

Metalltriflimide sind bessere Katalysatoren für die organische Synthese als Metalltriflate – der Effekt eines stark delokalisierten Gegenions

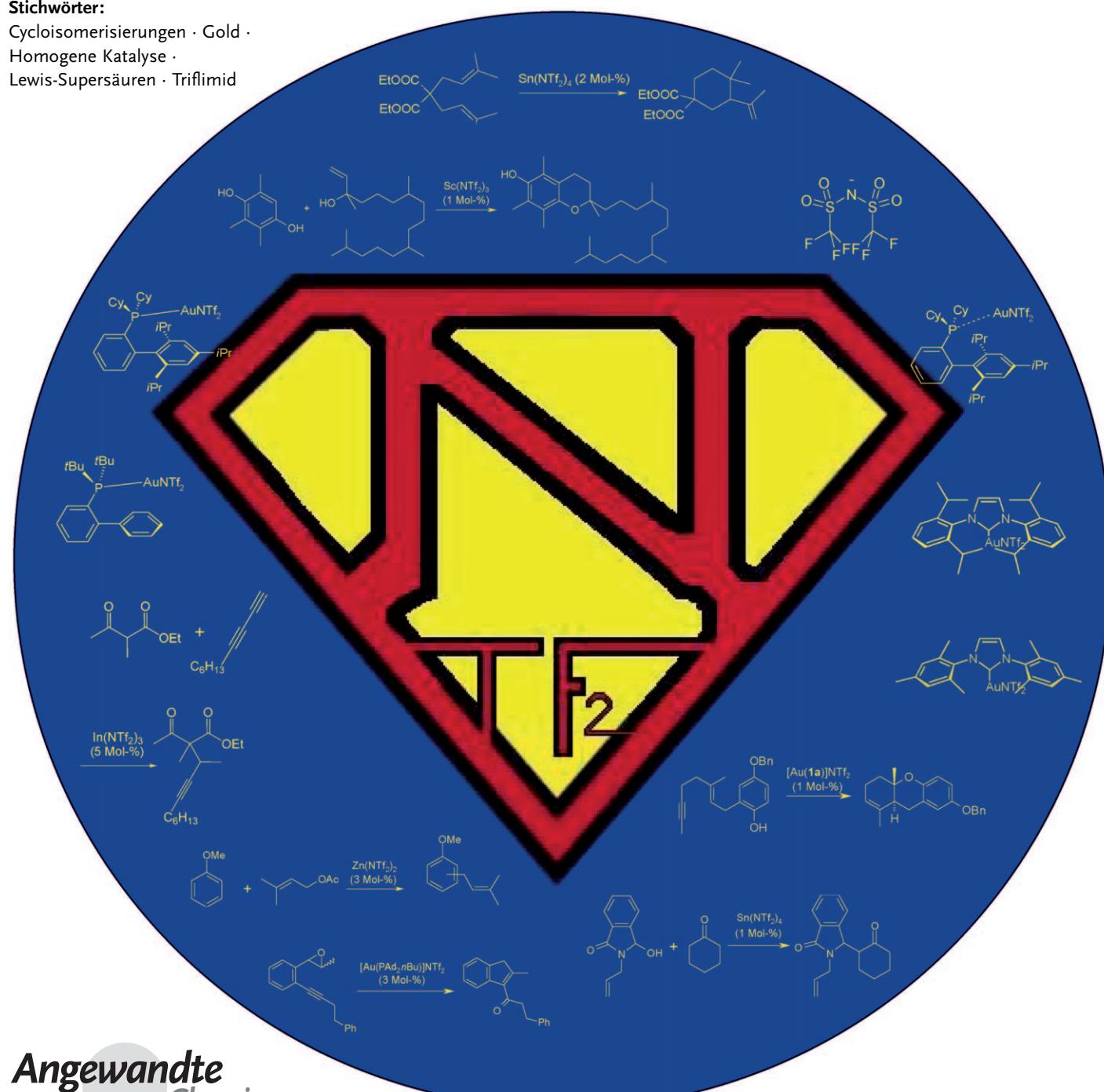
Sylvain Antoniotti, Vincent Dalla und Elisabet Duñach**

Stichwörter:

Cycloisomerisierungen · Gold ·

Homogene Katalyse:

Lewis-Supersäuren · Triflimid



Der steigende Bedarf an neuen selektiven und umweltverträglichen Methoden in der organischen Synthese treibt die Entwicklung effizienterer Reaktionssysteme an. In diesem Zusammenhang hat man sich häufig auf Übergangsmetalle, Liganden und Additive konzentriert; dem Gegenion des Metallkations wurde weniger Aufmerksamkeit geschenkt. Kürzlich wurden Metallsalze mit einem oder mehreren Triflimidat-Gegenion(en) (Tf_2N^-) beschrieben. Triflimide bilden eine einzigartige Katalysatorklasse mit außergewöhnlicher σ - und π -Lewis-Acidität, die durch die starke Delokalisierung der Ladung im Triflimidation sowie seine sterische Hinderung begründet wird. Daher wird praktisch kein nucleophiles Verhalten und eine hohe positive Ladungsdichte am Metallkation beobachtet, die seine Lewis-Acidität verstärkt. Folglich sind Metalltriflimide häufig effizienter als entsprechende -halogenide oder -triflate. Dieser Aufsatz beschreibt Methoden zur Herstellung von Metalltriflimidaten und deren Einsatz als Katalysatoren.

1. Einleitung

Die elektrophile Aktivierung von organischen Substraten durch Protonen- oder Lewis-Säure-Katalyse ist eine wichtige Methode in der Synthese von Fein- und Großchemikalien. Während Lewis-Säuren in Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungsreaktionen verbreitet Anwendung fanden, wurden Brønsted-Säuren meist in Isomerisierungen, Alkylierungen, Acylierungen oder zur Einführung/Abspaltung von Schutzgruppen eingesetzt.^[1-4]

In den letzten 30 Jahren hat das Interesse an Supersäuren weiter zugenommen, insbesondere auf dem Gebiet der homogenen Katalyse. Protische und Lewis-Supersäuren weisen als Katalysatoren tatsächlich einzigartige Vorteile auf. Durch ihre hohe Aktivität reichen schon geringe Mengen aus, und es besteht nur ein geringer Energiebedarf. Ihr Einsatz als Katalysatoren in organischen Reaktionen hat neue und höchst effiziente Prozesse unter milden Bedingungen ermöglicht.^[5,6]

Supersäuren sind protische Verbindungen, die eine stärkere Acidität als reine Schwefelsäure aufweisen^[7,8] und eine Hammettsche Aciditätsfunktion H_0 unter -12 zeigen.^[9,10] Neben SbF_5 und anderen starken Lewis-Säuren kann daher ein Metallsalz aus einem Metallkation und der konjugierten Base einer Supersäure als Lewis-Supersäure bezeichnet werden.

Unter den protischen Supersäuren sind Trifluormethansulfonsäure ($HOSO_2CF_3$, HOTf) und Fluorsulfonsäure ($HOSO_2F$) als zwei Hauptvertreter hervorzuheben. Die Elektronegativität der CF_3SO_2 -Gruppe (Triflyl) ist bekannt, und die Trifluormethansulfonyl-Einheit ist eine der stärksten neutralen elektronenziehenden Gruppen.^[11] Diese Eigenschaft hat zur Entwicklung und verbreiteten Anwendung von Metalltriflates geführt, die nun in vielen Reaktionen als Lewis-Säure-Katalysatoren Verwendung finden. Einige Triflate sind kommerziell erhältlich und werden zur organischen Synthese im Labormaßstab eingesetzt.^[12-15] Es wurden auch andere Trifluormethansulfonyl-Derivate hergestellt, wie an

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	8033
2. Herstellung von $M(NTf_2)_n$	8035
3. Durch Metalltriflimidate katalysierte C-C-Verknüpfungen	8037
4. Durch $M(NTf_2)_n$ katalysierte Kohlenstoff-Heteroatom-Verknüpfungen	8051
5. Schlussfolgerungen und Ausblick	8055

organischen Harzen immobilisierte perfluorierte Sulfonsäuren, die auch als Katalysatoren in der organischen Synthese angewendet wurden.^[16]

Von besonderem Interesse ist Triflimid, $HNTf_2$ ($HN-(SO_2CF_3)_2$), das auch Bis(trifluormethansulfonyl)imid genannt und manchmal als TFSIH abgekürzt wird. Die beiden stark elektronenziehenden Trifluormethansulfonyl-Substituenten erhöhen die Acidität des Wasserstoffatoms am Stickstoffatom außerordentlich.^[17,18] Die relativen Aciditäten von HOTf und $HNTf_2$ werden noch diskutiert, da sie außerhalb des messbaren Bereichs liegen und geschätzt oder indirekt gemessen wurden. Für $HNTf_2$ wurde eine höhere Gasphasenacidität bestimmt als für HOTf ($\Delta G_{acid} = 291.8$ bzw. $299.5 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[19] In einer neueren Untersuchung wurden Gasphasenaciditätswerte unter $300 \text{ kcal mol}^{-1}$ korrigiert: Für $HNTf_2$ ergab sich $\Delta G_{acid} = 286.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, während für HOTf kein Wert angegeben wurde.^[20] Umgekehrt beträgt der pK_s -Wert für $HNTf_2$ 1.7 in H_2O ,^[17] während für HOTf ein Wert von -5.9 ermittelt wurde.^[21] Nach der H_0 -Methode wurden für $HNTf_2$ und HOTf negative pK -Werte bestimmt (bis -14),^[22] jedoch hängen diese Werte stark von der Solvatisierung und Konzentration ab.^[23] In saurem Medium ($AcOH$) wurden pK_s -Werte von 7.8 und 4.2 für $HNTf_2$ bzw. HOTf gemessen.^[17] Diese Daten zeigen, dass $HNTf_2$ eine schwächere Brønsted-Säure ist als HOTf, was die bessere Protonierung schwacher Lewis-Basen, wie Carbonylgruppen, durch HOTf im Vergleich zu $HNTf_2$ bestätigt.^[24] Die Werte der Donorzahlen,^[25] 5.4 bzw. 16.7, zeigen, dass das

[*] Dr. S. Antoniotti, Dr. E. Duñach
LCMBA, UMR 6001, Université de Nice-Sophia Antipolis, C.N.R.S.
Institut de Chimie de Nice
28, avenue de Valrose, 06108 F. Nice (Frankreich)
Fax: (+33) 4-9207-6151
E-Mail: dunach@unice.fr
Prof. Dr. V. Dalla
URCOM, EA 3221, FR 3038, Faculté des Sciences et Techniques de l'Université du Havre
25, Rue Philippe Lebon, BP 540, 76058 F. Le Havre (Frankreich)
Fax: (+33) 2-3274-4391
E-Mail: vincent.dalla@univ-lehavre.fr

(CF_3SO_2)₂N⁻-Ion jedoch deutlich weniger nucleophil ist als CF_3SO_3^- .^[24] Weiterhin auffällig ist, dass die Trialkylsilyl-bis(trifluormethansulfonyl)imid-Derivate R_3SiNTf_2 eine stärkere Lewis-Acidität aufweisen als entsprechende Silyl-triflate.^[24] Die verglichenen Lewis-Aciditäten folgen nicht der Reihenfolge der Brønsted-Aciditäten, was an dem Größenunterschied zwischen den beiden Anionen liegen könnte. Das Bis(trifluormethansulfonyl)imidat-Ion ist viel größer als das Triflat-Ion. Daher würde die größere Hinderung in R_3SiNTf_2 , die in der protischen Säure nicht vorkommt, die Bildung eines Komplexes mit einem kleineren Liganden, wie einer Carbonylgruppe, thermodynamisch begünstigen. Diese Überlegungen sowie die außergewöhnliche Reaktivität, die häufig mit Metalltriflimid-Katalysatoren beobachtet wird, ließen annehmen, dass Tf_2N^- -Derivate bessere Lewis-Supersäuren sind als TfO^- -Derivate. Entsprechend dem Trend, dass die Brønsted-Acidität abzunehmen und die Lewis-Acidität zunehmen scheint, wenn die Zahl an elektronenziehenden Gruppen an dem Atom zunimmt, das an das labile Wasserstoffatom (Brønsted-Säure, OH > NH > CH) oder das Metallatom (Lewis-Säure, OM < NM < CM) gebunden ist, sollten Metallsalze von Tris(triflyl)methan, $\text{HC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, sogar noch aktiver sein als die Triflimide, was durch die wenigen verfügbaren Vergleichsdaten bestätigt wurde.^[26,27] Während sich Metalltriflimidatsalze allgemein als aktiver erwiesen haben als ihre Triflatanaloga, muss gewährleistet sein, dass beide Lewis-Säuren nach der gleichen Methode synthetisiert wurden und dass ihr Hydratations/Solvatations-Zustand vergleichbar ist. Tatsächlich wird über die Rolle der Liganden diskutiert, insbesondere den Einfluss von Wasser auf die Aktivitäten der Lewis-Supersäuren. Es ist bekannt, dass Metalltriflate mitunter unerwünschte Reaktionen eingehen, wie die teilweise Hydrolyse unter Freisetzung von TfOH ^[28] oder die Bildung eines Hydrats wie $(\text{TfO})_n\text{MOH}_2$, eine Art Lewis-Säure-unterstützte Brønsted-Säure (LBA).^[29] Daher könnten höhere Reaktionsgeschwindigkeiten möglicherweise durch einen synergistischen Effekt aus Brønsted- und Lewis-Säurekatalyse zustande kommen.

Gleichermaßen können die Reaktionskinetik und der Mechanismus durch die Gegenwart eines koordinierenden Moleküls am Metallzentrum verändert werden, wie kürzlich in PtCl_2 -katalysierten Prozessen mit kationischen Zwischenstufen gezeigt wurde.^[30,31] Wie bereits erwähnt, können Me-

talltriflate oder -triflimide in Gegenwart von Wasser teilweise hydrolysiert werden und dabei, unter Freisetzung von HOTf bzw. HNTf_2 , Metall-OH-Bindungen bilden. Es wurde angenommen, dass die Protonen die eigentlichen Katalysatoren in einigen Prozessen sind. Daher sollte ihre Rolle in Metalltriflat- oder Metalltriflimidat-katalysierten Reaktionen näher betrachtet werden, insbesondere in Reaktionen, die bei Katalyse mit starken protischen oder Lewis-Säuren mit ähnlichen Geschwindigkeiten und Selektivitäten ablaufen.^[27,32] Umgekehrt werden manche Prozesse nicht durch Protonen katalysiert und sollten daher als streng Lewis-Säure-katalysiert betrachtet werden. In anderen Beispielen wurde gezeigt, dass Protonen auch als Cokatalysatoren fungieren können.^[33] Neueren Rechnungen zufolge ist die Koordination von DMSO - oder Wassermolekülen an ein Metalltriflat ein exothermer Prozess, in dem diese Liganden eine Triflateinheit ersetzen und dann die Metallkatalyse und Prototropie beeinflussen können.^[34]

Triflimide haben aufgrund der hohen Elektronegativität des Tf_2N^- -Ions weitgehend einen ionischen Charakter, der mit einer hohen Solvatationsenergie verbunden ist. Dies ist ein Hauptgrund für die hohen Löslichkeiten der meisten Triflimide in verschiedenen polaren organischen Lösungsmitteln. Die hohe Elektronegativität des Triflimidations sowie das relativ große Volumen und die geringe Ladungsdichte sind die Ursachen für die schlechte Eignung zum Komplexieren und wiederum für die Wirkung entsprechender Metallsalze als starke σ - oder π -Lewis-Säuren, in Abhängigkeit vom Metallzentrum. Die ausgeprägte Delokalisierung der negativen Ladung des Tf_2N^- -Ions an den Stickstoff-, Schwefel-, Sauerstoff- und Fluoratomen und ein starker Doppelbindungscharakter beider N-S-Bindungen wurden durch spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen und durch theoretische Studien bestätigt.^[35] Schließlich sind Triflimide gegenüber Oxidation oder Reduktion unempfindlich.

Es liegen nur wenige Strukturdaten für das Triflimidation vor, und solche Resultate aus Röntgenstrukturanalysen oder DFT-Gasphasenstudien geben keine Auskunft über das dynamische Verhalten dieses labilen Liganden in Lösung in Gegenwart von konkurrierenden Liganden und/oder Substratmolekülen. Allgemein wird das Tf_2N^- -Ion als stark delokalisiertes Teilchen beschrieben,^[36,37] das negative Teilla-



Sylvain Antoniotti, geboren 1975 in Nizza (Frankreich), promovierte 2003 unter Anleitung von E. Duñach. Nach einem Postdoc-Aufenthalt in der Gruppe von J. S. Dordick am Rensselaer Polytechnic Institute (Troy, New York) wurde er 2004 Assistant Professor an der Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (Frankreich), wo er gemeinsam mit J.-P. Genêt und V. Michelet an goldkatalysierten Cycloisomerisierungen arbeitete. Seit 2005 beschäftigt er sich als Wissenschaftler des CNRS in Zusammenarbeit mit der Université de Nice-Sophia Antipolis mit der Entwicklung umweltverträglicher Methoden für die organische Synthese, Katalyse und Biokatalyse. Er wurde 2008 habilitiert.



Vincent Dalla wurde 1967 in Châlons en Champagne (Frankreich) geboren. Er promovierte 1994 unter der Anleitung von P. Pale. 1995 wurde er Maître de Conférences an der Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille. 1999 wechselte er an die Université du Havre, wo er 2008 Professor wurde. Er beschäftigt sich hauptsächlich mit der Entwicklung von katalytischen, stereoselektiven und Tandemreaktionen unter Beteiligung von N-Acyliminiumionen mit der Brønsted-Supersäure HNTf_2 und ihren Metallsalzen $\text{M}(\text{NTf}_2)_n$.

dungen an den Sauerstoffatomen der beiden Sulfonyleinheiten trägt (0.9–1.0 gemäß natürlicher Bindungssorbtionalanalyse, NBO^[38]) und vier Koordinationsmodi einnehmen kann: $\eta^1\text{-N}$, $\eta^1\text{-O}$, $\eta^2\text{-N,O}$ und $\eta^2\text{-O,O}$.^[37] Am häufigsten scheint die zuletzt genannte Form zu sein, in der das Tf_2N^- -Ion eine *cisoid*e Konformation annimmt (die CF_3 -Gruppen befinden sich auf der gleichen Seite der S-N-S-Ebene) und als Ligand zusammen mit dem Metallzentrum einen delokalisierten Sechsring bildet.^[39] Beim Vergleich der Daten von Metalltriflaten und -triflimidaten wird beobachtet, dass die Bindungslängen zwischen dem koordinierenden Sauerstoffatom und dem Metallzentrum gewöhnlich in der gleichen Größenordnung liegen^[37–42] (normalerweise zwischen 2.1 und 2.5 Å), wobei die längste $\text{Yb}^{II}\text{-O}$ -Bindung in $[\text{mpypyr}][\text{Yb}(\text{NTf}_2)_4]$ mit 2.41–2.52 Å ermittelt wurde (mpypyr = 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium).^[38] Interessanterweise können koordinierte Triflimidationen umgebungsbedingt ihre Struktur verändern (im Vergleich zum freien Anion).^[37] Während HOTf eine stärkere Brønsted-Säure ist als HNTf_2 , erwies sich R_3SiNTf_2 als eine stärkere Lewis-Säure als R_3SiOTf , da zwischen den R_3Si - und NTf_2 -Gruppen eine größere sterische Abstoßung auftritt.^[24] Zum besseren Verständnis der Vorteile von Triflimidaten gegenüber Triflaten muss auch der Effekt der aus diesen Verbindungen freigesetzten protischen Säure berücksichtigt werden. Während die aus Triflaten entstehende Supersäure HOTf zu nachteiligen Nebenreaktionen führen kann, ist HNTf_2 zwar eine starke Säure, doch gegenüber organischen Verbindungen weniger aktiv.

Es wurde eine Reihe eleganter Lösungen entwickelt, um die Aktivität von Metalltriflimidaten einzustellen. Durch Kombination mit dem stark elektropositiven Aluminium erhält man $\text{Al}(\text{NTf}_2)_3$, ein prototypisches, hoch aktives Triflimidatreagens. Die Reaktivität ließ sich nun steuern, indem man zum einen die Zahl an Triflimidatgruppen in $(\text{L})_m\text{Al}(\text{NTf}_2)_n$ ($m + n = 3$) festlegte (Kontrolle der Lewis-Acidität), und/oder zum anderen durch schrittweise Derivatisierung von Me_3Al einen sperrigen Ligand L einführt (sterische Kontrolle).^[43–46] Diese Strategie sollte allgemein auf andere Organometallverbindungen $\text{M}(\text{R})_n$ (R = Alkyl, Aryl) anwendbar sein. Es wurden auch Lösungsmittelleffekte beobachtet, wobei die Aktivität eines bestimmten Triflimidatreagens in Gegenwart eines koordinierenden Lösungsmittels deutlich abnahm.^[47] Ein weiterer wichtiger Parameter, der die Akti-



Elisabet Duñach stammt aus Barcelona (Spanien). 1981 promovierte sie an der Universitat de Barcelona in der Gruppe von J. Castells. Nach Postdoc-Aufenthalten an der University California, Berkeley (K. Vollhardt, 1981–83) und der Université Paris XIII, Orsay (H. Kagan, 1983–85) wurde sie Wissenschaftlerin des CNRS am LECSO, Thiais (Frankreich), in der Gruppe von J. Périchon. Seit 1991 stand sie dem Laboratoire de Chimie Moléculaire an der Université de Nice vor (mit J. Riess). Heute ist sie Forschungsdirektorin des CNRS an der Universität de Nice und Direktorin des „Institut de Chimie de Nice“. Sie beschäftigt sich mit der Entwicklung neuer Methoden in der organischen Synthese.

vität eines Triflimidatkatalysators deutlich beeinflussen kann, ist dessen Löslichkeit.^[48] In mehreren Beispielen konnte die Aktivität von Gold(I)-triflimidaten durch die Einführung eines stabilisierenden Liganden (ein Phosphan oder N-heterocyclisches Carben) mit geeigneten sterischen und elektro- nischen Merkmalen reguliert werden.^[49–53]

Unter den Metalltriflimidaten fand nur Lithiumtriflimid, LiNTf_2 , ein unbedenklicher Ersatz für Lithiumperchlorat, eine wichtige industrielle Anwendung, als Elektrolyt in Batterien für Elektrofahrzeuge.^[54–56]

Dieser Aufsatz konzentriert sich auf die Synthese von Metalltriflimidaten und ihre wichtigsten Anwendungen in katalytischen organischen Umwandlungen bis März 2010. Metall-bis(trifluormethansulfonyl)imidate sind unseres Wissens, außer für Lithium und Silber, nicht kommerziell erhältlich.^[57] Auf die Verwendung von LiNTf_2 als Elektrolyt in Lithiumbatterien^[54–56] sowie sein elektrochemisches Verhalten^[58] und die Anwendungen von organischen Triflimidatsalzen als ionische Flüssigkeiten^[59–61] werden wir in unserem Aufsatz nicht eingehen.

