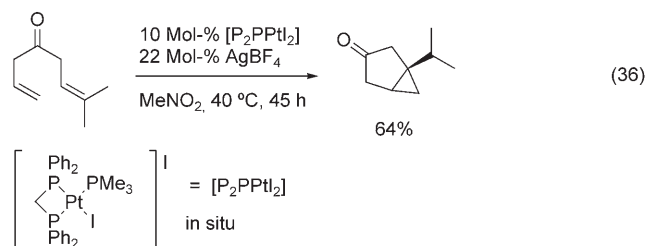


Schema 16. Zwei mögliche Reaktionswege für die Cycloisomerisierung/Cyclopropanierung von 1,6-Dienen. Die Abfangreaktion mit Benzylalkohol belegt, dass sowohl 6-*endo*- als auch 5-*exo*-Cyclisierung stattfindet (beide reversibel); es ist ungeklärt, ob ein Reaktionsweg dominiert oder beide zum Produkt führen.

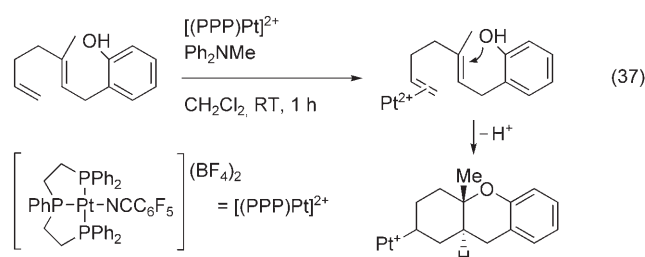
Da die Modulierung von Pinzettenliganden präparativ aufwendig und schwierig ist, gingen Versuche stattdessen in die Richtung, leicht zugängliche zweizählige und einzählige Liganden zur Koordination an Platinzentren zu kombinieren. Tatsächlich wurde mit enantiomerenreinem Binap (2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl) und Trimethylphosphan als Liganden ein hoehenantioselektives, in situ gebildetes Katalysatorsystem erhalten [Gl. (35)].^[121] Ein aus [(binap)PtI₂] und AgBF₄ erhaltenes Katalysatorsystem war in dieser Reaktion ebenfalls aktiv, interessant ist aber, dass ohne



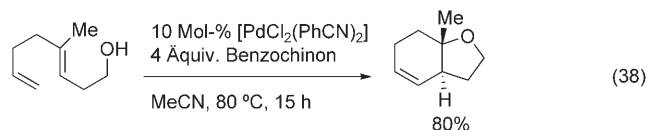
den PMe_3 -Liganden eine umgekehrte Produktkonfiguration erhalten wird. Das Blockieren von drei Koordinationsstellen am Pt war keine generelle Bedingung für den Erfolg der Cycloisomerisierungen, allerdings waren Katalysatoren mit nur einem zweizähligen Liganden weniger selektiv als solche, die durch Kombination von zweizähligen und einzähligen Liganden gebildet wurden. Ein achiraler Platinkatalysator, der aus dppm (Bis(diphenylphosphanyl)methan) und Trimethylphosphan gebildet wurde, war in dieser Umsetzung außergewöhnlich aktiv und ermöglichte auch die Cycloisomerisierung anspruchsvoller Substrate, die Lewis-basische Gruppen enthielten [Gl. (36)].^[121]



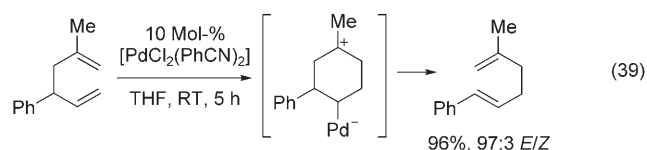
Weitere Hinweise auf das intermediäre Auftreten von Carbokationen folgen aus der stöchiometrischen metallvermittelten Cyclisierung von Dienen mit einem intramolekularen protischen Nucleophil, das so positioniert ist, dass es das Carbokation abfangen kann [Gl. (37)].^[22] Dikationische Pt-



Pinzetten-Komplexe (wie auch Pd-Pinzetten-Komplexe; nicht gezeigt) begünstigen die Bicyclisierung von Dienylphenolen und führen zu kationischen Metallalkylen. Ein katalytischer Turnover wurde nicht beobachtet, da der dreizählige Ligand die β -Hydrid-Eliminierung verhindert und die Komplexe zu schwach basisch sind, um das Produkt durch Pt-C-Protonolyse freizusetzen. Es ist aber bekannt, dass $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ eine mechanistisch analoge oxidative Katalyse bewirkt; in diesem Fall schließt sich an die Bicyclisierung eine β -Hydrid-Eliminierung sowie die Reoxidation des Palladiums durch Benzochinon an [Gl. (38)].^[122] Die Konfiguration der Polycyclisierungsprodukte spricht für eine *anti*-Addition an die Alkeneinheiten anstelle einer Koordination

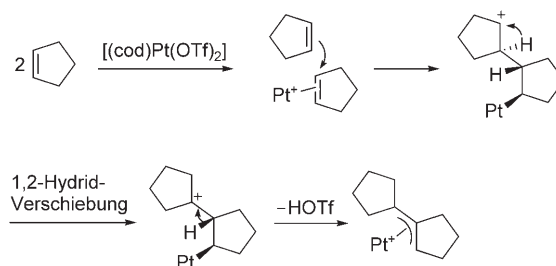


und *syn*-Insertion [siehe Gl. (4), Abschnitt 2.1]. Ähnliche carbokationische Intermediate wie die hier beschriebenen wurden vorher schon von Overman et al. in der Palladium-katalysierten Cope-Umlagerung von 1,5-Dienen postuliert [Gl. (39)].^[123] Die Produktkonfigurationen sind mit einer



Sesselkonformation des cyclischen carbokationischen Intermediats im Einklang,^[124] und eine Studie zu Substituenteneffekten belegte das intermediäre Auftreten eines Carbokations.^[125]

Szuromi und Sharp beschrieben kürzlich die stöchiometrische Dimerisierung von Alkenen in Gegenwart von $[(\text{cod})\text{Pt}(\text{OTf})_2]$, die nach Eliminierung von Trifluormethansulfonsäure zu Platinalkylen oder Platin- π -allylen führt (Schema 17).^[126] Es wurde angenommen, dass die Reaktion

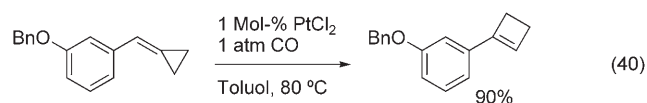


Schema 17. Stöchiometrische Dimerisierung von Cyclopentadien und Eliminierung von HOTf unter Bildung eines Pt-(π -Allyl)-Komplexes.

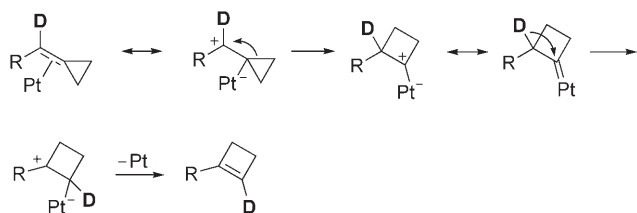
entweder über eine Aktivierung der vinylichen CH-Gruppe mit anschließender Olefininsertion verläuft (nicht gezeigt), oder über einen Outer-Sphere-Angriff eines Olefins an einem komplexierten Olefin mit anschließender Eliminierung von HOTf aus einem carbokationischen Intermediat. Die Bildung von Pt-Alkyl- oder Pt-(π -Allyl)-Komplexen durch Olefindimerisierung und Säureeliminierung könnte als Modellreaktion für die Entwicklung von katalytischen Umsetzungen mit Olefinaktivierung dienen.