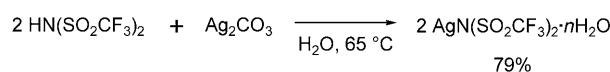
Triflimidat-Katalysatoren wurden auch in anderen Übersichten erwähnt, die als Schwerpunkt bestimmte Umwandlungsarten (Enin-Cycloisomerisierung,^[62,63] Heterocyclisierung,^[64,65] Carbocyclisierung^[65] oder andere C-C-Kupplungen^[66]) oder bestimmte Katalysatorarten (HNTf_2 ,^[67] Oxazaborolidiniumtriflimidate,^[68] Goldkatalysatoren^[69,70]) behandeln.

2. Herstellung von $\text{M}(\text{NTf}_2)_n$

Es ist eine ganze Reihe von verschiedenen Synthesemethoden für Metalltriflimidate bekannt, und die Wahl einer Methode wird hauptsächlich durch die Verfügbarkeit und Kosten der Ausgangsstoffe sowie durch Sicherheitsüberle- gungen und praktische Aspekte bestimmt.

Eine allgemeine Strategie zur Herstellung von Metalltriflimidaten in hohen Ausbeuten ist die Reaktion von Metalloxiden, -carbonaten, -hydroxiden oder -halogeniden mit der Säure NHTf_2 in wässrigem Medium oder in Wasser.^[71–74] Die stark hygroskopischen Salze werden dabei in Form ihrer Hydrate $\text{M}(\text{NTf}_2)_n \cdot x \text{H}_2\text{O}$ erhalten ($1 \leq x \leq 9$). Die Substitutionsstrategie wurde beispielsweise zur Herstellung von $\text{Mg}(\text{NTf}_2)_2$ aus dem Hydroxid^[75] oder von AgNTf_2 aus dem Carbonat angewendet (Schema 1).^[76] Es wurden auch Lanthanoid- und Seltenerdmetalltriflimidate aus den Carbonaten mit einem Überschuss an HNTf_2 in Wasser synthetisiert.^[73,77,78] Die Herstellung von $\text{Al}(\text{NTf}_2)_3$, $\text{Yb}(\text{NTf}_2)_3$ und $\text{Ti}(\text{NTf}_2)_4$ gelang aus den Chloriden und HNTf_2 in Wasser.^[79] Die genaue Form der Salze und die Zahl an solvatisierenden Wassermolekülen werden jedoch selten angegeben.

Es wurden auch Alkalimetalltriflimidate aus Alkalime- tallcarbonaten in Gegenwart von HNTf_2 in Methanol syn- thetisiert.^[39] CsNTf_2 wurde aus CsF und HNTf_2 bei tiefer

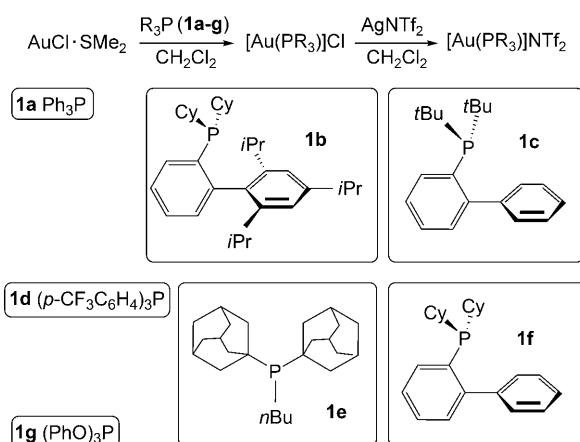


Schema 1.

Temperatur unter langsamer HF-Entwicklung hergestellt.^[11,56]

Eine andere Synthesestrategie für Metalltriflimidate nutzt eine Metathese zwischen einem Metallkomplex und einem Metalltriflimidat, bei der die Gegenionen unter Ausfällung einer anorganischen Verbindung, meist eines Chloridsalzes, ausgetauscht werden. Beispielsweise führte eine Metathese von 2 Äquivalenten NaNTf_2 und $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Et_2O zu $\text{Mg}(\text{NTf}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.^[36] Die Austauschreaktion zwischen AgNTf_2 und Trialkylzinnchloriden eröffnet einen Zugang zu $\text{R}_3\text{Sn}(\text{NTf}_2)$ -Derivaten ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}, \text{Ph}$).

Eine geeignete Anwendung dieses Metatheseverfahrens ist die Synthese von Goldtriflimidaten. Mit der Weiterentwicklung der Goldkatalyse^[80–83] besteht ein großer Bedarf an neuen aktiven Goldkomplexen, wozu auch kationische Goldspezies mit dem schlecht koordinierenden Triflimidat-Anion gehören. Goldtriflimidate mit einem stabilisierenden Phosphanliganden, die durch Metathese zwischen $[\text{Au}(\text{PR}_3)\text{Cl}]$ und AgNTf_2 in Dichlormethan synthetisiert wurden, waren die ersten dieser Katalysatoren. Die Methode war für verschiedene Phosphanliganden geeignet und ermöglichte die Herstellung einer kleinen Katalysatorbibliothek (Schema 2).^[84]

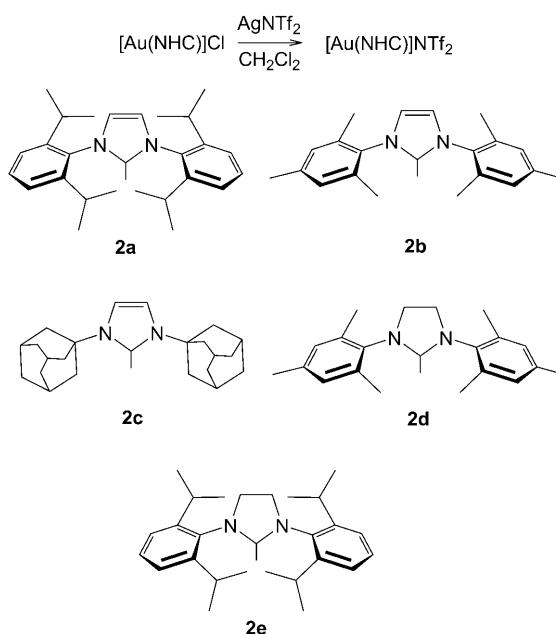


Schema 2. Einige Phosphan-Gold(I)-Triflimidat-Komplexe. Cy = Cyclohexyl.

Anders als ähnliche kationische Phosphangoldspezies mit einem nichtnucleophilen Gegenion wie BF_4^- , PF_6^- oder SbF_6^- sind die $[\text{Au}(\text{PR}_3)]\text{NTf}_2$ -Salze luftstabile kristalline Verbindungen und bieten daher große Vorteile in Bezug auf Synthese, Lagerung und Handhabung.

Eine zweite Gruppe von Gold(I)-Katalysatoren wurde durch die Reaktion zwischen Gold(I)-chlorid-Komplexen^[86] mit N-heterocyclischen Carbenliganden^[85] (NHC) und AgNTf_2 unter ähnlichen Bedingungen erhalten (Schema 3). Auch die hierbei entstehenden NHC-Gold(I)-triflimidate wurden häufig als luftstabile kristalline Stoffe isoliert;^[87] sie zeigten in etlichen Umsetzungen ein einzigartiges Reaktionsprofil.

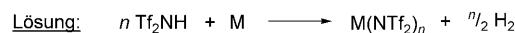
Während einige Lewis-Säuren in Wasser stabil sind und in wässrigen Medien aktiv bleiben,^[88–92] können manche Reaktionen nicht in Wasser durchgeführt werden. Solche Reak-



Schema 3. Einige Carben-Gold(I)-Triflimidat-Komplexe.

tionen erfordern die Synthese von wasserfreien Metallsalzen. Eine weitere Strategie zur Herstellung von Metalltriflimidaten beruht auf dem Ligandenaustausch zwischen einer Organometallverbindung R_nM und HNTf_2 durch Protodemettierung, wobei der organische Substituent am Metallzentrum gegen Tf_2N^- unter gleichzeitiger Freisetzung von RH ersetzt wird.^[43,44] Auf diese Weise wurde beispielsweise $\text{Bi}(\text{NTf}_2)_3$ aus Triphenylbismut und stöchiometrischen Mengen an HNTf_2 in Dichlormethan unter Abspaltung von Benzol synthetisiert.^[93] Ein ähnliches wasserfreies Verfahren, das von Alkoxykomplexen $\text{M}(\text{OR})_n$ ausgeht, wurde zur Herstellung von $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2(\text{NTf}_2)_2$ angewendet.^[79] Außerdem wurde eine einfache elektrochemische Synthese für wasserfreie Metalltriflate und -triflimidate unter milden Bedingungen entwickelt.^[94,95] Diese Methode beruht auf der anodischen Oxidation des Metalls in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäure oder Bis(trifluormethylsulfonyl)imid und erzeugt molekularen Wasserstoff als einziges weiteres Produkt (Schema 4).

Nach dieser Methode wurden $\text{Ni}(\text{NTf}_2)_2$, $\text{Zn}(\text{NTf}_2)_2$, $\text{Mg}(\text{NTf}_2)_2$, $\text{V}(\text{NTf}_2)_2$, $\text{Sm}(\text{NTf}_2)_3$, $\text{Al}(\text{NTf}_2)_3$ und $\text{Sn}(\text{NTf}_2)_4$ ^[95] in nahezu quantitativen Ausbeuten in DMF oder Nitromethan bei Raumtemperatur synthetisiert. Die wasserfreien Metallsalze entstehen dabei als Solvate des organischen Lösungsmittels (DMF oder MeNO_2). Die anodische Auflösung von Aluminium in Gegenwart von LiNTf_2 und anderen Perfluoralkylsulfonylimiden wurde für die elektrochemische



Schema 4.

Herstellung von mehreren Aluminium(III)-Salzen untersucht.^[96]

Kürzlich wurde ein einfaches Syntheseverfahren für Metalltriflimidate durch das oxidative Auflösen von Metallpulver in Gegenwart von Bis(trifluormethylsulfonyl)imid in DMSO unter molekularem Sauerstoff beschrieben.^[97] Die wasserfreien Verbindungen Cu(NTf₂)₂, Sn(NTf₂)₄, Bi(NTf₂)₃ und Mg(NTf₂)₂ wurden quantitativ als DMSO-Solvate erhalten.

Die Synthese verschiedener Triflimidatsalze gelang durch Behandlung von *N*-Benzyltriflimid mit Ethanol unter Bildung eines Oxoniumintermediats, das dann durch Metallhydroxide neutralisiert wurde und zu den entsprechenden Metallsalzen reagierte. Neben Alkali- und Erdalkalimetalltriflimidaten wurden auch Ag^I-, Zn^{II}- und Sc^{III}-Triflimidate erhalten.^[98]

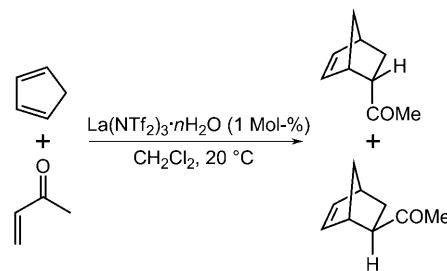
3. Durch Metalltriflimidate katalysierte C-C-Verknüpfungen

3.1. Cycloadditionen

3.1.1. [4+2]-Cycloadditionen

Der erste Einsatz von Metalltriflimidaten in der organischen Synthese wurde 1995 beschrieben: Lithiumtrifluormethansulfonimid, LiNTf₂, wurde verwendet, um Diels-Alder-Cycloadditionen zwischen Heterodienen und elektronenarmen Dienophilen zu beschleunigen.^[99,100] LiNTf₂, das in stöchiometrischen Mengen in konzentrierten Lösungen verwendet wurde (2.5–4.0 M in Aceton oder Diethylether), war eine effiziente und sichere Alternative zu der 5 M Lösung von LiClO₄ in Diethylether, die zuvor in solchen Reaktionen eingesetzt wurde.^[101] Interessanterweise kehrte LiNTf₂ die Diastereoselektivität der Reaktion um und begünstigte die Bildung der *exo*-Addukte, wie im Beispiel der Cycloaddition von Azadien **3** mit cyclischen Dienophilen **4a,b** deutlich wird (Schema 5). Somit ist LiNTf₂ bei diesen Reaktionen nicht nur eine unbedenkliche Alternative zum Perchlorat, sondern es führt auch zu einem komplementären stereochemischen Ergebnis.

Das erste Beispiel für Metalltriflimidate als Katalysatoren in der organischen Synthese lieferte die Diels-Alder-Cycloaddition von Cyclopentadien mit Methylvinylketon (Schema 6). Anders als bei den Lithium-, Barium-, Calcium-,

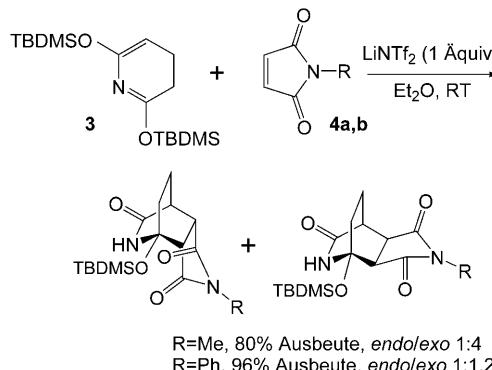


Schema 6.

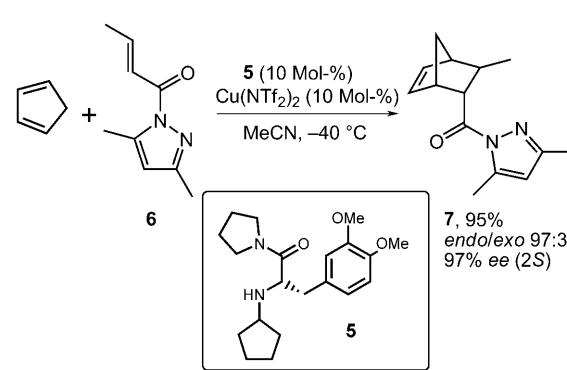
Magnesium- und Zinktriflimidaten waren mit La(NTf₂)₃·nH₂O schon 1 Mol-% des Katalysators ausreichend.^[48] Eine kinetische Analyse zeigte, dass die mit La(NTf₂)₃·H₂O katalysierte Reaktion 1440-mal schneller ablief als der nichtkatalysierte Prozess, während das analoge Triflat, La(OTf)₃·H₂O, nicht beschleunigend wirkte. Neben dem Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit verfügen die Triflimidatsalze auch über ein interessantes Löslichkeitsprofil. La(NTf₂)₃·H₂O zeigte eine höhere Aktivität in CH₂Cl₂ als die verwandten Perfluoralkyltriflimidate La(NTf₂C_nF_{2n+1})₃·H₂O mit höheren Lewis-Aciditäten, die in diesem Lösungsmittel schlechter löslich waren. Die Löslichkeit scheint daher ein Parameter zu sein, über den sich die Reaktivität von Lewis-Supersäuren steuern lässt.^[48,102]

Aus Cu(OTf)₂ oder Cu(NTf₂)₂ und einem von L-DOPA abgeleiteten Liganden wurden gezielt *in situ* künstliche Diels-Alderasen aufgebaut.^[103,104] 2–10 Mol-% dieser chiralen Komplexe zeigten in einer *endo*-(2S)-selektiven Diels-Alder-Reaktion mit α,β-ungesättigten 1-Acyl-3,5-dimethylpyrazolen ihre Wirkung.^[104] Unter Verwendung der aktiveren Lewis-Säure, des Cu(NTf₂)₂-Komplexes mit dem chiralen Liganden **5**, konnten die Cycloadditionen von konjugierten Amiden mit Dienen bei tieferen Temperaturen effizienter durchgeführt werden als mit dem Cu(OTf)₂-Komplex, sodass sie im Allgemeinen mit besseren *endo*- und Enantioselektivitäten zu den Diels-Alder-Addukten führten. Beispielsweise ergab die Reaktion zwischen dem *trans*-Crotyl-Dienophil **6** und Cyclopentadien das Produkt **7** (Schema 7).

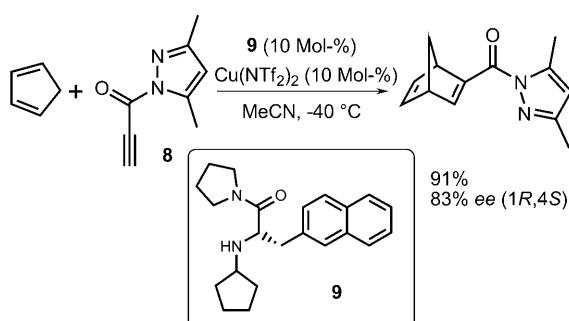
Diese Methode wurde auch auf [4+2]- und [2+2]-Cycloadditionen von Propinamidderivaten wie **8** mit Dienen und Enolethern angewendet.^[105] Erst mit der Kombination aus Cu(NTf₂)₂ und dem naphthylierten Ligand **9** gelang es, die im



Schema 5. TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl.



Schema 7.

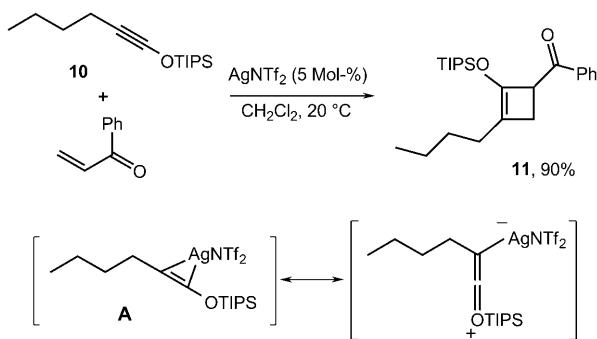


Schema 8.

Vergleich zu Alkenen weniger reaktiven Alkine als Dienophile umzusetzen (Schema 8).^[105]

3.1.2. [2+2]-Cycloadditionen

Kürzlich wurde über [2+2]-Cycloadditionen von Siloxyalkinen mit ungesättigten Ketonen, Estern und Nitrilen durch einen Silbertriflimidat-katalysierten Prozess berichtet.^[106] In einer Modellreaktion zwischen 1-Triisopropylsiloxy-1-hexin (**10**) und Phenylvinylketon wurden verschiedene Reagentien erprobt. AgNTf_2 (5 Mol-%) lieferte dabei bessere Ergebnisse als AgSbF_6 und AgOTf und ergab das Siloxycyclobuten **11** innerhalb von wenigen Minuten in 90% Ausbeute (Schema 9). Durch die Reaktion gelang die Synthese mehr-

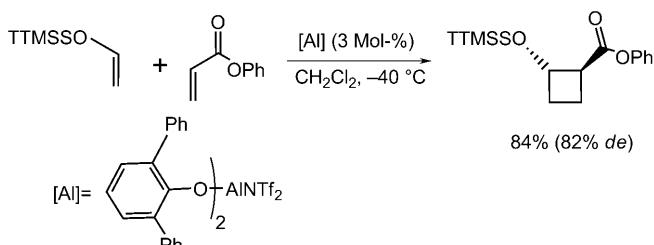


Schema 9. TIPS = Triisopropylsilyl.

ererer Siloxycyclobutene in 68–83 % Ausbeute. Aus den Reaktionen zwischen **10** und *E*- sowie *Z*-Methylcrotonat wurde das gleiche 2,4-disubstituierte Regioisomer von Siloxycyclobutene erhalten. Diese Beobachtung stimmt mit einem Mechanismus überein, in dem die Bildung des intermediären Silber-Siloxylalkin- π -Komplexes **A** unter Aktivierung der Dreifachbindung gegenüber der herkömmlichen σ -Lewis-Säure-Aktivierung des Enons begünstigt ist.

Ein weiteres interessantes Merkmal der Triflimidate ist die Möglichkeit der Einstellung ihrer Reaktivität und Stereoselektivität über ihre stöchiometrische Zusammensetzung, Koordination und sterische Hinderung. Ein Beispiel dafür ist eine hochselektive [2+2]-Cycloaddition aus Aldehyden erhaltenen Tris(trimethylsilyl)enoether mit Acrylaten. Die Verwendung von 3 Mol-% EtAlCl_2 oder $\text{Et}_2\text{AlINTf}_2$ führt zu

einer effizienten, wenn auch mäßig stereoselektiven Katalyse, während die zu starken Lewis-Säuren $\text{EtAl}(\text{NTf}_2)_2$ und $\text{Al}(\text{NTf}_2)_3$ nur geringe Ausbeuten ergaben. Das Problem der uneinheitlichen Katalyseeffizienz und Stereoselektivität in dieser schwierigen Kupplung zwischen empfindlichen Reaktionspartnern wurde durch die Verwendung von 3 Mol-% des sperrigen Bis(2,6-diphenylphenoxid)aluminiumtriflimidats gelöst (Schema 10). Das *trans*-Isomer des Cyclobutanderivats wurde in 84 % Ausbeute und mit 82 % Diastereomerenüberschuss erhalten.^[43,44]

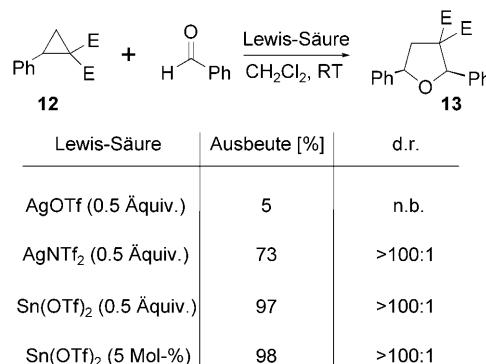


Schema 10. TTMSS = Tris(trimethylsilyl)silyl.