3.9. Platin-katalysierte Ringerweiterung durch Olefinaktivierung

Kürzlich haben Fürstner und Aïssa berichtet, dass Methylcyclopropane in Gegenwart von PtCl_2 unter einer CO-Atmosphäre selektiv in Cyclobutene umgewandelt werden [Gl. (40)].^[127] Sowohl Aryl- als auch Alkylsubstituenten werden am Alken toleriert. Das Kohlenmonoxid wird nicht in

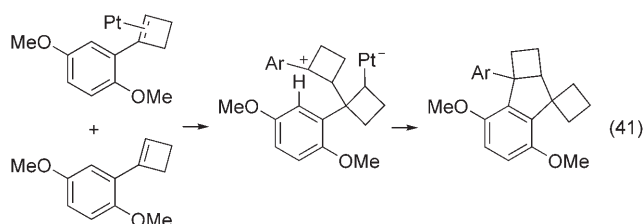


das Produkt eingebaut, bewirkt aber eine verbesserte Katalyseeffizienz. Die Wirkung beruht wahrscheinlich auf den stark elektronenziehenden Eigenschaften des CO-Liganden, der das Platinzentrum elektrophiler macht. Der in Schema 18 dargestellte Mechanismus wurde vorgeschlagen: Die Koor-



Schema 18. Vorgeschlagener Mechanismus für die Ringerweiterung von Methylencyclopropanen.

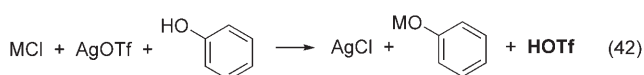
dination des Olefins an das Platin aktiviert das Substrat für eine Ringerweiterung und führt zu einem viergliedrigen Ring mit Pt-Carben-Charakter, der durch eine 1,2-Hydrid-Verschiebung in das Produkt übergeht. Der vorgeschlagene Mechanismus wurde durch Deuteriummarkierungsexperimente bestätigt. Elektronenreiche Substrate gingen eine Weiterreaktion durch Angriff des Cyclobutens an einem zweiten Pt-komplexierten Produkt ein. Der folgende intramolekulare Angriff des Arens am gebildeten Carbokation und ein abschließender Protonentransfer führten zu dimerisierten Produkten [Gl. (41)]. In einer neueren Arbeit wurde



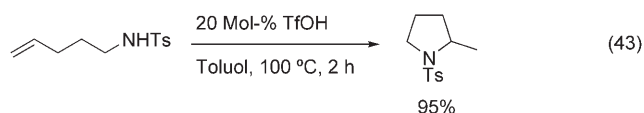
berichtet, dass ein $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{CuBr}_2$ -System Umsetzungen ähnlich denen in Gleichung (40) katalysiert, allerdings wurde ein anderer Mechanismus vorgeschlagen.^[128]

4. Säurekatalysierte Additionen an Alkene

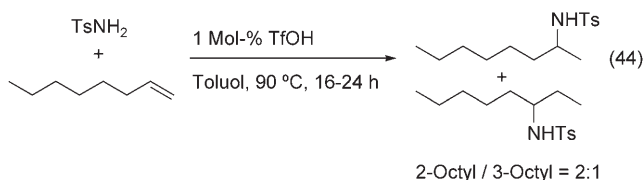
Beim Vergleich mit verwandten Palladiumsystemen tritt eine Besonderheit Platin-katalysierter elektrophiler Olefinaktivierungen zu Tage: Platin fungiert häufig als Lewis-Säure oder als einfaches Elektrophil, während Palladium eher die für metallorganische Komplexe typischen Reaktionen wie oxidative Addition/reduktive Eliminierung oder intramolekulare 1,2-Insertion/ β -Eliminierung begünstigt. Man sollte daher auch stets darauf achten, dass eine Brønsted-Säure-Katalyse ausgeschlossen bleibt (durch Tests mit geeigneten Kontrollreaktionen). Diese Fallgrube tritt natürlich nicht nur beim Platin auf, denn die Kombination einer starken Lewis-Säure mit einer milden protischen Säure (einschließlich Spuren von Wasser) kann ganz generell zur Bildung einer starken protischen Säure führen [z. B. Gl. (42)].



In einigen neueren Arbeiten wurde gefunden, dass H^+ unter recht milden Bedingungen Umsetzungen katalysiert, die einigen in diesem Aufsatz beschriebenen Additionsreaktionen ähneln. Hartwig et al. zeigten, dass die intramolekulare Hydroaminierung von Styrolen und nichtaktivierten Olefinen, darunter auch terminalen, in Gegenwart von 20 Mol-% Trifluormethansulfonsäure oder Schwefelsäure abläuft [Gl. (43)].^[60] Intermolekulare Varianten benötigen

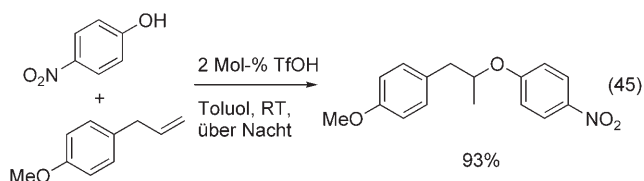


sogar nur 1 Mol-% TfOH [Gl. (44)].^[129] Die Autoren schlugen Kontrollexperimente vor, um zwischen Säurekatalyse



und Metallkatalyse unterscheiden zu können (konkurrierende Hydroaminierung und Hydroalkoxylierung unterschiedlicher Olefineinheiten mit dem gleichen Nucleophil).

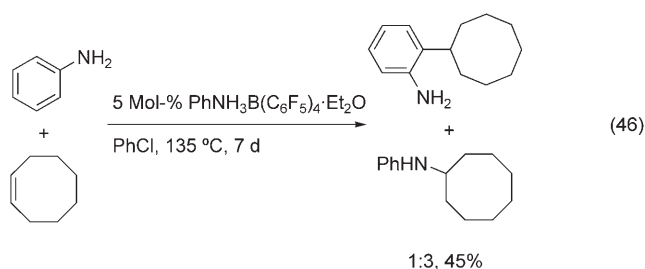
Ebenfalls He et al. haben kürzlich über die intermolekulare, durch Trifluormethansulfonsäure katalysierte Addition von Sauerstoff- und Stickstoff-Nucleophilen an Alkene berichtet [Gl. (45)].^[130] Geeignete Nucleophile sind Phenole,



Carbonsäuren und Tosylamide, und es werden vielfältige Substitutionsmuster am Olefin toleriert. Bei etwas strengeren Reaktionsbedingungen (z. B. 85 °C statt Raumtemperatur oder höhere Säurekonzentrationen) kann eine vollständige Zersetzung auftreten.

Bergman et al. haben gezeigt, dass Norbornen, Styrole und cyclische 1,2-disubstituierte Olefine in Gegenwart einer schwachen Aniliniumsäure Hydroaminierungen und Hydroarylierungen eingehen [Gl. (46)].^[61]

Diese Ergebnisse unterstreichen, wie wichtig es ist zu bestimmen, ob eine katalytische Alkenaktivierung tatsächlich ein metallkatalysierter Prozess ist oder durch eine unter den Reaktionsbedingungen entstehende Säure katalysiert wird.