Für das Substrat mit der voluminösen Tris(trimethylsilyl)silyloxy-Gruppe wurde eine effiziente Reaktion beobachtet, jedoch nicht für Derivate mit den säureempfindlichen TMS- oder TIPS-Gruppen, da diese unter den Reaktionsbedingungen zersetzt wurden. Die entscheidende Balance zwischen milder Lewis-Acidität und sterischer Hinderung zwischen dem Katalysator und dem silylierten Nucleophil wurde durch die Wahl des richtigen Gegenions für Tf_2N^- hergestellt.

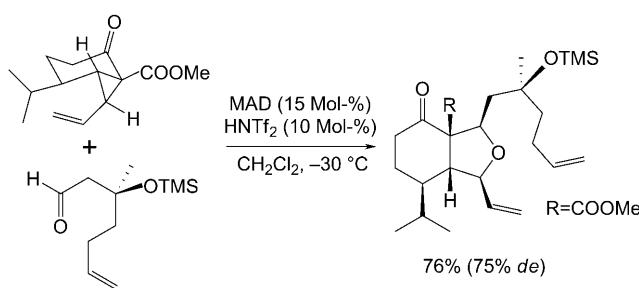
3.1.3. [3+2]-Cycloadditionen

Es wurde gezeigt, dass AgNTf_2 die hochdiastereoselektive [3+2]-Cycloaddition von Benzaldehyd und dem Donor-Acceptor-substituierten Cyclopropan **12** als 1,3-Kohlenstoffdipol katalysiert, die in 73 % Ausbeute zu dem funktionalisierten *cis*-2,5-disubstituierten Tetrahydrofuran **13** führt.^[107] AgNTf_2 , das einzige für diese Reaktion untersuchte Triflimidat, war ein besserer Katalysator als AgOTf , doch mehrere Metalltriflate, insbesondere $\text{Sn}(\text{OTf})_2$, lieferten ebenfalls gute Ergebnisse (Schema 11).



Schema 11.

Dass sich durch den Einsatz sperriger Aluminiumtriflimidat-Reagentien die Zersetzung von empfindlichen Stoffen vermeiden lässt,^[43,44] wurde erneut durch [3+2]-Cycloadditionen und formale [4+2]-Cycloadditionen von aliphatischen Aldehyden mit Donor-Acceptor-Cyclopropanen bzw. -Cyclobutanen veranschaulicht.^[45,46] Das durch Protonolyse aus MAD^[108] (Methylaluminium-bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenoxid) mit HNTf₂ in situ gebildete MADNTf₂ schien der beste Katalysator für diese Reaktionen zu sein, da sich die aliphatischen Aldehyde mit vielen anderen Lewis-Säuren zersetzen. Dieses Triflimidatreagens wurde erfolgreich in einer asymmetrischen Totalsynthese von (+)-Polyanthellin A zum Aufbau eines Tetrahydrofuran-Schlüsselintermediats eingesetzt (Schema 12).

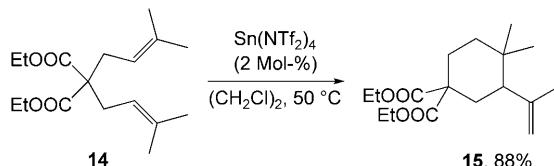


Schema 12. TMS = Trimethylsilyl.

3.2. Umlagerungen

3.2.1. Cycloisomerisierungen von 1,6-Dienen und Enallenen

Die erste Lewis-Säure-katalysierte Cycloisomerisierung von 1,6-Dienen unter Bildung funktionalisierter Cyclohexane gelang durch die Katalyse mit Sn(NTf₂)₄,^[109] während die normale 1,6-Dien-Cycloisomerisierung hauptsächlich zu Fünfringen führte.^[110] Bei einer Modellreaktion mit dem sperrigen Bisprenylmalonatderivat **14** war Sn(NTf₂)₄ aktiver als andere Zinnsalze oder Metalltriflate und -triflimidate. In Gegenwart von 2 Mol-% Sn(NTf₂)₄ wurde das Cyclohexan-derivat **15** in 88% Ausbeute erhalten (Schema 13).

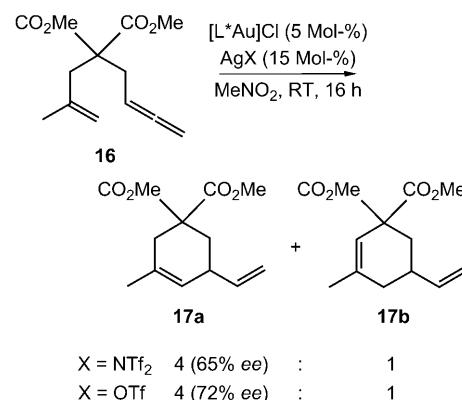


Schema 13.

Die Methode wurde auf eine Reihe von 1,6-Dienen mit unterschiedlich substituierten Doppelbindungen angewendet, und es wurden Cycloisierungsausbeuten von 46–92% erzielt. Die Umlagerung umfasste eine, vermutlich durch Zinn(IV)-aktivierte, Markownikow-Addition einer Doppelbindung an die andere, was einen Carbokationen-Mechanismus annehmen lässt, in dem die Ringgröße durch die Olefinsubstitution gesteuert werden könnte. Der Austausch einer Esterfunktion gegen eine Cyan-, Keto-, Sulfono- oder Phosphonogruppe

führte zur Bildung unterschiedlich funktionalisierter Cyclohexanderivate.

Die enantioselektive Variante einer strukturell und mechanistisch ähnlichen Cycloisomerisierung von 1,6-Enallen zu Vinylcyclohexenen kann durch in situ gebildete kationische Gold(I)-Spezies katalysiert werden.^[111] Bei der Bildung der beiden isomeren Vinylcyclohexene **17a** und **17b** aus **16** lieferte [Au(3,5-Xylyl-binap)]NTf₂ 65% ee für das Hauptisomer **17a**, das entsprechende Triflat ergab sogar 72% ee (Schema 14).

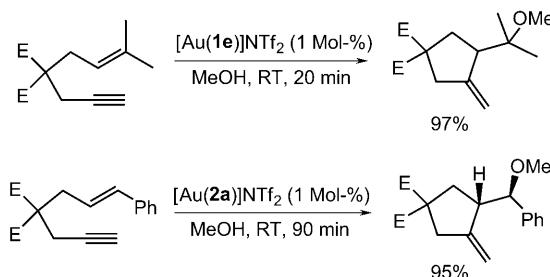


Schema 14. L* = (R)-3,5-Xylyl-Binap.

Einige mechanistische Untersuchungen weisen auf eine mögliche Beteiligung von Ag⁺ in dem Prozess hin. Konkurrenzierende Ag⁺- und H⁺-katalysierte Nebenreaktionen könnten die mäßigen Enantiomerenüberschüsse dieser Reaktionen erklären.

3.2.2. Cyclisierung von 1,n-Eninen und 1,n-Diinen

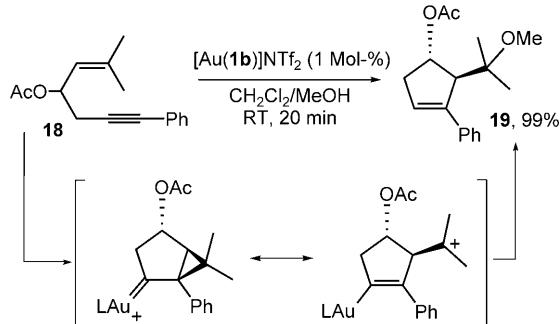
Die goldkatalysierte Cycloisomerisierung von Eninen in Prozessen, die durch Protoneneliminierung oder durch eine intra- oder intermolekulare Addition von Heteronucleophilen oder Arenen abgeschlossen werden, wurde in den letzten Jahren ausgiebig untersucht.^[62,80,82,112] Verschiedene Katalysatoren wie [Au(PR₃)]NTf₂ mit Phosphanliganden oder entsprechende NHC-Komplexe (Schema 2, 3) waren für Cycloisomerisierungen verschiedener 1,6-Enine sowie 1,5-Enine und für die nicht begünstigte Methoxycyclisierung von 1,6-Eninen zu Methoxymethylidencyclopantan-Derivaten erfolgreich (Schema 15).^[84,87]



Schema 15. E = COOMe.

Diese neuen Goldtriflimide waren auch in anderen Umwandlungen außerordentlich aktiv, einschließlich der Conia-En-Reaktion, der Rautenstrauch-Reaktion,^[113] Propargyl-Claisen-Umlagerungen,^[49] der intramolekularen Hydroarylierung von Alkinen^[84] und der Alkoxylierung (Carben-Transferreaktion) von Ethyldiazoacetat.^[87] Diese Reaktionen wurden allgemein mit geringeren Katalysatormengen (0.01–1 Mol-%) und kürzeren Reaktionszeiten durchgeführt als ähnliche frühere Beispiele mit Metalltriflates oder Hexafluorantimonaten.^[84]

Es wurde auch die Cyclisierung von 1,5-Eninen wie **18** zu Cyclopentenderivaten durch Goldkatalysatoren mit sperrigen Biphenylphosphanliganden (1 Mol-%) beschrieben.^[50] Während das Triphenylphosphan-Goldtriflimid das Cyclopentenderivat **19** in 58% Ausbeute ergab, verbesserte die Verwendung eines voluminöseren Katalysators mit dem Ligand **1b** bei 99% Ausbeute sowohl die Reaktivität als auch die Selektivität beträchtlich (Schema 16), was weitere Aspekte für die Feineinstellung von Triflimidatkatalysatoren erkennen lässt. Die Umwandlung führte stereoselektiv über eine 5-*endo*-Cyclisierung zum *anti*-Produkt.

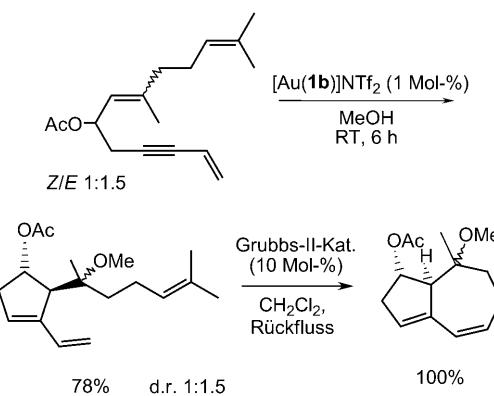


Schema 16.

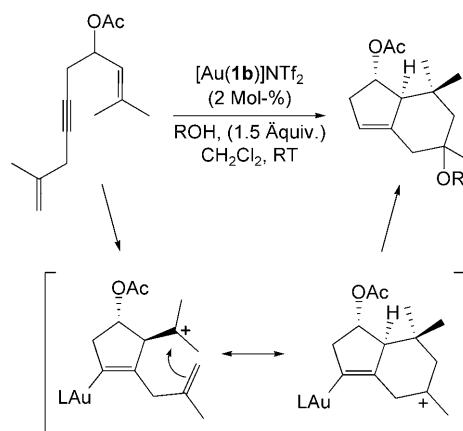
Sowohl Veränderungen des Substitutionsmusters im Substrat als auch unterschiedliche Hydroxynucleophile, einschließlich primärer, sekundärer oder phenolischer Hydroxygruppen und selbst Essigsäure, wurden in dieser Reaktion toleriert. In einem anderen Beispiel folgte auf diese goldkatalysierte Alkoxycyclisierung eine Ringschlussmetathese zu funktionalisierten Bicyclo[5.3.0]decanen und Bicyclo[6.3.0]undecanen, die die Kernstruktur von Terpenoiden aus der Wurzelrinde von *Dictamnus dasycarpus* darstellen (Schema 17).^[50]

Durch die Kombination von En-Cyclisierung mit einem weiteren Kation-Olefin-Anellierungsschritt bei Verwendung von 1,8-Dien-4-inen wurde ein neuer und einfacher Syntheseweg für Bicyclo[4.3.0]nonene gefunden (Schema 18).^[51] Während mit MeOH als Abfangreagens (1.5 Äquiv.) das monocyclische Alkoxycyclopenten in großem Ausmaß als Nebenprodukt entsteht, war seine Bildung durch Verwendung schwächerer Nucleophile wie Phenole, Carbonsäuren oder Carbamate deutlich eingeschränkt.

Kürzlich wurde berichtet, dass der sperrige Komplex $[\text{Au}(\mathbf{1b})]\text{NTf}_2$ auch die ungewöhnliche Cycloisomerisierung von 1,9- und 1,10-Diinen zu mittleren Cycloalkinen katalysiert. Es wurde angenommen, dass der Prozess über den



Schema 17.

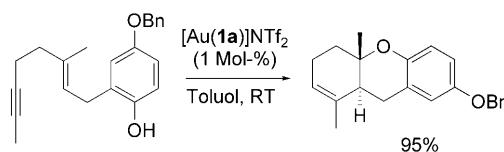


Schema 18.

nucleophilen Angriff eines Goldacetylids am goldaktivierten Alkin abläuft.^[52]

$\text{Ph}_3\text{PAuNTf}_2$ katalysierte auch die Cycloisomerisierung von Eninen für die Synthese von racemischen^[114] und nicht-racemischen^[115] axial-chiralen Biarylen.

Die Nachahmung von enzymkatalysierten Polyen-Carbocyclisierungen ist für Chemiker und Biochemiker ein faszinierendes Forschungsgebiet. Die Entwicklung der katalytischen stereoselektiven Cyclisierung von mehrfach ungesättigten Substraten ist ein wesentlicher Fortschritt in diesem Bereich. In diesem Zusammenhang wurde kürzlich über eine goldkatalysierte intramolekulare 6-*endo*-dig-Phenoxycyclisierung von 1,5-Eninen als Tandemprozess mit dem Phosphan-Goldtriflimidat $[\text{Au}(\mathbf{1a})]\text{NTf}_2$ als Katalysator berichtet (Schema 19).^[116] In dieser biomimetischen Reaktionskaskade zur Bildung eines tricyclischen Derivats, das in natürlichen Hydrochinon-Sesquiterpen-Derivaten vorkommt, war $[\text{Au}(\mathbf{1a})]\text{NTf}_2$ besser zur elektrophilen Alkinaktivierung geeignet



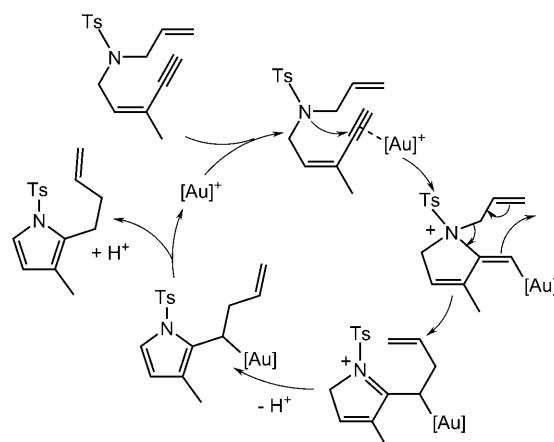
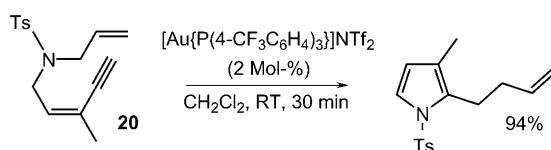
Schema 19. Bn = Benzyl.

als andere Komplexe, einschließlich *in situ* gebildetes $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{SbF}_6]$ und AuCl_3 . Der Anwendungsbereich der Reaktion war groß, und der Prozess verlief mit nur 1 Mol-% Katalysator systematisch schnell mit hohen Ausbeuten. Ein Anwendungsbeispiel ist die Cyclisierung von Phenoxy-1,5,9-dienin, die erfolgreich zu dem entsprechenden tetracyclischen Derivat führte.

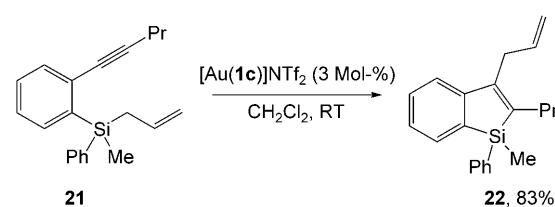
3.2.3. Umlagerungen von N- und Si-haltigen ungesättigten Substraten

Es wurde über eine Gold(I)-triflimidat-katalysierte Aza-Claisen-Umlagerung zur Synthese verschiedener Pyrroliderivate in hohen Ausbeuten, mit kurzen Reaktionszeiten und unter milden Bedingungen berichtet.^[49] Die Reaktion umfasste eine 5-*exo*-Cyclisierung von Substraten wie 1-(N-Allyl-N-tosylamino)pent-2-en-4-in (**20**) mit einem Methyl- oder Phenylsubstituenten in 3-Stellung. In dieser Umwandlung erhöhte der stark elektrophile Katalysator $[\text{Au}\{\text{P}(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\}\text{NTf}_2]$ die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu anderen Gold(I)-Triflimidaten oder AuBr_3 erheblich. Aus mechanistischer Sicht war in Anbetracht der Ergebnisse das Auftreten eines intermediären Allylkations denkbar,^[117,118] doch verschiedene Experimente verwiesen stattdessen auf einen Mechanismus mit einem konzertierten Aza-Claisen-Prozess (Schema 20).

Strukturell ähnlich, doch mechanistisch verschieden ist die ungewöhnliche Umlagerung von Allylsilanen mit Alkin-einheiten. Der AuNTf_2 -Komplex des sperrigen Liganden *o*- $\text{PhC}_6\text{H}_4(t\text{Bu})_2\text{P}$ katalysierte beispielsweise die Isomerisierung von **21** zum 3-Allyl-1-silainden **22**.^[53] Wie in anderen Beispielen verbesserte die Verwendung des voluminösen Katalysators $[\text{Au}(\mathbf{1c})\text{NTf}_2$ (3–12 Mol-%) die Ausbeute dieser Isomerisierung. Die Reaktion war mit zahlreichen Substituenten am Alkinende und verschiedenen Allylsilanresten



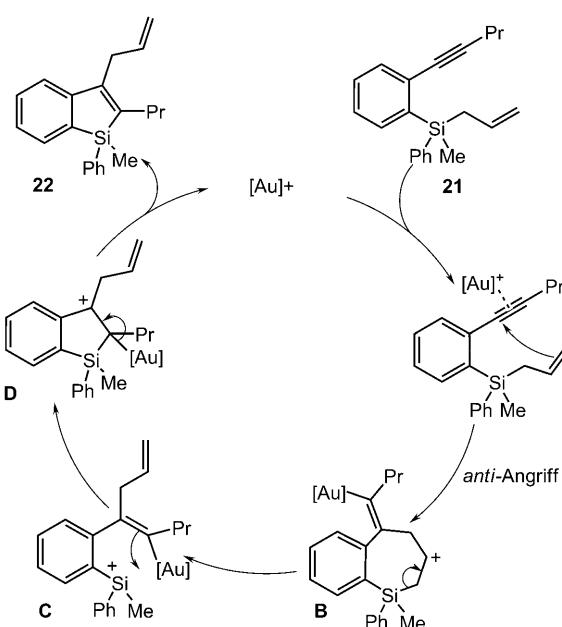
Schema 20. Ts = Tosyl.



Scheme 21.

verträglich, und die Isomerisierung gelang auch mit Allylgermanderivaten (Schema 21).

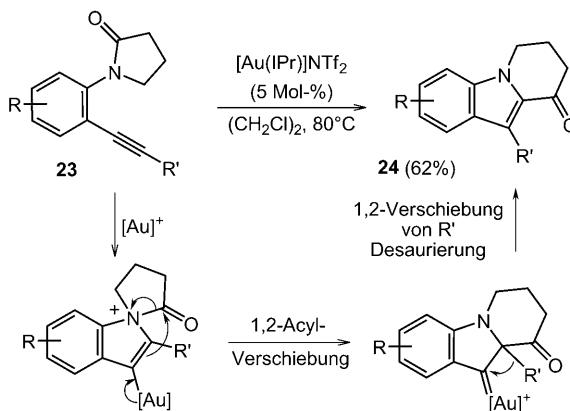
Es wurde angenommen, dass die Reaktion mit einer π -Aktivierung der Alkineinheit durch $[\text{Au}]^+$ beginnt und dann über eine intramolekulare Addition der anhängenden Allylgruppe verläuft, wodurch das Siebenring-Intermediat **B** entsteht. Der anschließenden Ringöffnung zur Alkenyl-Gold-Silylium-Spezies **C** folgt der elektrophile Ringschluss durch das Silyliumion zum Alkylgold-Kation **D**, das durch Abspaltung von $[\text{Au}]^+$ den Silacyclus **22** ergibt (Schema 22).



Scheme 22.

Ortho-heterosubstituierte Arylalkine sind ausgezeichnete Substrate für Au- und Pt-katalysierte Cycloisomerisierungen, insbesondere dann, wenn das Heteroatom eine Gruppe enthält, die eine Verschiebung eingehen kann (Allyl, Benzyl, Alkoxyalkyl, Acyl, Sulfonyl, Trimethylsilyl). Eine Gemeinsamkeit dieser Reaktionen ist die selektive 1,3-Verschiebung der labilen Gruppe am Heteroatom unter Bildung eines Alkenylmetall-Intermediats in einem Prozess, der dem in Schema 20 gezeigten ähnelt.^[118–120] Kürzlich wurde eine alternative Strategie entwickelt, die auf der schwierigeren 1,2-Verschiebung beruht. Aus den γ -Lactamen **23**, die sich von *ortho*-Alkinylanilin ableiten, konnten die an ein cyclisches Keton anellierten Indolderivate **24** über eine Sequenz aus metallkatalysierter Cyclisierung, 1,2-Acyl-Verschiebung und

abschließender 1,2-Verschiebung der R'-Gruppe erhalten werden.^[121] Bei Verwendung von [Au(IPr)]NTf₂ als Katalysator wurde für **24** (R = H, R' = nBu) eine Ausbeute von 62 % erzielt (Schema 23).



Schema 23.