5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Bereich der Lewis-Säure-Katalyse durch Übergangsmetallkomplexe nimmt Platin eine Sonderstellung ein, da es sehr effektiv in der Lage ist, Alkene für nucleophile Additionen (durch einen Outer-Sphere-Mechanismus) zu aktivieren. Wegen der starken Metall-Ligand-Bindungen und der für Platin typischen langsamen Ligandensubstitution wird mehrfacher Katalysatorturnover hauptsächlich in den Fällen beobachtet, in denen die Produkte des *anti*-Angriffs ohne umfangreiche ML-Substitutionschemie vom Metallzentrum freigelassen werden. Beispiele, über die in diesem Aufsatz berichtet wurde, umfassen Katalysezyklen mit M-C-Protonolyse, Kationenumlagerung oder Cyclopropanierung als Turnoverschritte. Ist hingegen ein Ligandenaustausch notwendig, werden mit Platin meist niedrigere Reaktivitäten als mit Palladium erhalten. Zum Beispiel sind Platinkatalysatoren in der Heck-Reaktion ziemlich wirkungslos, trotz eines schnellen oxidativen Additionsschritts.^[131] Ein weiteres Problem, das die Entwicklung von hocheffizienten Platinkatalysatoren für oxidative Umsetzungen (z.B. Wacker-Reaktion) behindert, ist die langsame Ligandensubstitution, die auf die β -Hydrid-Eliminierung in solchen Systemen folgt.

Andererseits können die langsamen Geschwindigkeiten Platin-katalysierter Reaktionen in bestimmten Situationen von Vorteil sein. Zum Beispiel lassen sich konkurrierende Alkenisomerisierungen leichter unterdrücken; Palladium-derivate der in Abschnitt 3.8 diskutierten Platinkatalysatoren katalysieren die Olefinisomerisierung wirksamer als die Cyclopropanierung. Da auch die Geschwindigkeiten der β -Hydrid-Eliminierung im Allgemeinen geringer sind, ist es mit Platinkatalysatoren zumeist einfacher, katalytische Reaktionswege mit verschiedenen anderen Turnovermechanismen (z.B. Cyclopropanierung) zu entwickeln. Im Ergebnis findet man, dass Palladium- und Platinkatalysatoren häufig einander ergänzen.

In vieler Hinsicht verhält sich Platin(II) sehr viel eher als eine Lewis-Säure als Palladium(II). Es gibt natürlich zahlreiche Möglichkeiten, die Liganden zu variieren und so eine elektronische und sterische Selektivitätssteuerung (auch der Enantioselectivität) zu erreichen. Während einfache Elektrophile wie H^+ , Al^{III} und Sn^{IV} bevorzugt höher substituierte Alkene aktivieren (wegen der Stabilität der gebildeten Carbokationen), bevorzugen Übergangsmetalle aus sterischen Gründen eher weniger substituierte Alkene, sodass sich komplementäre Selektivitäten zu den Lewis-Säure-Katalysatoren der Hauptgruppenelemente erzielen lassen. Schließlich eröffnet die kinetische Stabilität der Pt-C-Bindung gegen

β -Hydrid-Eliminierung unzählige Möglichkeiten für andere Arten von Funktionalisierungen, und die Forschungen hierzu haben erst begonnen.

Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM-60578), dem Army Research Office (W911NF04D0004), dem National Research Council (Postdoc-Stipendium für A.R.C.) und der Colgate University (A.R.C.) unterstützt.