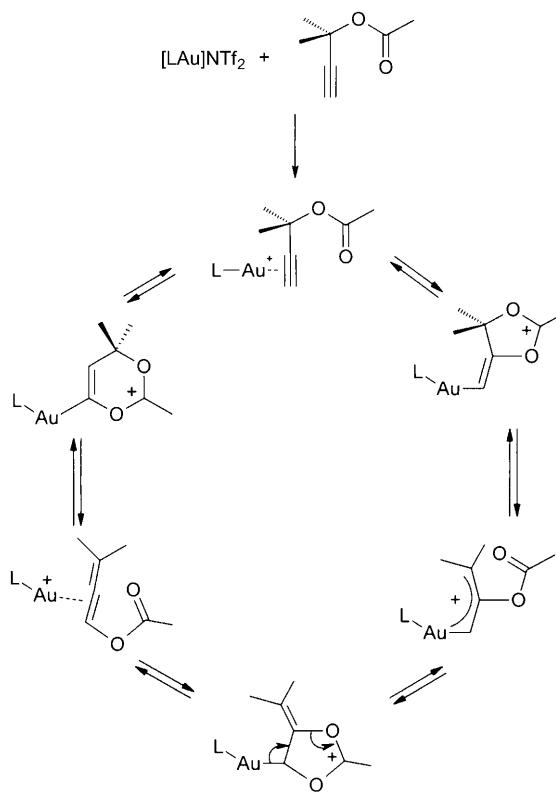
Die Anwendung dieses Prozesses auf die Cyclisierung von *N*-(Pent-2-en-4-inyl)-β-lactamen ermöglichte eine einfache Synthese zu 5,6-Dihydro-8*H*-indolizidin-7-onen. In dieser Reaktion war [Au(IPr)]NTf₂ effizienter als [Au(PPh₃)]NTf₂ und PtCl₄ und lieferte Ausbeuten bis 90 %. Es wurden mehrere Substitutionsmuster am β-Lactam und der Enin-Einheit toleriert, allerdings gingen interne Alkine und Pyrrolidone keine Cyclisierung ein. Den Nutzen dieser Methode zeigt eine Anwendung in der formalen Synthese von reduziertem Indolizidin.^[122]

3.2.4. Reaktivität von Propargyl- und Allencarboxylaten

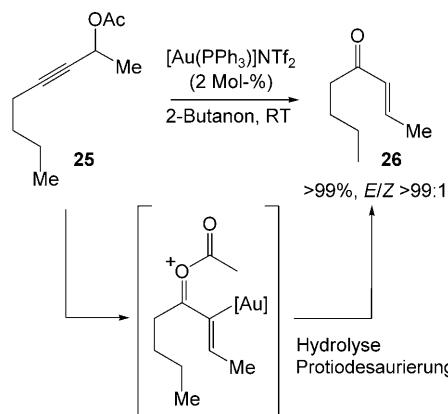
Die Umlagerung von Propargylcarboxylaten und -derivaten ist ein Hauptgebiet der Goldkatalyse.^[123–125] In Abhängigkeit von den Reaktionsparametern wie Substrat, Ligand, Oxidationsstufe des Golds, Lösungsmittel usw. kann eine große Vielfalt an Umlagerungsprodukten durch 1,2-^[113,126–128] oder 1,3-Acyloxy-Verschiebung (auch als 3,3-Umlagerung bezeichnet) gebildet werden.^[129–134] Wie kürzlich vorgeschlagen wurde, liegen alle Schlüsselintermediate dieser Prozesse in einem schnellen Gleichgewicht vor, einem „Gold-Karussell“,^[123] das die Bildung der vielfältigen und manchmal nicht vorhergesehenen Produkte in goldkatalysierten Reaktionen von Propargylestern erklärt (Schema 24).

Propargylester mit einem endständigen Alkin oder einem durch eine elektronenziehende Gruppe substituierten Alkin gehen allgemein eine 1,2-Verschiebung ein, obwohl die 3,3-Umlagerung häufig in Reaktionen von sterisch und elektro-nisch neutralen, internen C-C-Dreifachbindungen vorkommt.

Die katalytische Reaktion eines Propargylacetats wie **25** mit Phosphoran-Goldtriflimidat führte zu einer effizienten 3,3-Umlagerung unter Bildung des entsprechenden α,β-ungesättigten Ketons **26** (Schema 25).^[47] Die Reaktion von Propargylacetaten, die sich von Aldehyden ableiten, in wasserhaltigem Butanon erforderte nur 2 Mol-% [Au(PPh₃)]NTf₂ und lieferte vollständig stereoselektiv die *E*-konfigurierten β-



Schema 24.

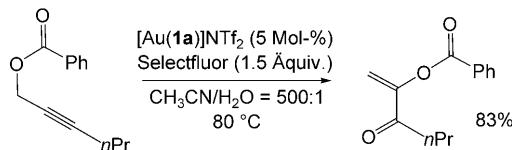


Schema 25.

monosubstituierten Enone. Ähnliche Umwandlungen der von Ketonen abgeleiteten Propargylacetate erschienen zunächst schwierig, doch sie gelangen schließlich, indem [Au(PPh₃)]NTf₂ (5 Mol-%) in Form einer verdünnten Aceton-Lösung zu einer Lösung der Reaktanten in CH₃CN/Wasser (80:1) gegeben wurde. Hier wird deutlich, dass sich die Reaktivität von Metalltriflimidat-Katalysatoren auch über die Polarität des Reaktionsmediums steuern lässt.

Die Umlagerung dieser Propargylacetate in Gegenwart von *N*-Brom- oder *N*-Iodsuccinimid (NBS oder NIS) führte hocheffizient zur Bildung von α-Halogenenonenen.^[135] Mit anderen Katalysatoren, einschließlich eines sperrigen [Au(PR₃)]NTf₂-Reagens, Dichloro(2-picolidinato)gold(III) oder

PtCl₂, wurden weniger effiziente Prozesse beobachtet. Die Menge an Wasser im Medium beeinflusste sowohl die Effizienz als auch die Stereoselektivität stark. Hohe Ausbeuten und vollständige Stereoselektivitäten wurden beobachtet, wenn das optimale Aceton/Wasser-Verhältnis von 800:1 eingehalten wurde (1.4 Äquiv. H₂O in Bezug auf das Substrat). Der Einsatz von Selectfluor anstelle von NBS/NIS führte nicht zu α -Fluorenonen, sondern zu α -Benzoyloxyenonen (Schema 26). Diese unerwartete Reaktion wurde mit der

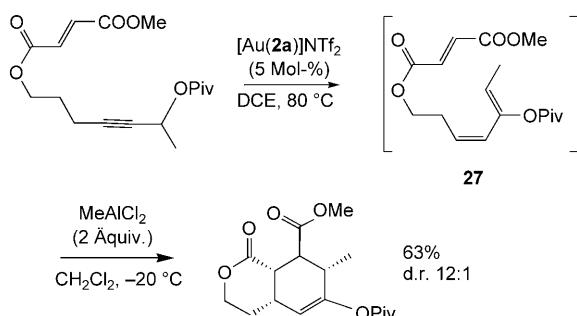


Schema 26.

elektrophilen Fluorierung am Goldzentrum im Oxocarbeniumintermediat erklärt (Schema 25). Das dadurch entstehende oxidierte Gold(III)-Intermediat cyclisiert dann unter Verdrängung von Benzoat durch die Addition eines Wasserstoffmoleküls, worauf die [Au-F]⁺-Einheit reduktiv eliminiert wird.^[136] Eine sorgfältige Optimierung der Reaktionsbedingungen zeigte, dass [Au(PPh₃)NTf₂] die voluminöseren Triflimidate, Dichloro(2-picolidinato)gold(III) und PtCl₂ in der Aktivität übertraf, während Tf₂NH die Reaktion nicht katalysierte.

Zur Förderung der ansonsten nicht begünstigten 1,2-Acyloxy-Wanderung für Substrate wie **25**, um 2-Acyloxy-1,3-diene zu erhalten, waren die Verwendung des NHC-Komplexes [Au(IPr)]NTf₂ (5 Mol-%) anstelle eines Phosphan-Komplexes sowie der Austausch der Acetatfunktion gegen das größere Pivalat entscheidend.^[137] Viele verschiedene Propargylcarboxylate, die am Alkinende mit einer Alkylgruppe substituiert waren, ergaben die gewünschten 2-Pivaloxy-1,3-diene, wie **27**, in allgemein guten Ausbeuten und mit hohen Diastereoselektivitäten (Schema 27).

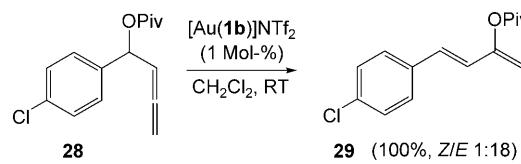
Für diese Reaktion war [Au(IPr)]NTf₂ ein einzigartiger Katalysator, was den hohen Nutzen von [Au(NHC)]NTf₂-Komplexen in der Synthese verdeutlichte. Diese Methode ermöglicht die atomökonomische Synthese von substituierten Dienylestern, die zuvor durch goldkatalysierte 3,3-Umlagerung aus Trimethylsilyl-substituierten Propargylestern syn-



Schema 27. DCE = Dichlorethan, Piv = Pivaloyl.

thesiert wurden.^[134] Symmetrische und unsymmetrische Propargyl-1,4-bis(acetate) wurden unter Katalyse durch 5 Mol-% [Au(IPr)]NTf₂ oder 2 Mol-% [Au(PPh₃)NTf₂] in guten Ausbeuten in 2,3-Bis(acetoxy)-1,3-diene umgewandelt.^[138]

Allenylcarbinolester können auch eine 3,3-Umlagerung durchlaufen; in Gegenwart des sperrigen Komplexes [Au(1b)]NTf₂ resultiert diese Isomerisierung in 1,3-Butadienyl-2-olestern.^[139] Während die Umwandlung eines Modellsubstrats durch AuBr₃ und AgNTf₂ nur wenig effizient verlief, katalysierte der Gold(I)-Komplex mit **1b** (1 Mol-%) diese Umlagerung in quantitativen Ausbeuten. Neben Acetat wurden auch andere Estergruppen, wie Benzoat und Pivalat, unter 1,3-Acyloxy-Verschiebung binnen kürzerer Reaktionszeiten quantitativ umgesetzt, wie durch die Umwandlung von **28** zu **29** gezeigt wurde (Schema 28).



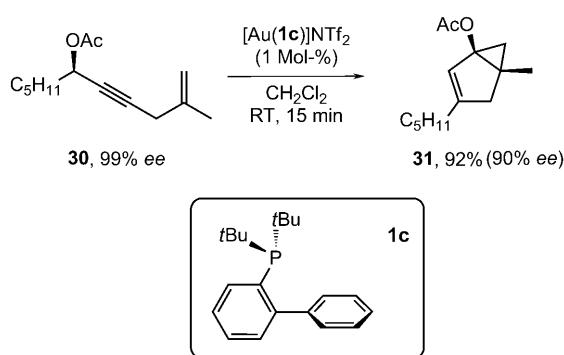
Schema 28.

Eine umfassende Auswahl an Allensubstraten, die entweder aus aromatischen und aliphatischen Aldehyden oder Ketonen gebildet wurden, konnte hoch stereoselektiv mit *E/Z*-Verhältnissen > 8:1, bis hin zu 19:1, isomerisiert werden.

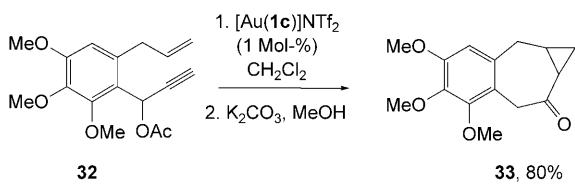
Ein neuartiger Zugang zu Cyclopent-2-eniminen beruht auf einer [4+1]-Anellierung zwischen Propargyltosylaten mit einem tertiären oder quartären Kohlenstoffzentrum in Homopropargylstellung und *N*-Tosyliminen unter Katalyse mit [Au(1a)]NTf₂.^[140] Diese Reaktion beginnt mit einer 1,2-Verschiebung der Tosyloxygruppe, wobei die S-O-Bindungen eine besondere Rolle spielen.

Komplexe des Biphenylphosphan-Liganden **1c** und ähnliche voluminöse Gold(I)-Komplexe sind effiziente Katalysatoren für die selektive Tandem-Cycloisomerisierung von funktionalisierten Eninacetaten wie **30**. Die Cycloisomerisierung von 5-En-2-in-1-ylacetaten führte unter milden Reaktionsbedingungen, vermutlich über die Bildung von 1,4-Enallen-Intermediaten, zu Acetoxybicyclo[3.1.0]hexenen (72–99 % Ausbeute).^[141] Interessanterweise konnte das enantiomerenreiche Substrat **30** (99 % ee) mit guter Chiralitätsübertragung in den Bicyclus **31** (90 % ee) umgewandelt werden (Schema 29).

Der Katalysator [Au(1c)]NTf₂ vermittelte auch die Cycloisomerisierung von 1,7- und 1,8-Eninen mit einer Propargylacetat-Einheit und ermöglichte die Bildung von Cyclopropyliden-derivaten, die an Sieben- und Achtringe anelliert sind. Dies veranschaulicht die Umwandlung von **32** zu **33** in 80 % Ausbeute (Schema 30);^[142] das Goldtriflimidat [Au(1b)]NTf₂ oder PtCl₂ ergaben geringere Ausbeuten. Das Cyclopropyladdukt **33** wurde als Zwischenverbindung in der Totalsynthese eines neuen Allocolchinoid-Derivats verwendet.^[142]



Schema 29.



Schema 30.

3.2.5. Umlagerung von Epoxyalkinen

Neben Carboxylaten und Tosylaten sind auch Oxirane latente interne Nucleophile, die Gold-Alkin-Komplexe unter Bildung einer C-C-Bindung angreifen können.^[143–145] Gold(I)-triflimidate scheinen eine bevorzugte Katalysatorklasse für die Cycloisomerisierung von 2-Alkinylarylepoxyden zu 3-Acylindenen zu sein.^[146] So wurden bei der Behandlung einer Diastereomerenmischung von 2-Alkinylarylepoxyd **34** mit 3 Mol-% $[\text{Au}(\text{PAd}_2n\text{Bu})]\text{NTf}_2$ in Benzol bei Raumtemperatur beide Isomere zu dem Acylinden **35** umgesetzt (90% Ausbeute, Schema 31). Üblichere Goldkatalysatoren wie AuCl_3 ,



Schema 31.

Dichloro(2-picolinato)gold(III) oder $[\text{Au}(\text{PMes}_3)_2\text{Cl}]\text{BF}_4^-$ führten zu unselektiven Reaktionen bei geringen Umsätzen. Substrate mit terminalen Alkinen oder mit Alkinen, die durch voluminöse Gruppen (*t*Bu, SiMe_3) substituiert sind, sowie solche mit einer Epoxyestereinheit gingen keine Reaktion ein.

Der vorgeschlagene Mechanismus für die Isomerisierung von Epoxyalkinen zu Acylindenen umfasst die Ringöffnung eines Oxepinintermediats mit anschließender Recyclisierung/Goldabspaltung. Dieser Mechanismus ähnelt dem zuvor für die Synthese von Silaindenen diskutierten (Schema 22)^[53] und

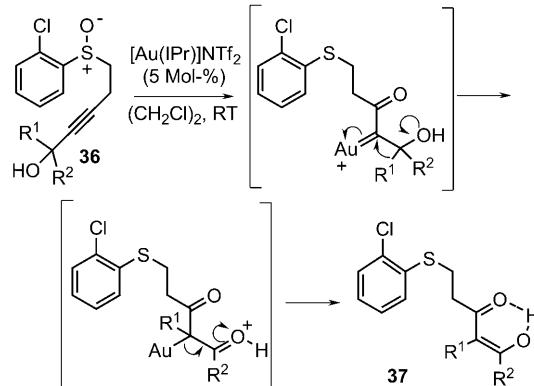
erklärte den intramolekularen Sauerstofftransfer, der durch ^{18}O -Markierungsexperimente nachgewiesen wurde.

Aufgrund der Nucleophilie ihrer π -Bindung können Indole auch als interne Nucleophile für den Angriff von Gold-Alkin-Komplexen fungieren. Eine entsprechende Umwandlung von Indolen mit einer Propargylgruppe an C3 zu 2-Indenylindol-Derivaten beginnt mit einer 1,2-Indol-Wanderung.^[147] Das Goldtriflimidat $[\text{Au}(1\mathbf{a})]\text{NTf}_2$ lieferte Ausbeuten von 50–82%; ähnliche Ergebnisse wurden mit dem analogen, *in situ* gebildeten SbF_6^- -Komplex erhalten.

3.2.6. Umlagerungen von Sulfinylalkinen

Kürzlich wurde eine goldkatalysierte intramolekulare Redoxreaktion mit Sulfinylalkinen entwickelt.^[148,149] In dieser Methode wirkte ein Sulfoxid, das an ein Alkin gebunden war, als internes Oxidationsmittel in einem Additions-Eliminierungs-Prozess, wodurch das Spektrum an einsetzbaren Nucleophilen für goldkatalysierte Additionen an Alkine erweitert wurde.

Bei Verknüpfung des Alkins mit einer Carbinoleinheit (sekundär oder tertiär), wie im Substrat **36**, fand bevorzugt ein Tandemprozess aus Sauerstoffatomtransfer und Pinacol-umlagerung statt, wodurch das β -Diketon **37** in mäßigen bis guten Ausbeuten gebildet wurde (Schema 32).^[149] Diese Umwandlung verlief mit einem interessanten Spektrum an Substraten, und der NHC-Komplex $[\text{Au}(\text{IPr})]\text{NTf}_2$ war weit-aus effizienter als $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{NTf}_2$ und Dichloro(2-picolidinato)gold(III).

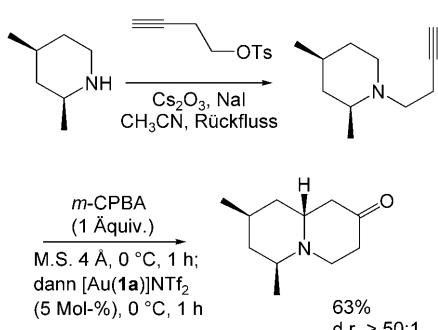


Schema 32.

In Gegenwart von 5 Mol-% $[\text{Au}(1\mathbf{a})]\text{NTf}_2$ wurden auf ähnliche Weise tertiäre Homopropargylanilin-Derivate zu den Tetrahydrobenz[b]azepin-4-onen umgesetzt. Entscheidend waren dafür die *in-situ*-Oxidation des Stickstoffatoms mit *m*-CPBA und der anschließende intramolekulare Sauerstoffatomtransfer vom Anilin-N-oxid zur goldaktivierten C-C-Dreifachbindung.^[150] $[\text{Au}(1\mathbf{a})]\text{NTf}_2$ lieferte etwas bessere Ergebnisse als das sperrige $[\text{Au}(1\mathbf{c})]\text{NTf}_2$, das elektrophile $[\text{Au}(\text{P}(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3)]\text{NTf}_2$ oder Dichloro(2-picolidinato)gold(III), während $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{SbF}_6$ und AgBF_4 schlechte Katalysatoren waren und PtCl_2 sowie Tf_2NH die Reaktion nicht katalysierten. Interessanterweise verlief die Reaktion bei

Substitution der Dreifachbindung mit elektronenziehenden Gruppen (COOMe, COMe, COPh und SO₂Me) auch ohne Goldkatalysator effizient.

Die Oxidation von terminalen Alkinen durch angeknüpfte N-Oxide wurde in der Synthese von Piperidin-4-onen genutzt. Diese wurden durch die Reaktion von tertiären But-3-inylaminen mit *m*-CPBA und anschließende Zugabe von [Au(PPh₃)]NTf₂ gebildet.^[151] Die Oxidation des tertiären Amins zum N-Oxid ermöglichte zunächst eine intramolekulare Redoxreaktion, die der Umwandlung in Sulfinylalkinen ähnelte (Schema 32); darauf folgte eine intramolekulare Hydridverschiebung, die zu einem zentralen Intermediat mit einer elektrophilen Iminiumgruppe und einem nucleophilen Goldenolat führte. Die Reaktionssequenz wurde mit einem intramolekularen Mannich-Ringschluss abgeschlossen. Die Umwandlung verlief mit guter bis ausgezeichneter Regio- und Stereoselektivität, wie die Synthese eines Indolizidinons, der fortgeschrittenen Zwischenverbindung in der Synthese von (\pm)-Cermizin C, in Schema 33 zeigt.

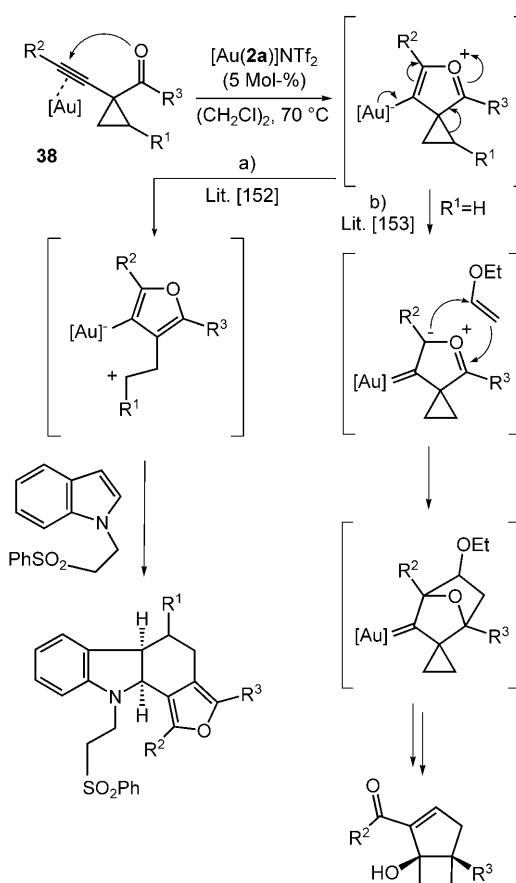


Schema 33. *m*-CPBA = meta-Chlorperbenzoic acid. M.S. = Molecular-sieve.

3.2.7. Umlagerungen von oxygenierten Homopropargyl- und Bis(homopropargyl)-Derivaten

Durch das Goldtriflimidat mit dem NHC-Liganden **2a** (5 Mol-%) wurden Cyclopropylpropargylketone wie **38** in situ in goldhaltige 1,4-Dipole überführt. Diese Spezies gehen mit dipolarophilen Indolen und Silylenolethern, Aldehyden und Ketonen sowie Iminen leicht schrittweise [4+2]-Anellierungen ein, die in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten zu den entsprechenden sechsgliedrigen Carbocyclen, Sauerstoff- oder Stickstoffheterocyclen führen.^[152] Diese Reaktion fand eine breite Anwendung und zeigte eine große Toleranz für funktionelle Gruppen. Der Katalysator [Au(**2a**)]NTf₂ war in diesen Anellierungen weitaus effizienter als [Au(PPh₃)]NTf₂, PtCl₂ und AuCl (Schema 34).

Mit dem gleichen Substrat, doch unter Verwendung von Ethylvinylether als Dipolarophil, katalysierte [Au(**2a**)]NTf₂ die Bildung von Hydroxybicyclo[3.2.0]heptan,^[153] der Kernstruktur von Naturstoffen wie Repräsentin F und Kelsoen. Der Grund für das veränderte Ergebnis mit Ethylvinylether anstelle von Silylenolethern oder Indolen liegt in ihrer größeren Reaktivität, wodurch die direkte Cycloaddition an das anfänglich gebildete Oxycarbeniumintermediat möglich war (Schema 34, rechts), anstelle der Ringöffnung des Cyclopro-



Schema 34.

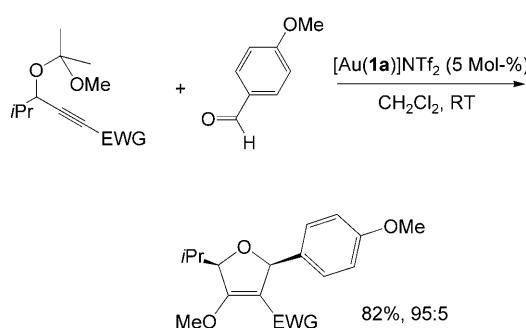
pans und Aromatisierung (links). Auch in dieser modifizierten Reaktion war [Au(IPr)]NTf₂ ein effizienterer Katalysator als PtCl₂ und AuCl₃.

Der Anwendungsbereich dieser goldkatalysierten Anellierungs/Cycloadditions-Methode wurde um die Bildung von goldhaltigen 1,3-Kohlenstoffdipolen für [3+2]-Cycloadditionen erweitert. [Au(PPh₃)]NTf₂ katalysierte die Reaktion von elektronenarmen Propargylketalen, die eine elektronenziehende Gruppe an der Dreifachbindung aufweisen, mit verschiedenen Enalen/Enonen, *p*-Methoxybenzaldehyd, Furan und 5-Methylthiophen, 2-Carboxaldehyden und *N*-Benzylindol.^[154] Die effizienten Reaktionen ermöglichen die Bildung von hochsubstituierten 2,5-Dihydrofuranen und Cyclopentenderivaten in 60–84 % Ausbeute mit einer *cis*-Stereoselektivität von 95:5, wobei eine Verschiebung/Fragmentierung der Ketaleinheit zu dem 1,3-dipolaren Schlüsselintermediat führte (Schema 35).

3.3. Acylierungen und Alkylierungen

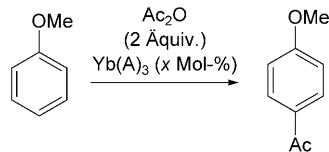
3.3.1. Arene als Nucleophile

Die Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol wurde mit 5–20 Mol-% Al(NTf₂)₃, (iPrO)₂Ti(NTf₂)₂ oder Yb(NTf₂)₃ untersucht.^[79] Diese Metalltriflimidate schienen unter den gleichen Bedingungen effizienter zu sein als die entsprechenden Triflate. Die Acylierungen lieferten quantitativ die entspre-



Schema 35. EWG = elektronenziehende Gruppe.

chenden Acetophenone mit selektiver Substitution in *para*-Position (Schema 36). Es wurden auch für Scandiumtriflimidat, für die Bis(perfluorbutylsulfonyl)amide $[M\{(C_4F_9SO_2)_2N\}_3]$ ($M = \text{Sc}^{\text{III}}, \text{Yb}^{\text{III}}$)^[102] und für das Lanthan-(III)-tris(perfluorbutylsulfonyl)methin $[\text{La}\{(C_4F_9SO_2)_3\text{C}\}_3]$ hohe Aktivitäten beobachtet.^[155]

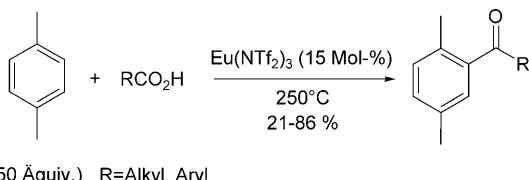


A	x	Bedingungen	Ausbeute [%]
OTf	20	MeNO_2 , 50 °C, 18 h	99
NTf ₂	20	MeNO_2 , RT, 4 h	99
N(SO ₂ C ₄ F ₉) ₂	5	Benzotrifluorid, 50 °C, 3 h	87
C(SO ₂ C ₄ F ₉) ₃	5	Benzotrifluorid, 50 °C, 3 h	91

Schema 36.

Interessanterweise konnten Carbonsäuren als einfache Acylierungsmittel unter Katalyse mit Metalltriflimidaten in ähnlichen Reaktionen verwendet werden, sodass Wasser als einziges weiteres Produkt entstand.^[156] $\text{Eu(NTf}_2)_3$ (15–20 Mol-%) war für die Acylierung von *p*-Xylol (50 Äquivalente) mit Heptansäure bei 250 °C ein besserer Katalysator als $\text{Sc(NTf}_2)_3$, $\text{Yb(NTf}_2)_3$, $\text{Bi(NTf}_2)_3$ und zahlreiche Metalltriflate. Bei dieser Temperatur führte die höhere Lewis-Acidität von $\text{Sc(NTf}_2)_3$ und $\text{Yb(NTf}_2)_3$ zu erheblichen Folgereaktionen der Ketonprodukte (Schema 37). Mono- und Dialkylbenzole, Anisol und Naphthole wurden mit einer Reihe von Carbonsäuren selektiv acyliert (21–86 % Ausbeute).

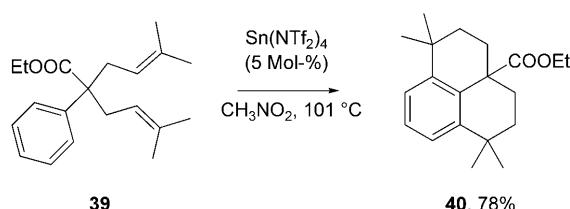
Bei 220 °C war $\text{Bi(NTf}_2)_3$ mit Abstand der effizienteste Katalysator; schon mit 1 Mol-% wurden die acylierten Addukte in akzeptablen Ausbeuten erhalten. Diese hohe Akti-



Schema 37.

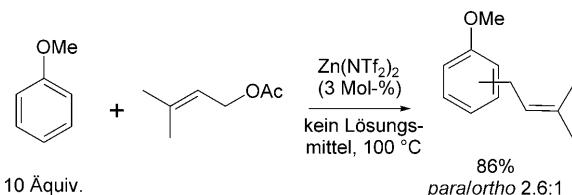
vität wurde ausführlich untersucht, und es wurde gezeigt, dass die Menge an kontinuierlich freigesetztem Wasser im Medium während des Acylierungsprozesses eine schnelle Hydrolyse von $\text{Bi(NTf}_2)_3$ bewirkte und folglich HNTf_2 erzeugte, das wesentlich zur Katalyse beitrug.^[156]

Es wurde über eine katalytische doppelte Friedel-Crafts-Allylierung mit dem Aryldienderivat **39** berichtet.^[109] Dieses Substrat wurde durch 5 Mol-% Zinn(IV)-Triflimidat zu der tricyclischen Verbindung **40** umgesetzt (78 % Ausbeute, Schema 38). Bemerkenswerterweise gingen analoge Substrate wie **14** (Schema 13) in Gegenwart des gleichen Katalysators unter ähnlichen Bedingungen eine 1,6-Dien-Cycloisomerisierung ein.



Schema 38.

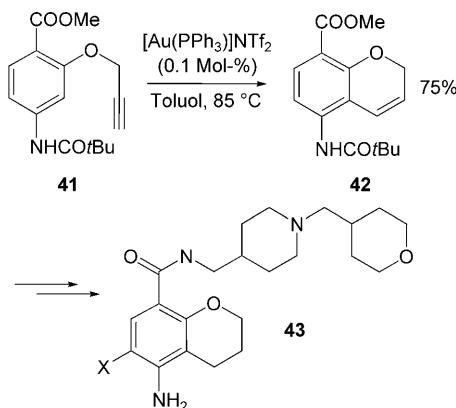
Die katalytische Friedel-Crafts-Allylierung mit Allylace- taten in Gegenwart von 3 Mol-% $\text{Zn(NTf}_2)_2$ ohne Zugabe von Lösungsmittel führte zur Bildung von Allylbenzolderivaten in 16–93 % Ausbeute bei guter *para*-Selektivität (*para/ortho* 2.6:1 bis 6.9:1). Die Kupplung von Anisol und Prenylacetat ergab das allylierte Produkt in 86 % Ausbeute im *para/ortho*-Verhältnis 2.6:1 (Schema 39). Ähnliche Ergebnisse wurden mit $\text{Ni(NTf}_2)_2$ erhalten.^[157]



Schema 39.

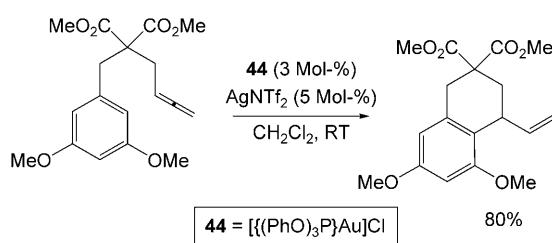
Die goldkatalysierte Cyclisierung von Aren-Alkinen verläuft allgemein als *n*-endo-dig-Cyclisierung und stellt eine effiziente Methode für die Synthese von anellierten (hetero)bicyclischen ungesättigten Verbindungen wie Chromenen oder 1,2-Dihydrochinolinen dar.^[158] Im Unterschied zu den bereits behandelten Friedel-Crafts-Reaktionen scheint für diese Reaktionen eine konkurrierende Katalyse durch Brønsted-Säure^[156] unwahrscheinlich, da die Protonenquelle hauptsächlich am entscheidenden Protodesaurierungsschritt zur Regenerierung des Goldkatalysators beteiligt ist und da Brønsted-Supersäuren AH Alkine weniger effizient aktivieren als ihre Gold(I)-Salze $[\text{LAu}] \cdot \text{A}$.^[159] Es wurde gezeigt, dass $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{NTf}_2$ solche Cyclisierungen ausgezeichnet katalysiert. Somit führte der Ringschluss eines desaktivierten Alkins mit Arylsubstituenten, **41**, in 75 % Ausbeute zum

Benzopyranderivat **42**, einer Zwischenverbindung in der Synthese des 5-HT4-Agonisten **43** und ähnlicher Verbindungen von therapeutischem Nutzen.^[160] Der Goldtriflimidat-Komplex, der in nur 0.1 Mol-% eingesetzt wurde, war seinem in situ gebildeten Triflatanalogon $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{OTf}]$ bezüglich Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute überlegen (Schema 40).



Schema 40.

Ebenso wie C-C-Dreifachbindungen können Goldsalze auch Allenen ausgezeichnet aktivieren, und die entstehenden Allenyl-Gold-Komplexe werden leicht von Nucleophilen intra- und intermolekular angegriffen. Entsprechend wurde eine intramolekulare Hydroarylierung von 4-Allenylarenen unter *exo*-Cyclisierung von in situ gebildeten kationischen Phosphit-Gold(I)-Katalysatoren, einschließlich $[\text{Au}(\mathbf{1g})]\text{NTf}_2$ (**44**), vermittelt (Schema 41).^[161] Die stark elektrophilen Triphenylphosphit-Gold(I)-Salze scheinen aktiver zu sein als andere übliche Goldkatalysatoren.

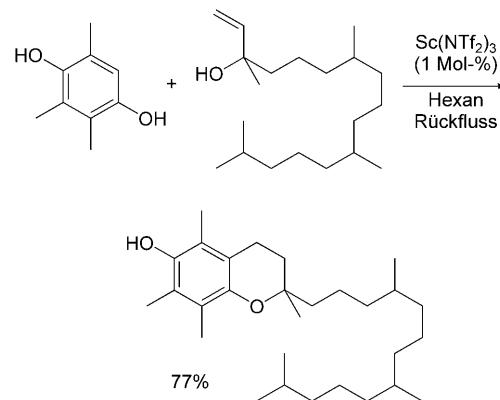


Schema 41.

Der Katalysator $[\text{Au}(\mathbf{1a})]\text{NTf}_2$ war ausgesprochen nützlich für die Aufklärung des Mechanismus dieser Reaktion. ^1H - und ^{31}P -NMR-Experimente zeigten deutlich, dass die ursprünglich vorgeschlagenen Vinylgoldspezies gemeinsam mit einer wesentlich stabileren diaurierten Drei-Zentren-Vinylgoldspezies vorliegt;^[162] dies war der erste experimentelle Nachweis für die rechnerisch vorhergesagten diaurierten Reaktionsintermediate.^[163] Die Rolle von Organogoldintermediaten in der Goldkatalyse ist ein faszinierendes und aktuelles Forschungsgebiet.^[164,165]

Unter Verwendung der gleichen Katalysatoren wurde auch eine intermolekulare Variante dieser Reaktion entwickelt.^[166]

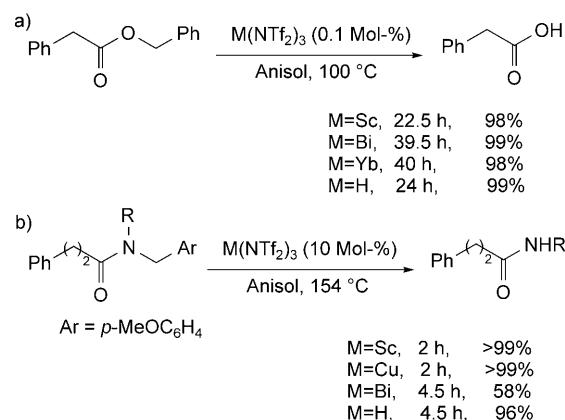
Im Zusammenhang mit der Synthese von (\pm) - α -Tocopherol (Vitamin E) wurde über eine katalytische Tandem-Allylierung-Cyclisierung zur Funktionalisierung von Trimethylhydrochinon mit Isophytol berichtet. Die Reaktion mit 1 Mol-% $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$ in siedendem Hexan führte effizient und in 77% Ausbeute zur Zielverbindung. Dieses Ergebnis übertraf die Resultate früherer Experimente mit $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, und die verbesserten Bedingungen sind für einen industriellen Prozess geeignet (Schema 42).^[167,168]



Schema 42.

Es wurden auch andere starke Säuren auf ihre Aktivität in dieser Tandem-Friedel-Crafts-Alkylierung/Cyclodehydratisierung geprüft; dabei war HNTf_2 sogar ein noch besserer Katalysator als $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$, was mit den zuvor diskutierten Ergebnissen übereinstimmt.^[156] Trifluormethansulfonsäure war zwar ebenfalls aktiv, lieferte aber (\pm) - α -Tocopherol nicht in ausreichender Reinheit. Der Grund dafür ist vermutlich die stärkere Acidität von TfOH gegenüber Tf_2NH .

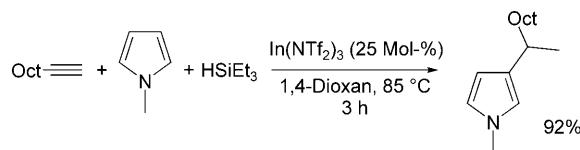
Die katalytische alkylierende Debenzylierung von Benzylestern, -ethern und -amiden wurde mit einer Reihe von Metalltriflimidaten, einschließlich $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$, $\text{Yb}(\text{NTf}_2)_3$, $\text{Bi}(\text{NTf}_2)_3$ und $\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2$, untersucht (Schema 43 a).^[27] Sc^{III} -,



Schema 43.

Bi^{III}- und Yb^{III}-Trifluormethansulfonimide waren in Mengen von 0.1 Mol-% effiziente Katalysatoren für die Debenzylierung von Benzylphenylacetat, die gemeinsam mit der Friedel-Crafts-Benzylierung des Lösungsmittels Anisol abläuft. Sc(OTf)₃ war unter den gleichen Bedingungen unwirksam. Es sollte angemerkt werden, dass Tris(triflourmethansulfonyl)methan, HCTf₃, und sein Scandiumsalz, Sc(CTf₃)₃,^[26] für diese Reaktion am aktivsten waren und in 1.5 h bzw. 0.5 h quantitativ zur Phenylessigsäure führten. Die bemerkenswerte Chemoselektivität dieses Prozesses sollte ebenfalls beachtet werden, da unter den Reaktionsbedingungen weder mit den Estersubstraten noch mit den gebildeten Carbonsäuren^[156] eine konkurrierende Acylierung auftrat. Die Debenzylierung von Ethern sekundärer Alkohole schien zunächst schwierig, doch die Probleme konnten durch Verwendung der *p*-Methoxybenzyl-Gruppe und von HNTf₂, Sc(NTf₂)₃ oder Bi(NTf₂)₃ (1 Mol-%) als Katalysator gelöst werden. Auch die quantitative Debenzylierung der weniger reaktiven tertiären *p*-Methoxybenzylamide zu den erwarteten sekundären Amiden gelang durch die Verwendung von Cu(NTf₂)₃, Sc(NTf₂)₃ oder HNTf₂ als Katalysator (10 Mol-%, Schema 43 b).^[27]

Pyrrolderivate sind in katalytischen elektrophilen aromatischen Substitutionen ausgezeichnete π -Nucleophile, doch ihre begünstigte α -Nucleophilie erschwert die β -Funktionalisierung beträchtlich. Elektrophile Indiumderivate erwiesen sich als ausgezeichnete Katalysatoren für die hochselektive β -Alkylierung von Pyrrolen.^[169] In diesem Zusammenhang war In(NTf₂)₃ in der ersten indiumkatalysierten reduktiven β -Alkylierung von *N*-Methylpyrrolen mit terminalen Alkinen in Gegenwart von Triethylsilan besonders effizient. In(NTf₂)₃ war in der Synthese von β -Alkytpyrrolen ein deutlich besserer Katalysator als In(OTf)₃, In(ONf)₃,^[170] InCl₃ oder HNTf₂, sowohl bezüglich der Umsetzung als auch bezüglich der Ausbeute (Schema 44).^[171]



Schema 44.

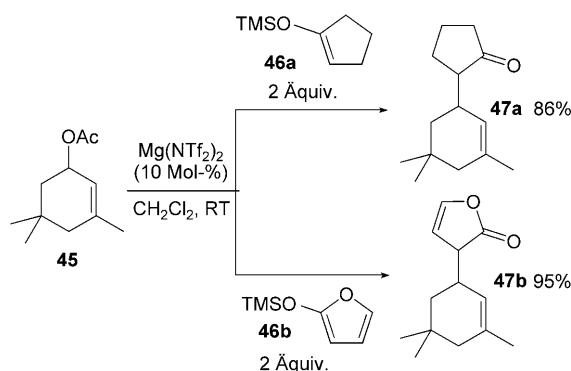
Einige Beobachtungen und Kontrollexperimente stützen den ursprünglich angenommenen Mechanismus, der mit der Bildung einer Isomerenmischung aus α,β' - und β,β' -Dipyrrylalkan durch eine indiumkatalysierte doppelte Alkylierung des Alkins beginnt.^[169] Die beiden Regioisomere gehen dann eine indiumkatalysierte Retroaddition unter Bildung von α -bzw. β -Indenylpyrrol ein, wodurch ein identisches stabilisiertes Pyrroliumkation entsteht, das schließlich durch H⁺ abgefangen wird.

3.3.2. Elektronenreiche Alkene und Enolate als Nucleophile

Im Zusammenhang mit der katalytischen Alkylierung von Keton- und Esterenolaten durch Allyl- oder Benzylektrophile^[172–176] wurde die von Mg(NTf₂)₂ (10 Mol-%) katalysierte

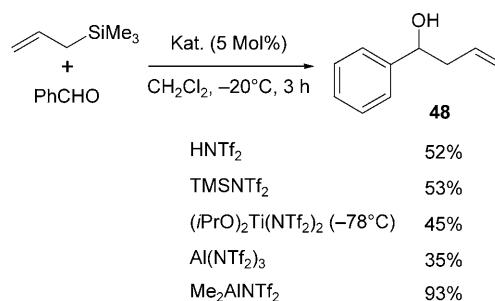
Alkylierung von Benzyl- und Allylacetaten durch Silylketenacetale beschrieben.^[75] Insbesondere sekundäre Acetate ergaben die entsprechenden Ester in hohen Ausbeuten. Mit Mg(NTf₂)₂ wurden vergleichbare Ergebnisse erhalten wie mit dem gefährlichen Magnesium(II)-perchlorat, während LiNTf₂ kein aktiver Katalysator war.

Mg(NTf₂)₂ war auch ein effizienter Katalysator für die Reaktionen von Isophorolacetat (**45**) mit den Nucleophilen **46a** und **46b** zur Bildung von **47a** bzw. **47b** in guten Ausbeuten (Schema 45). Andere Silylenolate und Silylnucleophile, einschließlich TMSN₃ und Allyltrimethylsilan, konnten auch verwendet werden.



Schema 45.

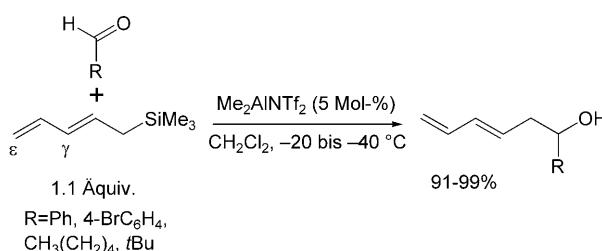
Seit der Entdeckung der Hosomi-Sakurai-Reaktion in den 1970ern wird nach starken Lewis-Säure-Katalysatoren gesucht, die die schnelle und glatte Bildung von Homoallylalkohol-Derivaten ermöglichen. Die Reaktion von Benzaldehyd mit Allyltrimethylsilan bei tiefer Temperatur wurde mit einer Reihe von Triflimid-Katalysatoren studiert.^[43] Die stark sauren Katalysatoren HNTf₂, Me₃SiNTf₂, (iPrO)₂Ti(NTf₂)₂ und Al(NTf₂)₃ lieferten den Homoallylalkohol **48** in nur mäßigen Ausbeuten unter Bildung einer wesentlichen Menge des bisallylierten Produkts. Mit nur einer Triflimidgruppe schien Me₂AlNTf₂ ein passender Katalysator zu sein, der eine ausreichende Lewis-Acidität aufwies, um die Reaktion ohne Bildung von Nebenprodukten auszulösen. Tatsächlich katalysierte Me₂AlNTf₂ (5 Mol-%) die Reaktion, die selektiv zum Homoallylalkohol **48** führte (93 % Ausbeute, Schema 46). Auch aromatische und aliphatische Aldehyde wurden in sehr guten Ausbeuten allyliert. Da keine Überal-



Schema 46.