Eingegangen am 26. September 2006

- [1] J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 176–182.
- [2] J. Smidt, J. Sedlmeier, W. Hafner, R. Sieber, A. Sabel, R. Jira, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 93–102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 80–88.
- [3] C. Hahn, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5888–5899.
- [4] L. Añorbe, G. Domínguez, J. Pérez-Castells, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4938–4943.
- [5] C. Bruneau, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2380–2386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2328–2334.
- [6] A. M. Echavarren, C. Nevado, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 431–436.
- [7] I. Ojima in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Bd. 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 1479–1526.
- [8] In den mechanistischen Schemata, die in diesem Aufsatz gezeigt werden, sind die Metallkomplexe nur mit ihren reaktiven Liganden (den gebundenen Substraten) dargestellt; zusätzliche Liganden, die entweder gebunden sein können oder nicht, sind nicht dargestellt. Der Oxidationszustand wird für M^0 und M^{IV} stets explizit angegeben, ansonsten beträgt er +2. Die gezeigten Ladungen können willkürlich gewählt sein (sind innerhalb eines Schemas aber immer konsistent), da nicht immer klar ist, ob weitere unbeteiligte Liganden gebunden sind oder nicht.
- [9] K. A. Hofmann, J. von Narbutt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, 41, 1625–1628.
- [10] J. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2496–2505.
- [11] J. K. Stille, R. A. Morgan, D. D. Whitehurst, J. R. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3282–3283.
- [12] J. K. Stille, R. A. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5135–5141.
- [13] W. A. Whitla, H. M. Powell, L. M. Venanzi, *Chem. Commun.* **1966**, 310–311.
- [14] G. Paiaro, A. De Renzi, R. Palumbo, *Chem. Commun.* **1967**, 1150–1151.
- [15] B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. S. Subramanian, *Chem. Commun.* **1966**, 117–118.
- [16] R. Palumbo, A. De Renzi, A. Panunzi, G. Paiaro, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3874–3879.
- [17] S. Fallis, G. K. Anderson, N. P. Rath, *Organometallics* **1991**, 10, 3180–3184.
- [18] B. L. Shaw, *Chem. Commun.* **1968**, 464.
- [19] P. D. Kaplan, P. Schmidt, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4175–4176.
- [20] F. Pesa, M. Orchin, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 108, 135–138.
- [21] A. Panunzi, A. De Renzi, G. Paiaro, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3488–3489.
- [22] J. H. Koh, M. R. Gagné, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3541–3543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3459–3461.
- [23] C. Liu, X. Han, X. Wang, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3700–3701.
- [24] E. M. Ferreira, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9578–9579.