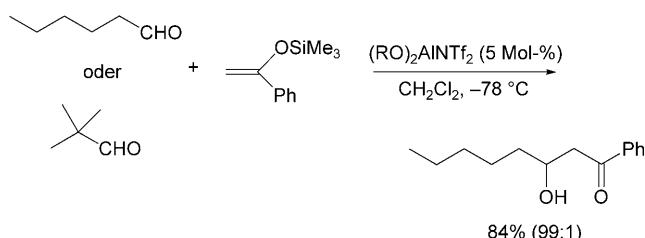
kylierung auftrat, scheint $\text{Me}_2\text{AlINTf}_2$ auch wirklich der Katalysator in dieser Reaktion zu sein, da in situ gebildetes $\text{Me}_3\text{SiNTf}_2$ oder HNTf_2 zu diallierten Nebenprodukten geführt hätten. Dieser Bericht lässt die Möglichkeit erkennen, dass die Reaktivität von Metalltriflimidaten durch genaues Festlegen der Zahl an Triflimidatgruppen bestimmt werden kann.

$\text{Me}_2\text{AlINTf}_2$ (5 Mol-%) erwies sich auch als effizienter Lewis-Säure-Katalysator für die Pentadienylierung von Aldehyden über eine vinyloge Sakurai-Addition. Mehrere Aldehyde wurden mit 1-Trimethylsilyl-2,4-pentadien in ausgezeichneten Ausbeuten und bei vollständiger ϵ -Selektivität in die entsprechenden Hydroxydiene umgewandelt (Schema 47).^[43]



Schema 47.

Die Aktivität von $\text{Me}_2\text{AlINTf}_2$ in Mukaiyama-Aldolreaktionen mit sehr guten Ausbeuten wurde außerdem in der Kreuzaldolreaktion von Ketonacceptoren und in der Mukaiyama-Michael-Addition an Enone gezeigt. Der analoge sperrige Bis(2,6-diphenylphenoxy)aluminiumtriflimidat-Komplex wurde erfolgreich zur chemoselektiven Aktivierung von weniger gehinderten Aldehyden verwendet (Schema 48).

Schema 48. R=2,6-Ph₂C₆H₃.

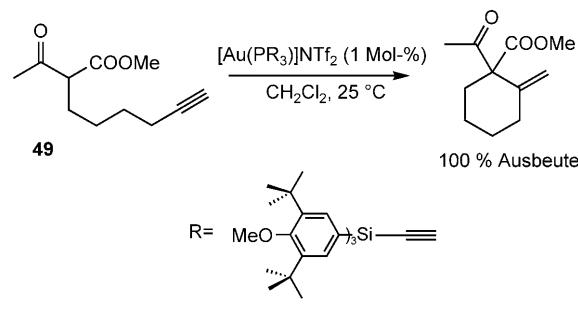
Das Ergebnis dieser Reaktion beweist nicht nur die Effizienz, sondern auch, dass das voluminöse Reagens der wahre Katalysator für den gesamten Prozess ist. Die Bildung von aktiven Silylspezies, wie sie normalerweise mit HNTf_2 auftritt, hätte dagegen zu einem weniger chemoselektiven Prozess geführt. Dies scheint ein wesentliches Merkmal dieser Aluminiumtriflimidat-Reagentien zu sein und könnte den Ausgangspunkt für das Design chiraler Varianten dieser Katalysatoren bilden.

Die Alkylierung von 1,3-Dicarbonylverbindungen ist eine häufige Methode für die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, wobei der Alkylierungsschritt im Allgemeinen stöchiometrische Mengen an Base und organischem

Halogenid als Elektrophil erfordert. Kürzlich wurden mehrere atomökonomische Ansätze entwickelt, die eine metallkatalisierte Addition der 1,3-Dicarbonylverbindung an nichtaktivierte Alkene,^[177, 178] Alkine^[179–183] und 1,6-Enine^[184] vorsehen.

Es wurde berichtet, dass der Gold(I)-Komplex in $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{OTf}$ ein effizienter Katalysator für die Carbocyclisierung von β -Ketoestern mit angebundenen Alkinen (Conia-En-Reaktion) ist und zur Bildung von funktionalisierten Fünfringen unter milden und neutralen Bedingungen verhilft (1 Mol-% Katalysator, Raumtemperatur).^[84, 179, 182] Mit nur 0.1 Mol-% des analogen Triflimidatkomplexes $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{NTf}_2$ wurde eine beschleunigte und effiziente Reaktion beobachtet.^[84]

Da die Aktivität von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ in der 6- und 7-exo-dig-Cyclisierung von Acetylenketostenen wie **49** begrenzt schien, wurde ein neuer Triethinylphosphoran-Goldtriflimidat-Komplex mit sperrigen Gruppen an den Alkinenden entwickelt, der die Geschwindigkeit wesentlich erhöhte (Schema 49).^[185]



Schema 49.

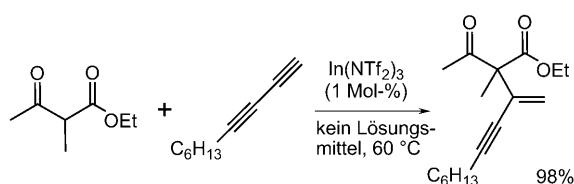
Die beobachtete hohe Reaktivität mit diesem sehr voluminösen Phosphoran-Gold-Komplex wurde der lockeren Molekülstruktur des Katalysators zugeschrieben: Dadurch kann sich ein Hohlraum bilden, in dem sich das nucleophile (enolische) Zentrum in der Nähe des goldgebundenen Alkins befindet.

Nur 1 Mol-% des gleichen Komplexes katalysierte auch die ansonsten problematische Cyclisierung von β -Ketoestern mit internen Alkinen zu einer Mischung aus 5-exo-dig- und 6-endo-dig-Produkten in hohen Gesamtausbeuten.^[186]

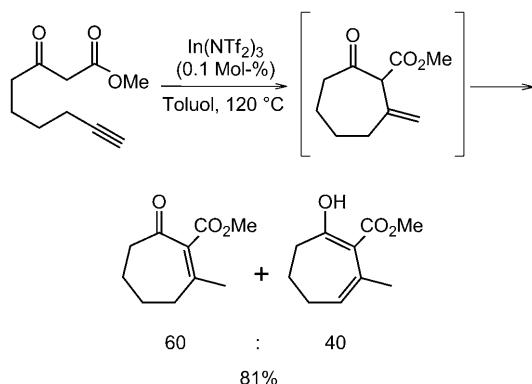
In der intermolekularen Conia-En-Reaktion, die mit β -Ketoestern und terminalen Alkinen unter Katalyse mit $\text{In}(\text{OTf})_3$ abließ,^[183, 187, 188] konnten auch 1,3-Diene als Reaktionspartner verwendet werden.^[189] 1,3-Diene waren jedoch weniger reaktiv als terminale Alkine, und $\text{In}(\text{OTf})_3$ zeigte unter Standardbedingungen (60 °C, kein Lösungsmittel, 2 Äquiv. Diin) nur eine ungenügende Reaktivität. Dagegen genügte bei dem ausgezeichneten Katalysator $\text{In}(\text{NTf}_2)_3$ schon 1 Mol-% (Schema 50).^[189]

Es wurden ähnliche Reaktionen mit 1-Iodalkinen zur Bildung von Vinyliodiden entwickelt, die sich für eine weitere Funktionalisierung anbieten.^[190] Wiederum war $\text{In}(\text{NTf}_2)_3$ aktiver als das Triflatanalogon $\text{In}(\text{OTf})_3$.

Die Übergangsmetallkatalysierte Conia-En-Reaktion ist insbesondere zur Bildung von Fünf-,^[84, 179, 182] Sechs- und Sie-

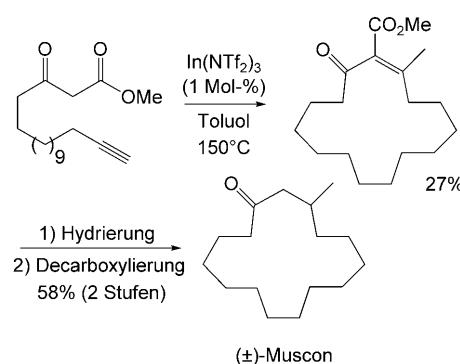
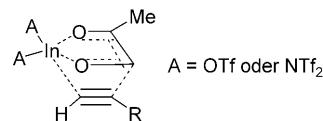

Schema 50.

benringen nützlich.^[185] Für den Aufbau von sechs- bis fünfzehngliedrigen Ringen aus Alkinyl- β -ketoestern erwies sich $\text{In}(\text{NTf}_2)_3$ (1 Mol-%) als besserer Katalysator als $\text{In}(\text{OTf})_3$.^[191] Die Struktur der Produkte schien hauptsächlich vom Substrat abzuhangen. γ -Alkinyl- β -ketoester führten aufgrund der Cyclisierung über das Sauerstoffzentrum zu den Furanderivaten, während Substrate mit einer längeren Kette systematisch die Carbocyclisierungsprodukte als *endo/exo*-Alkenmischungen und Keto-Enol-Tautomere bildeten. β -Ketoester mit einer linearen (unverzweigten) Kette führten in hohen Ausbeuten zu Sechs- und Siebenringen, wobei sich die Siebenringe überraschenderweise schneller bildeten als die Sechsringe. Schon mit 0.1 Mol-% $\text{In}(\text{NTf}_2)_3$ konnten die Reaktionen zu den Siebenringen in guten Ausbeuten effizient durchgeführt werden (Schema 51).


Schema 51.

Mit zunehmender Kettenlänge in den Substraten nahm die Cyclisierungseffizienz allmählich ab, und die Neun- bis Elfringe wurden nur in sehr schlechten Ausbeuten erhalten. Im Unterschied dazu gelang die Cyclisierung zum 15-gliedrigen Ring in 27% Ausbeute.^[191] Der entstandene Makrocyclus wurde in zwei Schritten in den Standardgeruchsstoff (\pm)-Muscon^[192] umgewandelt (Schema 52).

In guter Übereinstimmung mit einem berechneten Übergangszustandsmodell für die intermolekulare Addition^[188] wurde diese effiziente Cyclisierung zur Bildung von mittleren Ringen mit geringen Katalysatormengen und ziemlich hohen Konzentrationen auf eine doppelte Aktivierung der Enolat- sowie der Acetyleneinheit zurückgeführt; das Indiumenolat der 1,3-Dicarbonyleinheit und die Acetylengruppe bilden eine geordnete Bicyclo[2.2.2]octan-Struktur, in der die Substituenten und Reaktanten frei ausgerichtet sind und damit den selektiven Carbometallierungsschritt begünstigen (Schema 53).

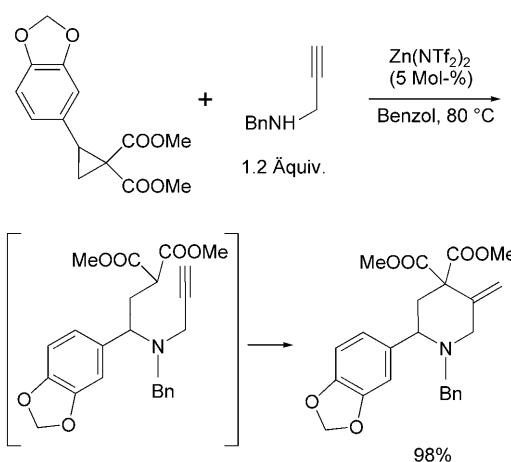

Schema 52.

Schema 53.

Außerdem wurde eine intermolekulare Variante mit β -Ketoestern und α,ω -Dienen in Gegenwart von $\text{In}(\text{NTf}_2)_3$ entwickelt, die nach einem [1+n]-Anellierungsschritt zu 1,3-Dimethylenycloalkan-Derivaten in guten Ausbeuten führt.^[193]

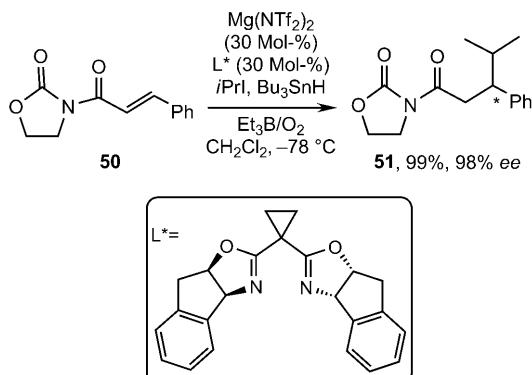
Es wurde ein Tandemprozess beschrieben, in dem durch Ringöffnung von 1,1'-Cyclopropandiestern mit Propargylamin und durch Conia-En-Reaktion in Gegenwart von $\text{Zn}(\text{NTf}_2)_2$ Piperidine in guten Ausbeuten synthetisiert wurden (Schema 54).^[194] Der Nachweis der höheren Aktivität von Triflimidatderivaten in dieser Reaktion wurde erbracht, da $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ zu geringeren Ausbeuten führte und mit $\text{In}(\text{OTf})_3$ keine Reaktion beobachtet werden konnte.

3.3.3. Addition von Radikalen

Als erste Anwendung der enantioselektiven Katalyse durch Metalltriflimidate mit chiralen Bis(oxazolin)-Liganden wurde die konjugierte Addition des Isopropylradikals an das


Schema 54.

Zimtsäurederivat **50** beschrieben.^[195] Chirale Komplexe mit zweiwertigen Metallzentren (Mg, Zn und Fe) waren aktiver als einwertige (Li, Ag) und dreiwertige (Sc, Y und Yb). Die chiralen Komplexe, die aus $Mg(NTf_2)_2$ und $Fe(NTf_2)_2$ gebildet wurden, lieferten das Produkt **51** mit hohen Enantioselektivitäten (Schema 55).



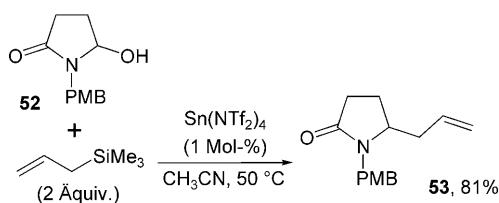
Schema 55.

$Mg(NTf_2)_2$ -Komplexe mit chiralen Liganden L^* katalysierten die enantio- und diastereoselektive Addition verschiedener Radikale an α,β -ungesättigte konjugierte Imide.^[196,197] In einem ähnlichen Ansatz gelang eine enantioselektive katalytische radikalische 1,4-Addition an α,β -ungesättigte Nitroamide durch chirale $Mg(NTf_2)_2$ -Komplexe mit Dibenzofuranbisoxazolin(DBFOX)-Liganden. Die β -substituierten α -Aminosäurederivate wurden mit guten Enantioselektivitäten, doch mit schlechten Diastereoselektivitäten gebildet.^[198]

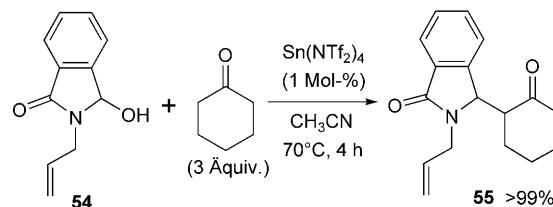
3.3.4. N-Acyliminiumionen als Elektrophile

Die Aktivität von Triflimidatkatalysatoren zur Erzeugung von *N*-Acyliminiumionen wurde in der katalytischen Alkylierung von nichtmodifizierten (*N*,OH)-Aminalen genutzt, die bekanntlich weniger reaktiv sind als die entsprechenden (*N*-OAc)- oder (*N*-OMe)-Amine.^[199–201] $Sn(NTf_2)_4$ (1 Mol-%) katalysierte die Allylierung von Hydroxylactam **52** zu **53** in 81 % Ausbeute (Schema 56).^[202] Unter den getesteten Metalltriflimiden war $Sn(NTf_2)_4$ am aktivsten.

$Sn(NTf_2)_4$ konnte in der Reaktion verschiedener *N*,O-Halbacetale mit Siliciumnucleophilen sowie mit β -Dicarboonylderivaten und elektronenreichen Arenen angewendet werden. Die Aktivität von $Sn(NTf_2)_4$ in Reaktionen mit *N*-Acyliminiumionen wurde mit der quantitativen Umwandlung



Schema 56. PMB = para-Methoxybenzyl.



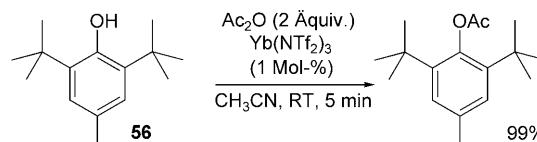
Schema 57.

von **54** zu **55** verdeutlicht, die die erste direkte katalytische α -Amidoalkylierung eines einfachen Ketons darstellt (Schema 57).^[202]

4. Durch $M(NTf_2)_n$ katalysierte Kohlenstoff-Heteroatom-Verknüpfungen

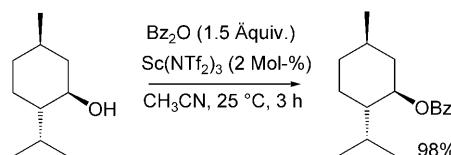
4.1. Kohlenstoff-Sauerstoff-Verknüpfungen

Ytterbiumtriflimidat (1 Mol-%) wurde als effizienter Katalysator für die Acylierung sterisch gehinderter Alkohole wie **56** mit Essigsäureanhydrid beschrieben, die nach kurzen Reaktionszeiten in hohen Ausbeuten zu den acetylierten Produkten führte (Schema 58).^[79]



Schema 58.

Es wurde auch gezeigt, dass $Sc(NTf_2)_3$ (1 Mol-%) ein außerdentlich aktiver Katalysator in der Acetylierung und der schwierigeren Benzoylierung sekundärer und tertiärer Alkohole wie Menthol oder 2-Methyl-2-undecanol unter milden Bedingungen ist (Schema 59).^[203] $Sc(NTf_2)_3$ war in diesen Reaktionen viel aktiver als $Sc(OTf)_3$.



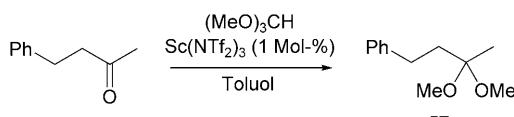
Schema 59. Bz = Benzoyl.

$Mg(NTf_2)_2$ wurde auch als Katalysator für Acylierungen von Alkoholen verwendet.^[204] Auf diese Weise gelang die Acylierung von 2-Naphtol, 4-Nitrophenol und 1-Phenylethanol in Gegenwart von 1.2 Äquiv. Ac_2O und 1 Mol-% $Mg(NTf_2)_2$ ohne Lösungsmittel problemlos.

$Mg(NTf_2)_2$ war aktiver als $LiNTf_2$ oder Magnesium(II)-halogenide, insbesondere für die Acylierung sekundärer Alkohole. Phenole mit elektronenschiebenden oder elektro-attraktionsgruppen und Thiole konnten, ohne konkur-

rierende Eliminierungen, quantitativ acyliert werden. Selbst bei einer geringeren Effizienz von $Mg(NTf_2)_2$ gegenüber $Sc(NTf_2)_3$ in diesen Acylierungen kann die viel geringere Lewis-Acidität des Magnesiumtriflimidats bei der Acylierung von Alkoholen mit säureempfindlichen funktionellen Gruppen von Vorteil sein.^[203]

In einer Vergleichsstudie zur Aktivität von Metalltriflaten und -triflimidaten in der Acetalisierung von Ketonen und Aldehyden war $Sc(NTf_2)_3$ (1 Mol-%) in Toluol ein besserer Katalysator als $Sc(OTf)_3$ in Acetonitril. Ein Beispiel dafür ist die Umwandlung von 4-Phenyl-2-butanon in das Dimethoxyketal **57** mit Trimethylorthoformiat (Schema 60).^[205]

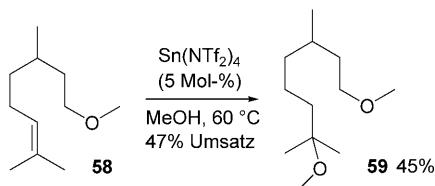


Schema 60.

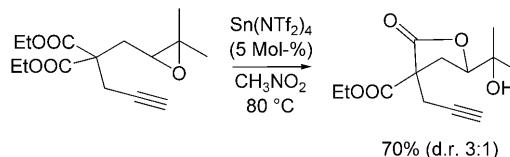
Durch $Sc(NTf_2)_3$ (0.1 Mol-%) katalysierte Acetalisierungen wurden auch zur diastereoselektiven Synthese chiraler 1,3-Dioxolanone und 1,3-Dioxanone eingesetzt, die durch Kondensation zwischen Carbonylsubstraten und α - und β -Hydroxycarbonsäuren in mittleren bis hohen Selektivitäten gebildet wurden. Interessanterweise eignete sich auch Tf_2NH als Katalysator zur Synthese von Dioxolanonen, die mit ähnlichen Stereoselektivitäten, doch geringeren Ausbeuten erhalten wurden.^[205]

Kürzlich wurde über die intermolekulare Hydroalkoxylierung nichtaktivierter Olefine in Gegenwart von Alkoholen berichtet, die durch $Sn(NTf_2)_4$ oder $Sn(OTf)_4$ katalysiert wurde.^[206] Eine effiziente intramolekulare Variante dieser Reaktion war zuvor als Katalyse mit $Sn(OTf)_4$,^[207] $Al(OTf)_3$,^[208] und $TFOH$ ^[209] beschrieben worden. Für die intermolekulare Addition wurden hauptsächlich natürliche Terpenederivate in Alkoholen als Lösungsmitteln verwendet. In den Hydroalkoxylierungen wurden mit hoher Regioselektivität die Markownikow-Produkte erhalten. Beispielsweise wurde aus Citronellylmethylether (**58**) mit 91 % Regioselektivität der Diether **59** gebildet (45 % Ausbeute bei 47 % Umsatz, Schema 61).

$Sn(NTf_2)_4$ wurde auch als Katalysator in der desalkylirenden Cyclisierung von Epoxystern mit einer Diethylmalonat-Teilstruktur eingesetzt. 5 Mol-% des Katalysators ermöglichen die Synthese von δ -Hydroxy- γ -lactonen in 48–98 % Ausbeute; mitunter wurden umgelagerte Verbindungen aus der Oxiranisomerisierung beobachtet (Schema 62).^[210]

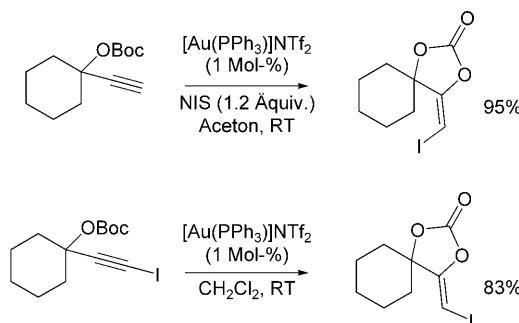


Schema 61.



Schema 62.

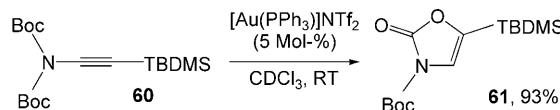
Die übergangsmetallkatalysierte Addition von Heteronucleophilen an aktivierte Alkine ist eine einfache Methode zur Erzeugung von Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen.^[65,211] Carbonate wurden als interne Sauerstoffnukleophile in Cyclisierungen von Propargyl-^[212] und Homopropargylcarbonaten^[213] zur Bildung von Dioxolanonen bzw. Dioxanonen beschrieben (Schema 63). Diese Reaktionen



Schema 63. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

wurden durch $[Au(PPh_3)]NTf_2$ katalysiert, was sich mit terminalen Alkinen als besonders effizient erwies. Weniger reaktive interne Alkine wurden auch mit dem elektrophileren Katalysator $[Au\{P(p-CF_3C_6H_4)_3\}]NTf_2$ umgesetzt. Die Reaktion wurde zur Bildung von Iodenolcarbonatderivaten genutzt, die über eine goldkatalysierte Cyclisierung und das Auffangen der Vinylgold-Intermediate durch Iod als Elektrophil verlief. Da goldaktivierte Dreifachbindungen gewöhnlich die *anti*-Addition des angreifenden Nukleophils induzieren, wurden selektiv *E*-Vinylidide erhalten, während bei Verwendung eines Iodpropargylcarbonats als Ausgangsstoff das isomere *Z*-Vinylidiod gebildet wurde. Eine ähnliche Reaktivität wurde mit Propargyl-*tert*-butylcarbamaten für die Synthese von 5-Methylen-1,3-oxazolidin-2-onen in hohen Ausbeuten beobachtet.^[214]

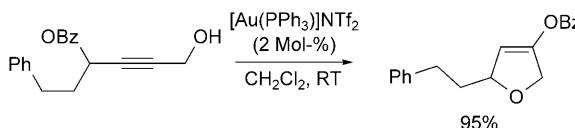
Es wurde über eine zweistufige Synthese von Oxazolonen wie **61** berichtet, die mit der Carbamatbildung aus Alkinyl-iodoniumsalzen durch *tert*-Butyloxycarbamate beginnt und über den goldkatalysierten 5-*endo*-dig-Ringschluss der entstehenden *N*-Alkinylcarbamate, dargestellt durch **60**, unter Verwendung von 5 Mol-% $[Au(PPh_3)]NTf_2$ verläuft (Schema 64).^[215] $AgNTf_2$ wurde auch zur Katalyse einer



Schema 64.

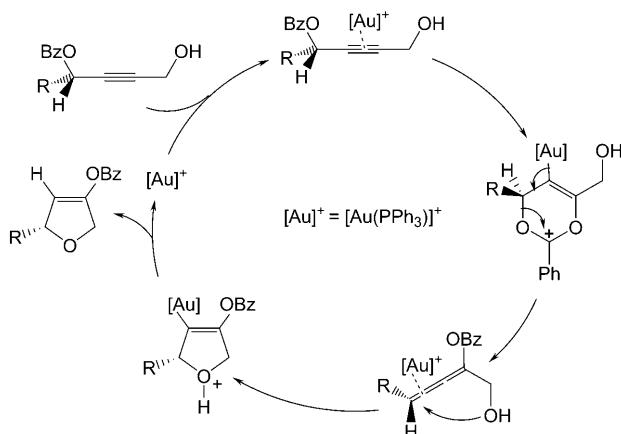
ähnlichen Cyclisierung eingesetzt, war aber nur mit einer begrenzten Auswahl an Substraten verträglich.^[216]

Mithilfe von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{NTf}_2$ als Katalysator gelang die Isomerisierung-Cyclisierung von Butindiolmonobenzoaten zu funktionalisierten 2,5-Dihydrofuran-Derivaten in hohen Ausbeuten (Schema 65).^[217] Diese Umwandlung stellt ein weiteres Beispiel für eine goldkatalysierte Reaktionskaskade von Propargylcarboxylaten über eine 1,3-Acyloxy-Verschiebung dar.



Schema 65.

Die Cyclisierung wurde mit einer Reihe enantiomerenangereicherter Substrate durchgeführt, deren Konfiguration gewöhnlich in den Produkten erhalten blieb. Während sekundäre und tertiäre Alkohole ihre optische Aktivität bewahrten, neigten Substrate mit einer primären Hydroxygruppe zur teilweisen Epimerisierung, die vermutlich durch eine goldkatalysierte Isomerisierung des Allenintermediats vor dem entscheidenden Oxacyclisierungsschritt auftrat (Schema 66). Die Racemisierung konnte durch die Modifi-

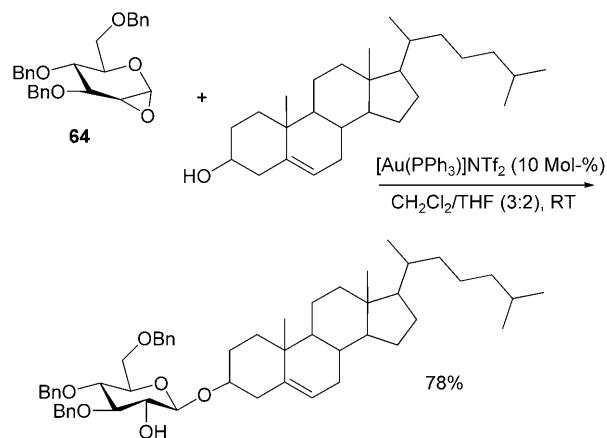


Schema 66.

zierung der Substituenten am Phosphorliganden und durch die Verwendung des weniger elektrophilen Katalysators $[\text{Au}(\text{PAD}_2\text{nBu})]\text{NTf}_2$ ($\text{Ad}=\text{Adamantyl}$) weitgehend verhindert werden.

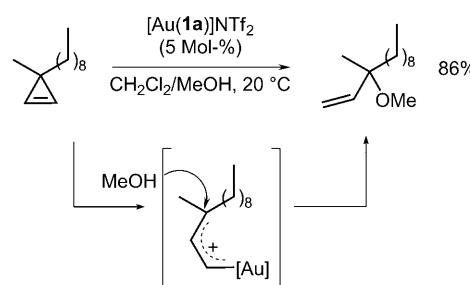
In der Kohlenhydratchemie gelten Glycale als einzigartige Donoren für Glycosylierungen zur stereoselektiven Synthese von Kupplungsprodukten mit einer freien Hydroxygruppe.^[218] Weil die meisten Glycosylierungen von 1,2-Anhydrozuckern durch einen Überschuss an ZnCl_2 vermittelt werden, entstehen die Produkte häufig nur in mäßigen Ausbeuten. Durch schwach oxophile Gold(I)-Katalysatoren wie $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{NTf}_2$ gelang eine gerade ausreichende Aktivierung des Oxiranrings für die stereoselektive Glycosylierung

des 1,2-Anhydrozuckers **64** mit primären und ungehinderten sekundären Alkoholen zu den Kupplungsprodukten (Schema 67).^[219] Diese Glycosylierungen lieferten mit 78–89% wesentlich besser Ausbeuten als die ZnCl_2 -vermittelten Reaktionen. Die Goldkatalyse lässt sich also auch in der Kohlenhydratchemie anwenden.^[220]



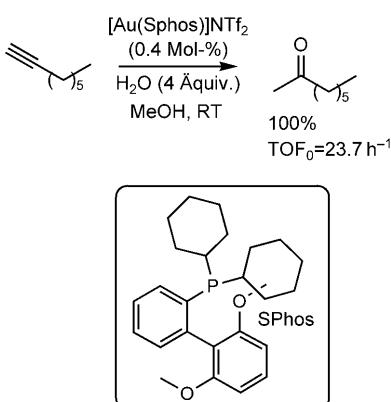
Schema 67.

Kürzlich wurde für die Gold(I)-katalysierte Öffnung eines 3,3-Dialkylcyclopropens ein kurzlebiges stabilisiertes Gold-Vinylcarbenoid postuliert.^[221] Bei der Reaktion in Gegenwart von primären oder sekundären Alkoholen wurden aufgrund des hochregioselektiven intermolekularen Angriffs an C3 des Intermediats tertiäre Allylether erhalten (Schema 68). In diesen bekanntlich durch Gold(I) katalysierten Reaktionen war $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{NTf}_2$ effizienter als *in situ* gebildetes $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{OTf}$.



Schema 68.

Es wurde über die Markownikow-Hydratisierung von terminalen Alkinen berichtet, die mit $[\text{Au}(\text{PR}_3)]\text{NTf}_2$ -Katalysatoren ohne sauren Cokatalysator bei Raumtemperatur durchgeführt wurde (Schema 69).^[222] Dabei hatte der Einsatz von Triflimidat klare Vorteile gegenüber Triflat. Außerdem wurde die Reaktion durch größere und bessere Donor-Phosphanliganden als Ph_3P stark beschleunigt; der neue $[\text{Au}(\text{SPhos})]\text{NTf}_2$ -Katalysator erreichte für die Hydratisierung von 1-Octin bei quantitativer Ausbeute eine höhere Umsatzfrequenz als die anderen Goldkatalysatoren.



Schema 69.

Die äußerst milden Reaktionsbedingungen wirkten sich besonders günstig auf die Hydratisierung von Propargylalkoholen und Alkinolen mit säureempfindlichen Schutzgruppen aus. Enantiomerenreines (*S*)- und (*R*)-But-3-in-1-ol wurden bei vollständiger Erhaltung der Konfiguration quantitativ zu den (*S*)- bzw. (*R*)-Acetinen hydratisiert. In einem Vergleich mit einem zuvor beschriebenen goldkatalysierten Prozess^[223] (0.02 bis 1 Mol-% [Au(PPh₃)Me] + 1–50 Mol-% H₂SO₄) wurde die Eignung der Triflimidat-Methode als bestes Verfahren für diese Umsetzung herausgestellt.

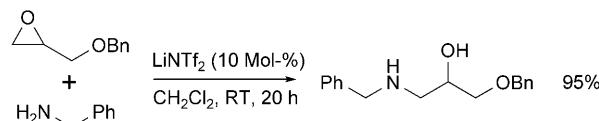
Während Alkine die bevorzugten Substrate für die π -Aktivierung von Dreifachbindungen durch Goldtriflimidat-Katalysatoren sind, wurde kürzlich auch die katalytische Hydratisierung von Nitrilen zu Amiden mit **[Au(2a)]NTf₂** beschrieben.^[224]

4.2. Kohlenstoff-Stickstoff-Verknüpfungen

Der Effekt des Gegenions wurde in einer Reihe elektrophiler aromatischer Substitutionen unter Indiumkatalyse untersucht. Während sowohl In(OTf)₃ als auch In(NTf₂)₃ ausgezeichnete Katalysatoren für die Nitrierung von elektronenreichen Arenen in wässriger Umgebung waren, zeigte das Triflimidat eine viel höhere Effizienz in der Reaktion mit desaktivierten Substraten.^[225] In(NTf₂)₃ schien für die Nitrierung verschiedener desaktivierter Arene, einschließlich Chlor- und Brombenzol sowie Arencarbonsäuren, sehr gut geeignet zu sein; dieser Katalysator (10 Mol-%) ermöglichte die Bildung der gewünschten Produkte in Ausbeuten über 84%. Der Unterschied in der Reaktivität wurde der höheren Lewis-Acidität von In(NTf₂)₃ und einem besseren Transport des kurzlebigen Nitronium-Triflimidats in die organische Phase zugeschrieben.

In einer neueren Studie wurde gezeigt, dass Lanthanoid-bis[(trifluormethyl)sulfonyl]imide diese Nitrierungen in ionischen Flüssigkeiten auf Triflimidat-Basis beschleunigen und dadurch ausgezeichnete Reaktionsbedingungen bieten (HNO₃/Aren-Verhältnis zwischen 1:1 und 1.3:1, Raumtemperatur). Die Triflimidatkatalysatoren wurden in Mengen von nur 2–5 Mol-% eingesetzt und konnten ohne wesentlichen Effizienzverlust bis zu fünfmal wiederverwendet werden.^[226]

Mit LiNTf₂ (0.1–0.5 Äquiv.) gelangen die katalytische Ringöffnung verschiedener Epoxide mit primären und sekundären Aminen zur Synthese der entsprechenden Aminoalkohole (Schema 70).^[227] In den effizienten und regioselek-

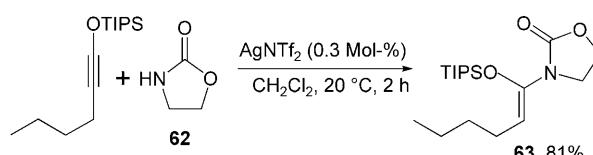


Schema 70.

tiven Reaktionen erfolgte der Angriff des Nucleophils an der terminalen Position des Epoxids. Schwache Nucleophile wie *N,N*-Dimethylhydrazin oder Benzolthiol konnten auch ohne Lösungsmittelzusatz verwendet werden.

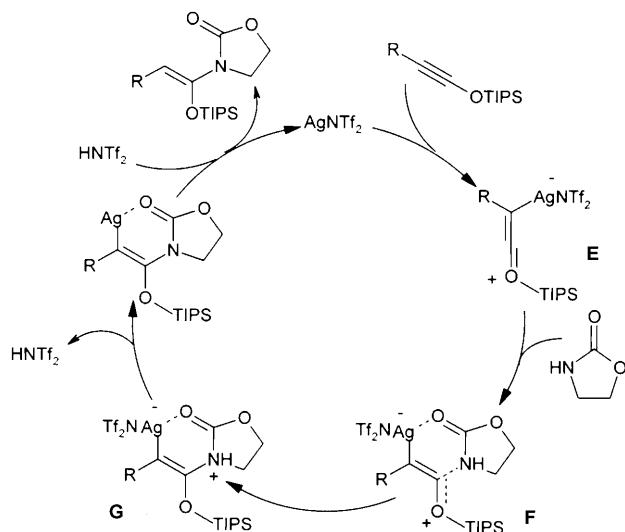
LiNTf₂ (20 Mol-%) war ebenfalls ein geeigneter Katalysator für die Ringöffnung von Aziridinen durch verschiedene Amine.^[228] Beispielsweise wurden aus Cyclohexen-*N*-benzylaziridin mehrere Diamine in guten Ausbeuten erhalten. Wie im Fall der Epoxide wurden mit LiNTf₂ eine stark beschleunigte Reaktion und eine verbesserte Regioselektivität beobachtet, die umgekehrt zu derjenigen von Yb(OTf)₃-katalysierten Reaktionen war.^[229] LiNTf₂ wirkte in ähnlicher Weise aktivierend für die Aminolyse von Lactonen. So wurde eine Reihe an Lactonen in Gegenwart von 0.5 Äquiv. Katalysator leicht in die entsprechenden Hydroxyamide umgewandelt.^[230]

Kürzlich wurde eine hocheffiziente AgNTf₂-katalysierte *syn*-Hydroaminierung von Siloxyalkinen mit sekundären Carbamaten und Amiden zur Bildung ausschließlich *Z*-konfigurierter Silylketenamine in hohen Ausbeuten entwickelt.^[231] AgNTf₂ war ein deutlich besserer Katalysator als AuCl, AuCl₃, PdCl₂, PtCl₂ und HNTf₂ (5 Mol-%), die zu fast keiner Reaktion führten. Beispielsweise ergab die durch AgNTf₂ (0.3 Mol-%) katalysierte Hydroaminierung von 1-Siloxo-1-hexin mit Oxazolidinon **62** das Produkt **63** in 81% Ausbeute mit vollständiger *syn*-Selektivität (Schema 71).



Schema 71.

Einer vorangegangenen Arbeit zur [2+2]-Cycloaddition von Siloxyalkinen entsprechend,^[106] beginnt der vorgeschlagene Mechanismus mit einer elektrophilen Alkinaktivierung durch AgNTf₂, die die ausschließliche Bildung der *syn*-Produkte begründet. Der Silberkomplex **E** würde dann die entscheidende *syn*-Addition des Amids (in Bezug auf Silber) begünstigen, die über einen sechsgliedrigen chelatisierten Übergangszustand **F** zu **G** führt. Anschließend würden durch eine Protodemettallierung das Produkt freigesetzt und der Katalysator zurückgewonnen werden (Schema 72). Aufgrund der milden Bedingungen scheint diese silberkatalysierte Methode effizienter als herkömmliche Ansätze, in denen



Schema 72.

starke Basen und/oder Supersilylreagentien (R_3SiOTf) verwendet werden, und bietet daher eine geeignete Alternative für die Synthese dieser Verbindungen.

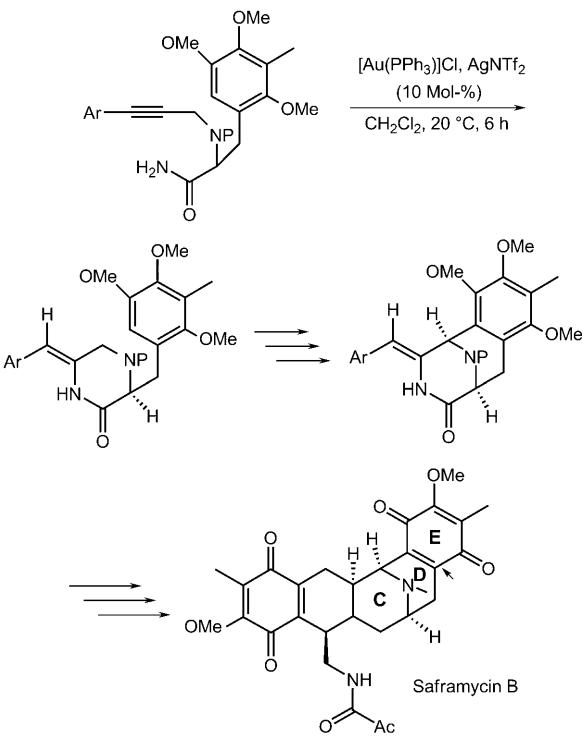
Die mit einer Alkinfunktion verknüpften N,O-Ketenacetale fanden verbreitete Anwendung als Substrate in effizienten goldkatalysierten Cycloisomerisierungen, in denen carbocyclische Imide entstanden. Es wurde über ein Eintopfverfahren aus $AgNTf_2$ -katalysierter *syn*-Hydroramidierung und goldkatalysierter Carbocyclisierung berichtet.^[232]

Eine stereospezifische intramolekulare 6-*exo-dig-trans*-Hydroramidierung von Alkinen unter Katalyse mit *in situ* gebildetem $[Au(PPh_3)]NTf_2$ wurde entwickelt und zur Synthese des CDE-Ringsystems von Tetrahydroisoquinolin-Alkaloiden, z. B. Saframycinen, Renieramycinen und Ecteinascidinen, mit Antitumoraktivität eingesetzt (Schema 73).^[233]

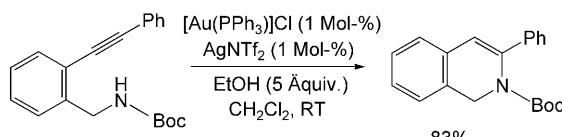
Isochinolin-N-oxide wurden in einer sehr einfachen Weise aus 2-Alkinylbenzaldoxim-Derivaten hergestellt. Diese regio-(6-*endo*-dig) und chemospezifische (N- im Vergleich zu O-) Cyclisierung wurde durch verschiedene kationische Gold(I)-Komplexe und Silber(I)-Salze, einschließlich $AgNTf_2$, effizient katalysiert.^[234]

Es wurde eine ähnliche Strategie zur Umwandlung von *ortho*-Arylalkinylaminomethyl-Verbindungen sowie *ortho*-Aryl- und -Alkylalkinylaminoethyl-Derivaten zu 1,2-Dihydroisoquinolinen (6-*endo*-dig-Cyclisierung) und 1-Alkylidenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolinen (6-*exo*-dig-Cyclisierung) entwickelt.^[235] In dieser Reaktion wurden verschiedene Stickstoff-Schutzgruppen (Boc, Cbz, Ms, PMP) toleriert. Neben anderen Metallkatalysatoren schien der *in situ* gebildete Katalysator am effizientesten zu sein, und geringe Katalysatormengen (1–3 Mol-%) führten bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten zu den gewünschten Heterocyclen (Schema 74).

Triflimidate von Ni^{II} , Cu^{II} und Yb^{III} wurden als Katalysatoren in einer umweltverträglichen Biginelli-Dreikomponentenreaktion verwendet, die Ethylacetooacetat, Harnstoff und aromatische oder aliphatische Aldehyde in Wasser zu Pyrimidinonderivaten zusammenfügt.^[236]



Schema 73.



Schema 74.