- [25] M. A. Bennett, H. Jin, S. H. Li, L. M. Rendina, A. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8335–8340.
- [26] M. A. Bennett, H. Jin, S. H. Li, L. M. Rendina, A. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6528–6528.
- [27] P. M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3246–3250.
- [28] J. E. Bäckvall, B. Åkermark, S. O. Ljunggren, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 264–265.
- [29] J. E. Bäckvall, B. Åkermark, S. O. Ljunggren, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2411–2416.
- [30] J. K. Stille, R. Divakaruni, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1303–1304.
- [31] J. K. Stille, R. Divakaruni, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, 239–248.
- [32] J. W. Francis, P. M. Henry, *Organometallics* **1991**, *10*, 3498–3503.
- [33] N. Gregor, K. Zaw, P. M. Henry, *Organometallics* **1984**, *3*, 1251–1256.
- [34] O. Hamed, P. M. Henry, *Organometallics* **1997**, *16*, 4903–4909.
- [35] O. Hamed, P. M. Henry, C. Thompson, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7745–7750.
- [36] J. L. Brice, J. E. Harang, V. I. Timokhin, N. R. Anastasi, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2868–2869.
- [37] T. Hayashi, K. Yamasaki, M. Mimura, Y. Uozumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3036–3037.
- [38] G. S. Liu, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7179–7181.
- [39] J. S. Nakhla, J. W. Kampf, J. P. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2893–2901.
- [40] J. E. Ney, J. P. Wolfe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3689–3692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3605–3608.
- [41] J. E. Ney, J. P. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8644–8651.
- [42] H. M. Zhang, E. M. Ferreira, B. M. Stoltz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6270–6274; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6144–6148.
- [43] J. A. Fritz, J. S. Nakhla, J. P. Wolfe, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2531–2534.
- [44] E. J. Alexanian, C. Lee, E. J. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7690–7691.
- [45] J. Streuff, C. H. Hövelmann, M. Nieger, K. Muñoz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14586–14587.
- [46] A. Peloso, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 123–181.
- [47] O. Eisenstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4308–4320.
- [48] O. Eisenstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6148–6149.
- [49] A. D. Cameron, V. H. Smith, M. C. Baird, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1037–1043.
- [50] T. Nowroozi-Isfahani, D. G. Musaev, K. Morokuma, M. R. Gagné, *Organometallics* **2007**, *25*, im Druck.
- [51] H. M. Senn, P. E. Blöchl, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4098–4107.
- [52] S. Sakaki, K. Maruta, K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2499–2505.
- [53] M. Lersch, M. Tilset, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471–2526.
- [54] J. A. Feducia, A. N. Campbell, J. W. Anthis, M. R. Gagné, *Organometallics* **2006**, *25*, 3114–3117.
- [55] C. Liu, R. A. Widenhoefer, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 285–287.
- [56] H. Qian, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2056–2057.
- [57] S. S. Stahl, *Science* **2005**, *309*, 1824–1826.
- [58] T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675–703.
- [59] M. Beller, J. Seayad, A. Tillack, H. Jiao, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3448–3479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3368–3398.
- [60] B. Schlummer, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1471–1474.
- [61] L. L. Anderson, J. Arnold, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14542–14543.
- [62] G. P. Pez, J. E. Galle, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1917–1926.
- [63] I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 935–946.
- [64] S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673–686.
- [65] J. F. Hartwig, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 507–516.
- [66] R. A. Widenhoefer, X. Han, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4555–4563.
- [67] J. Ambühl, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, G. Ughetto, L. Zambonelli, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 380–381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 369–369.
- [68] J. Ambühl, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 329–335.
- [69] M. Green, R. I. Hancock, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 2054–2057.
- [70] C. M. Vogels, P. G. Hayes, M. P. Shaver, S. A. Westcott, *Chem. Commun.* **2000**, 51–52.
- [71] J. M. Seul, S. Park, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1153–1158.
- [72] A. M. Johns, M. Utsunomiya, C. D. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1828–1839.
- [73] A. M. Johns, N. Sakai, A. Ridder, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9306–9307.
- [74] H. Qian, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2635–2638.
- [75] C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1070–1071.
- [76] X. Wang, R. A. Widenhoefer, *Organometallics* **2004**, *23*, 1649–1651.
- [77] D. Karshtedt, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12640–12646.
- [78] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083.
- [79] R. Sheldon, *Chem. Commun.* **2001**, 2399–2407.
- [80] J. J. Brunet, N. C. Chu, O. Diallo, E. Mothes, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *198*, 107–110.
- [81] J. J. Brunet, M. Cadena, N. C. Chu, O. Diallo, K. Jacob, E. Mothes, *Organometallics* **2004**, *23*, 1264–1268.
- [82] J. J. Brunet, N. C. Chu, O. Diallo, *Organometallics* **2005**, *24*, 3104–3110.
- [83] H. Qian, X. Han, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9536–9537.
- [84] T. Hosokawa, T. Uno, S. Inui, S. I. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2318–2323.
- [85] Y. Uozumi, K. Kato, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5063–5064.
- [86] R. M. Trend, Y. K. Ramtohul, E. M. Ferreira, B. M. Stoltz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2998–3001; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2892–2895.
- [87] J. M. Takacs, X. T. Jiang, *Curr. Org. Chem.* **2003**, *7*, 369–396.
- [88] K. Matsumoto, K. Mizuno, T. Abe, J. Kinoshita, H. Shimura, *Chem. Lett.* **1994**, 1325–1328.
- [89] K. Matsumoto, Y. Nagai, J. Matsunami, K. Mizuno, T. Abe, R. Somazawa, J. Kinoshita, H. Shimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2900–2907.
- [90] D. S. Helfer, J. D. Atwood, *Organometallics* **2004**, *23*, 2412–2420.
- [91] G. Strukul, R. A. Michelin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1538–1539.
- [92] G. Strukul, R. A. Michelin, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7563–7569.
- [93] E. Pizzo, P. Sgarbossa, A. Scarso, R. A. Michelin, G. Strukul, *Organometallics* **2006**, *25*, 3056–3062.
- [94] A. Zanardo, F. Pinna, R. A. Michelin, G. Strukul, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1966–1973.
- [95] M. Colladon, A. Scarso, P. Sgarbossa, R. A. Michelin, G. Strukul, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14006–14007.
- [96] Q. H. Xia, H. Q. Ge, C. P. Ye, Z. M. Liu, K. X. Su, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1603–1662.
- [97] D. K. Wicht, I. V. Kourkine, I. Kovacic, D. S. Glueck, T. E. Concolino, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1999**, *18*, 5381–5394.
- [98] D. K. Wicht, I. V. Kourkine, B. M. Lew, J. M. Nthenge, D. S. Glueck, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5039–5040.

- [99] C. Scriban, I. Kovacic, D. S. Glueck, *Organometallics* **2005**, *24*, 4871–4874.
- [100] C. Scriban, D. S. Glueck, L. N. Zakharov, W. S. Kassel, A. G. DiPasquale, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2006**, *25*, 5757–5767.
- [101] X. Wang, T. Pei, X. Q. Han, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2699–2701.
- [102] X. Q. Han, X. Wang, T. Pei, R. A. Widenhoefer, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6333–6342.
- [103] R. A. Widenhoefer, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 671–678.
- [104] H. Qian, T. Pei, R. A. Widenhoefer, *Organometallics* **2005**, *24*, 287–301.
- [105] D. Yang, J. H. Li, Q. Gao, Y. L. Yan, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2869–2871.
- [106] X. Wang, R. A. Widenhoefer, *Chem. Commun.* **2004**, 660–661.
- [107] S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature* **1993**, *366*, 529–531.
- [108] R. A. Periana, X. Y. Liu, G. Bhalla, *Chem. Commun.* **2002**, 3000–3001.
- [109] M. Lail, B. N. Arrowood, T. B. Gunnoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7506–7507.
- [110] D. Karshtedt, A. T. Bell, T. D. Tilley, *Organometallics* **2004**, *23*, 4169–4171.
- [111] X. Han, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3801–3804.
- [112] Z. B. Zhang, X. Wang, R. A. Widenhoefer, *Chem. Commun.* **2006**, 3717–3719.
- [113] G. Abbiati, E. M. Beccalli, G. Broggini, C. Zoni, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7625–7628.
- [114] C. Liu, R. A. Widenhoefer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2371–2382.
- [115] A. Derenzi, A. Panunzi, A. Vitagliano, G. Paiaro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 47–47.
- [116] C. Hahn, M. E. Cucciolito, A. Vitagliano, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9038–9039.
- [117] M. E. Cucciolito, A. D'Amora, A. Vitagliano, *Organometallics* **2005**, *24*, 3359–3361.
- [118] N. Nomura, J. Jin, H. Park, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 459–460.
- [119] W. D. Kerber, J. H. Koh, M. R. Gagné, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3013–3015.
- [120] W. D. Kerber, M. R. Gagné, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3379–3381.
- [121] J. A. Feducia, A. N. Campbell, M. Q. Doherty, M. R. Gagné, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13290–13297.
- [122] J. H. Koh, C. Mascarenhas, M. R. Gagné, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7405–7410.
- [123] L. E. Overman, F. M. Knoll, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 865–867.
- [124] L. E. Overman, E. J. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7225–7231.
- [125] L. E. Overman, A. F. Renaldo, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3945–3949.
- [126] E. Szuromi, P. R. Sharp, *Organometallics* **2006**, *25*, 558–559.
- [127] A. Fürstner, C. Aïssa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6306–6307.
- [128] M. Shi, L. P. Liu, J. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7430–7431.
- [129] D. C. Rosenfeld, S. Shekhar, A. Takemiya, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4179–4182.
- [130] Z. Li, J. Zhang, C. Brouwer, C. G. Yang, N. W. Reich, C. He, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4175–4178.
- [131] R. J. Hinkle, P. J. Stang, A. M. Arif, *Organometallics* **1993**, *12*, 3510–3516.