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Metalltriflimidate können eine verbesserte und häufig einzigartige Reaktivität bieten, die meist auf die erhöhte σ -oder π -Lewis-Acidität des Metallzentrums in den entsprechenden Verbindungen zurückgeführt werden kann. Neue Lewis-supersaure Metallsalze können durch verschiedene bekannte Methoden aus Brønsted-Supersäuren hergestellt werden. Die Entwicklung protischer Supersäuren mit neuen Strukturen umfasst die Derivatisierung der Sulfonylgruppen oder verschiedene Verknüpfungen an der NTf_2 -Einheit. Tris(triflyl)methan, $HCTf_3$, zeigt beispielsweise eine Gasphasenacidität $\Delta G_{acid} = 289.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, während für H_2SO_4 , HOTf und $HNTf_2$ $\Delta G_{acid} = 302.2$, 299.5 bzw. $291.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelt wurden.^[19] Kürzlich wurden für die Brønsted-Supersäure Bis(trifluormethylsulfonylimino)trifluormethansulfonsäure, $(CF_3)(NTf_2)SOH$, eine stärkere Acidität als für Trifluormethansulfonsäure und eine bemerkenswerte Aktivität in katalytischen Friedel-Crafts-Acylierungen beobachtet.^[237] Es ist vorstellbar, dass die konjugierten Basen dieser neuen Supersäuren bald als Gegenionen von stark elektrophilen Metallkatalysatoren verwendet werden. Neben Perfluorsulfonyl- und Perfluorsulfonylimingruppen werden auf diesem Gebiet vermutlich stark delokalisierte Borspezies wie Natrium-tet-

rakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat ($\text{NaBAr}_4^{\text{F}}$)^[238] oder Derivate der diprotischen Säure $\text{H}_2(\text{B}_{12}\text{X}_{12})$ ^[239] zukünftig von großem Interesse sein.

In Anbetracht der bedeutsamen Ergebnisse aus der Katalyse mit Lewis-Säure-unterstützten Brønsted-Säuren (LBA)^[29, 240–245] bietet die Katalyse durch Kombinationen von protischen und Lewis-Supersäuren gleichfalls interessante Perspektiven.

Die Entwicklung von chiralen Strukturen mit NTf_2 ist sowohl für die asymmetrische Organokatalyse durch Brønsted-Supersäuren als auch für ähnliche metallkatalysierte Reaktionen, in denen das Metallkation an ein chirales Gegenion gebunden ist, von großer Bedeutung.^[246] Es wurde über die Synthese einer chiralen, pseudo- C_2 -symmetrischen, von Binol abgeleiteten *N*-Triflylphosphoramid-Brønsted-Säure^[247, 248] und ihrer Metallkomplexe^[249] sowie einer chiralen *N*-Triflylthiophosphoramid-Brønsted-Säure^[250] und ihre Verwendung in enantioselektiven Umsetzungen berichtet. Kürzlich wurde ein stärker saures und gänzlich C_2 -symmetrisches Bis(sulfonylimino)-Analogon beschrieben,^[251] das eine hoch effiziente enantioselektive Mukaiyama-Aldolreaktion vermittelte.^[252] Die entsprechenden Metall- und Ammoniumsalze dieser oder anderer chiraler Brønsted-Supersäuren sollten für verschiedene Anwendungen geeignet sein, beispielsweise in der asymmetrischen Katalyse mit chiralen Gegenionen (asymmetric counteranion-directed catalysis).^[253, 254]

Die mögliche Rückgewinnung der Metalltriflimidat-Komplexe ist für umweltverträgliche Prozesse von großem Interesse. In dieser Hinsicht bieten sich der Synthese von immobilisierten Triflimidatkatalysatoren zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, insbesondere für Synthesen im großen Maßstab; allerdings haben sich die Untersuchungen zu trägergestützten Lewis-Supersäuren bisher hauptsächlich auf Metalltriflate konzentriert.^[255–258]

Aus mechanistischer Sicht wird die katalytische Rolle des Metallions im Sinne einer Lewis-Säure-Katalyse weiterhin gegen die Wirkung von verbleibendem H^+ abgewogen. Metalltriflate und -trimidate werden häufig als Hydrate verkauft. Obwohl einige Salze in wässrigem Medium stabil sind, besteht die Möglichkeit, dass Hydrolyse oder Hydratisierung des Metallkatalysators unter Bildung der freien Säure- oder Hybridspezies mit Lewis- und Brønsted-Säure-Einheiten auftreten.^[259] Darüber hinaus könnte die Acidität von H_2O -Molekülen, die an Metalltriflimide koordiniert sind, erhöht sein, sodass sie Protonen freisetzen. Erste Informationen zur Rolle der Protonen im Katalysezyklus können aus Reaktionen in Gegenwart einer Base gewonnen werden; allgemein wird zu diesem Zweck ein sperriges, nichtkoordinierendes Amin wie 1,6-Di-*tert*-butylpyridin als Protonenfänger zugesetzt.^[260] Während einige Prozesse mit Lewis-Supersäuren selbst in Gegenwart eines solchen Amins ablaufen, werden einige andere Reaktionen verhindert. Jedoch ist der Mechanismus der meisten dieser Reaktionen weiterhin unklar, und selbst bei Beteiligung einer Protonenverschiebung, die durch die Base verhindert wird, verläuft der größte Teil des Prozesses unter Lewis-Säurekatalyse. Beispielsweise könnte die Protonolyse, die in metallkatalysierten Umsetzungen häufig als letzter Schritt auftritt und in der die Kohlenstoff-Metall-Bindungen unter Rückgewinnung des Katalysators gespalten

werden, in Gegenwart einer Base verhindert sein. Daher müssen mechanistische Aspekte von Fall zu Fall sorgfältig untersucht werden.

Die außerhalb des messbaren Bereichs liegende Acidität dieser Einheiten schränkt unser Wissen ein, sowohl was die Messung ihrer physikalischen Eigenschaften als auch was den Vergleich ihrer Aktivitäten als Katalysatoren betrifft. Daher bedarf es weiterhin einer allgemeinen Skala der Lewis-Superacidität.

Addendum

Seit der Einreichung dieses Manuskripts wurden mehrere Berichte zu Metalltriflimidat-katalysierten Reaktionen veröffentlicht, von denen die meisten neue Anwendungen von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{NTf}_2$ beschreiben. Beispielsweise gelang mit dem Dimettall-Katalysesystem $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{NTf}_2/[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (jeweils 1 Mol-%) die Bildung von α -Brom- und α -Iodenal-enonen aus Propargylalkoholen in Gegenwart von *N*-Halogensuccinimid.^[261] Der Aufbau von Indol-anellierten Carbocyclen aus (*Z*)-Eninolen über eine Reaktionssequenz aus intermolekularer Friedel-Crafts-Alkylierung und intramolekularer 7-*endo*-dig-Hydroarylierung wurde gleichfalls beschrieben.^[262] Ein ähnlicher hoch stereoselektiver Ansatz unter Verwendung von Furanen anstelle von Indolen wurde entwickelt, wobei auf die intramolekulare Addition von Furan an das Alkin die Ringöffnung zu den β -arylierten (*Z*)-Enonen/Enalen folgt.^[263] Es wurde die Gold(I)-katalysierte Umlagerung von 3-Alkin-1,2-diolen zu Furanderivaten über Heterocyclisierung und Dehydratisierung im Eintopfverfahren in Gegenwart von 0.05–0.05 Mol-% $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{NTf}_2$ beschrieben.^[264] In situ gebildetes $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{NTf}_2$ (3 Mol-%) katalysiert eine oxidative Spaltung von Benzylpropargylethern. Die entstehende Mischung aus zwei Estern ist das Ergebnis der gleichzeitigen Spaltung von C-H-, C-C- und $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen.^[265] Eine $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{NTf}_2$ -katalysierte regiospezifische intermolekulare Hydroaminierung von internen Inamiden und Propiolsäurederivaten mit Anilinen wurde entwickelt, in der in allen Fällen das Markownikow-Produkt gebildet wurde.^[266] Der $[\text{Au}(\text{PMes}_3)]\text{NTf}_2$ -Komplex katalysierte eine neue Umlagerung von Furaninolethern, in denen die Alken- und Alkinfunktionen über dreiatomige Brücken angeknüpft sind. Diese Umlagerung führt zu einer neuen Klasse von tetracyclischen Systemen mit zwei Stereozentren, die über eine Sequenz aus einer 6-*endo*-dig-Cyclisierung und zwei aufeinanderfolgenden elektrophilen Additionen entstehen.^[267] Es wurde der Nachweis erbracht, dass Au-C-Ag-Dimetallspezies mit Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen und bereits bekannte Vinylgold- und Digoldvinyl(Au-C-Au)-Intermediate^[268] in Reaktionen, in denen $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{NTf}_2$ in situ aus $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ und AgNTf_2 gebildet wird, gleichzeitig vorliegen. Auf diese Weise wurde gezeigt, dass ein selbst unreaktives Ag^+ -Salz mögliche Organogoldintermediate abfängt und Einfluss auf die vorliegenden katalytischen Spezies, und somit auf die Reaktionskinetik, nimmt.^[269]

Ein $\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2$ -Komplex mit Bis(oxazolin)-Liganden und 4,4'-Sulfonamidomethyl-Gruppen wurde für asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen entwickelt.^[270] Dieses System (1–5

Mol-%) erzielte in allen Fällen hohe *endo*-Selektivitäten und Enantioselektivitäten, und viele Anwendungsmöglichkeiten in Cycloadditionen von Oxazolidinon abgeleiteter α,β -unge-sättigter Imide mit verschiedenen Dienen wurden aufgezeigt. Dieser gezielt entwickelte Katalysator nutzt intramolekulare sekundäre *n*-Kation-Wechselwirkungen durch die Koordination der Sulfonylsauerstoffatome an das Kupfer(II)-Zentrum sowie Wasserstoffbrücken zwischen den Tf_2N^- -Gegenionen und dem Proton der HSO_2R -Gruppe (anstelle einer Koordination zum Kupfer(II)-Zentrum, die die Lewis-Acidität von Cu^{2+} verringern würde).

Wir danken der Universität Nice-Sophia Antipolis, dem CNRS, der Universität Le Havre und dem CP2D-Programm der National Research Agency (ANR, CASAL-Projekt) für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 13. November 2009
Online veröffentlicht am 16. August 2010
Übersetzt von Dr. Ines Sprung, Edinburgh

- [1] H. Yamamoto, *Lewis Acids in Organic Synthesis*, Band 1 und 2, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 994.
- [2] *Selectivity in Lewis Acid Promoted Reactions*, (Hrsg.: M. Santelli, J. M. Pons), CRC Press, Boca Raton, **1995**, S. 352.
- [3] T. Akiyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5744–5758.
- [4] *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis*, Band 1 und 2 (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 1662.
- [5] *Superacid Catalysis* (Hrsg.: G. A. Olah, J. Sommer), Baltzer, Bussum, **1998**, S. 170 [In: *Top. Catal.* **1998**, 6(1–4)].
- [6] *Superacid Chemistry*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, A. Molnar, J. Sommer), John Wiley & Sons, Hoboken, **2009**, S. 850.
- [7] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, J. Sommer, *Superacids*, John Wiley&Sons, New York, **1985**, S. 371.
- [8] R. J. Gillespie, T. E. Peel, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1971**, *9*, 1–24.
- [9] R. J. Gillespie, T. E. Peel, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5173–5178.
- [10] R. J. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5083–5087.
- [11] A. Vij, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, R. D. Verma, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *158*, 413–432.
- [12] S. Kobayashi, M. Sugiura, H. Kitagawa, W. W. L. Lam, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2227–2302.
- [13] R. Ghosh, S. Maiti, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *264*, 1–8.
- [14] H. Gaspard-Illoughmane, C. Le Roux, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2517–2532.
- [15] S. Kobayashi, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 15–27.
- [16] G. A. Olah, P. S. Iyer, G. K. S. Prakash, *Synthesis* **1986**, 513–531.
- [17] J. Foropoulos, Jr., D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3720–3723.
- [18] D. D. DesMarteau, M. Witz, *J. Fluorine Chem.* **1991**, *52*, 7–12.
- [19] I. A. Koppel, R. W. Taft, F. Anvia, S.-Z. Zhu, L.-Q. Hu, K.-S. Sung, D. D. DesMarteau, L. M. Yagupolskii, Y. L. Yagupolskii, N. V. Ignat'ev, N. y. V. Kondratenko, A. Y. Volkonskii, V. M. Vlasov, R. Notario, P.-C. Maria, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3047–3057.
- [20] I. Leito, E. Raamat, A. Kütt, J. Saame, K. Kipper, I. A. Koppel, I. Koppel, M. Zhang, M. Mishima, L. M. Yagupolskii, R. Y. Garlyauskayte, A. A. Filatov, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8421–8424.
- [21] J. P. Guthrie, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 2342–2354.
- [22] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456–463.
- [23] C. Thomazeau, H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, S. Luts, B. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5264–5265.
- [24] B. Mathieu, L. Ghosez, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8219–8226.
- [25] C. Laurence, J.-F. Gal, *Lewis Basicity and Affinity Scales*, 1. Aufl., Wiley, Chichester, **2010**, S. 476.
- [26] F. J. Waller, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, D. Ramprasad, R. M. McKinnell, A. J. P. White, D. J. Williams, R. Ducray, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2910–2913.
- [27] K. Ishihara, Y. Hiraiwa, H. Yamamoto, *Synlett* **2000**, 80–82.
- [28] T. C. Wabnitz, J.-Q. Yu, J. B. Spencer, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 484–493.
- [29] H. Yamamoto, K. Futatsugi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1958–1977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1924–1942.
- [30] S. Baumgarten, D. Lesage, V. Gandon, J.-P. Goddard, M. Malaclia, J.-C. Tabet, Y. Gimbert, L. Fensterbank, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 138–143.
- [31] M. Méndez, M. P. Munoz, C. Nevado, D. J. Cardenas, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10511–10520.
- [32] D. C. Rosenfeld, S. Shekhar, A. Takemiyia, M. Utsunomiya, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4179–4182.
- [33] A. S. K. Hashmi, *Catal. Today* **2007**, *122*, 211–214.
- [34] P. Nava, Y. Carissan, S. Humber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7130–7136.
- [35] I. Rey, P. Johansson, J. Lindgren, J. C. Lassegues, J. Grondin, L. Servant, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3249–3258.
- [36] A. Haas, C. Klare, P. Betz, J. Bruckmann, C. Kruger, Y. H. Tsay, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1918–1925.
- [37] D. B. Williams, M. E. Stoll, B. L. Scott, D. A. Costa, W. J. Oldham, Jr., *Chem. Commun.* **2005**, 1438–1440.
- [38] A.-V. Mudring, A. Babai, S. Arenz, R. Giernoth, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5621–5624; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5485–5488.
- [39] L. Xue, C. W. Padgett, D. D. DesMarteau, W. T. Pennington, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1535–1545.
- [40] B. J. Bellott, G. S. Girolami, *Organometallics* **2009**, *28*, 2046–2052.
- [41] P. Burger, J. M. Baumeister, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 214–222.
- [42] J. H. Cotgreave, D. Colclough, G. Kociok-Kohn, G. Ruggiero, C. G. Frost, A. S. Weller, *Dalton Trans.* **2004**, 1519–1520.
- [43] A. Marx, H. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 182–184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 178–181.
- [44] M. B. Boxer, H. Yamamoto, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3127–3129.
- [45] M. J. Campbell, J. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10370–10371.
- [46] A. T. Parsons, J. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14202–14203.
- [47] M. Yu, G. Li, S. Wang, L. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 871–875.
- [48] H. Kobayashi, J. Nie, T. Sonoda, *Chem. Lett.* **1995**, 307–308.
- [49] F. M. Istrate, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3181–3184.
- [50] A. K. Buzas, F. M. Istrate, F. Gagosz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1159–1162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1141–1144.
- [51] S. Böhringer, F. Gagosz, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2617–2630.
- [52] Y. Odabachian, X. F. L. Goff, F. Gagosz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8966–8970.
- [53] T. Matsuda, S. Kadokawa, Y. Yamaguchi, M. Murakami, *Chem. Commun.* **2008**, 2744–2746.
- [54] T. Iwahori, I. Mitsuishi, S. Shiraga, N. Nakajima, H. Momose, Y. Ozaki, S. Taniguchi, H. Awata, T. Ono, K. Takeuchi, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1509–1512.
- [55] X. Wang, E. Yasukawa, S. Kasuya, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2421–2426.
- [56] M. Broussely, P. Biensan, B. Simon, *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 3–22.

- [57] Am 16. Juli 2010 konnte kein gewerblicher Erzeuger in der CAS-Datenbank oder auf den Internetseiten der Hauptlieferanten für Metalltriflimide, ausgenommen für IN-, Au-, Li-, K-, Sc-, Yb- und Ag-Salze, gefunden werden.
- [58] F. Alloin, S. Bayoud, B. Azimipour, L. Reibel, J. Y. Sanchez, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1193–1201.
- [59] *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects* (Hrsg.: R. D. Rogers, K. R. Seddon), **2003**, S. 599 [In: ACS Symp. Ser. **2003**, 856].
- [60] *Ionic Liquids in Synthesis* (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 364.
- [61] F. Hassine, S. Gmouh, M. Puchault, M. Vaultier, *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 1167–1174.
- [62] V. Michelet, P. Y. Toullec, J.-P. Genêt, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4338–4386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4268–4315.
- [63] P. Belmont, E. Parker, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 6075–6089.
- [64] N. T. Patil, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3395–3442.
- [65] H. C. Shen, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3885–3903.
- [66] F. Grau, *Res. J. Chem. Environ.* **2007**, *11*, 76–77.
- [67] K. Takasu, *Synlett* **2009**, 1905–1914.
- [68] E. J. Corey, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2134–2151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2100–2117.
- [69] A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180–3211.
- [70] Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239–3265.
- [71] M. Peyronneau, C. Arrondo, L. Vendier, N. Roques, C. Le Roux, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *211*, 89–91.
- [72] S. Repichet, A. Zwick, L. Vendier, C. Le Roux, J. Dubac, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 993–995.
- [73] D. B. Baudry, A. Dormond, F. Duris, J. M. Bernard, J. R. Desmurs, *J. Fluorine Chem.* **2003**, *121*, 233–238.
- [74] M. J. Earle, U. Hakala, B. J. McAuley, M. Nieuwenhuyzen, A. Ramani, K. R. Seddon, *Chem. Commun.* **2004**, 1368–1369.
- [75] P. A. Grieco, S. T. Handy, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2645–2648.
- [76] A. Vij, Y. Y. Zheng, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3281–3288.
- [77] K. Mikami, O. Kotera, Y. Motoyama, M. Tanaka, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 10–11.
- [78] J. Nie, J. Xu, G. Zhou, *J. Chem. Res. Synop.* **1999**, 446–447.
- [79] K. Mikami, O. Kotera, Y. Motoyama, H. Sakaguchi, M. Maruta, *Synlett* **1996**, 171–172.
- [80] E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326–3350.
- [81] L. Zhang, J. Sun, S. A. Kozmin, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2271–2296.
- [82] S. Ma, S. Yu, Z. Gu, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 206–209; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 200–203.
- [83] D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351–3378.
- [84] N. Mezailles, L. Ricard, F. Gagosc, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4133–4136.
- [85] S. Diez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676.
- [86] P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2411–2418.
- [87] L. Ricard, F. Gagosc, *Organometallics* **2007**, *26*, 4704–4707.
- [88] S. Kobayashi, C. Ogawa, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5954–5960.
- [89] S. Kobayashi, C. Ogawa, *Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: M. Christmann, S. Bräse), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 110–115.
- [90] K. Manabe, S. Ishikawa, T. Hamada, S. Kobayashi, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10439–10444.
- [91] C. Ogawa, S. Azoulay, S. Kobayashi, *Heterocycles* **2005**, *66*, 201–206.
- [92] S. Kobayashi, T. Ogino, H. Shimizu, S. Ishikawa, T. Hamada, K. Manabe, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4729–4731.
- [93] A. Picot, S. Repichet, C. Le Roux, J. Dubac, N. Roques, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *116*, 129–134.
- [94] I. Duñach-Clinet, I. Favier, D. Hebrault, J. R. Desmurs (Rhodia Chimie, Fr.), FR2818994 (A1), **2002**.
- [95] I. Favier, E. Duñach, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2031–2032.
- [96] L. Péter, J. Arai, *J. Appl. Electrochem.* **1999**, *29*, 1053–1061.
- [97] S. Antoniotti, E. Duñach, *Chem. Commun.* **2008**, 993–995.
- [98] R. Arvai, F. Toulgoat, B. R. Langlois, J.-Y. Sanchez, M. Médebielle, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5361–5368.
- [99] S. Handy, P. Grieco, C. Mineur, L. Ghosez, *Synlett* **1995**, 565–567.
- [100] R. Tamion, C. Mineur, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8977–8980.
- [101] P. A. Grieco, J. J. Nunes, M. D. Gaul, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4595–4596.
- [102] J. Nishikido, H. Nakajima, T. Saeki, A. Ishii, K. Mikami, *Synlett* **1998**, 1347–1348.
- [103] K. Ishihara, M. Fushimi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1921–1924.
- [104] K. Ishihara, M. Fushimi, M. Akakura, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1049–1055.
- [105] K. Ishihara, M. Fushimi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7532–7533.
- [106] R. F. Sweis, M. P. Schramm, S. A. Kozmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7442–7443.
- [107] P. D. Pohlhaus, S. D. Sanders, A. T. Parsons, W. Li, J. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8642–8650.
- [108] K. Maruoka, T. Itoh, M. Sakurai, K. Nonoshita, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3588–3597.
- [109] F. Grau, A. Heumann, E. Duñach, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7443–7447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7285–7289.
- [110] G. C. Lloyd-Jones, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 215–236.
- [111] M. A. Tarselli, A. R. Chianese, S. J. Lee, M. R. Gagné, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6790–6793; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6670–6673.
- [112] E. Soriano, J. Marco-Contelles, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1026–1036.
- [113] X. Shi, D. J. Gorin, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5802–5803.
- [114] C. Michon, S. Liu, S. Hiragushi, J. i. Uenishi, M. Uemura, *Synlett* **2008**, 1321–1324.
- [115] C. Michon, S. Liu, S. Hiragushi, J. i. Uenishi, M. Uemura, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11756–11762.
- [116] P. Y. Toullec, T. Blarre, V. Michelet, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2888–2891.
- [117] A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478–3519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410–3449.
- [118] I. Nakamura, T. Sato, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4585–4587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4473–4475.
- [119] I. Nakamura, T. Sato, M. Terada, Y. Yamamoto, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4081–4083.
- [120] I. Nakamura, U. Yamagishi, D. Song, S. Konta, Y. Yamamoto, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 285–295.
- [121] G. Li, X. Huang, L. Zhang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 352–355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 346–349.
- [122] Y. Peng, M. Yu, L. Zhang, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5187–5190.
- [123] A. Correa, N. Marion, L. Fensterbank, M. Malacria, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 730–733; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 718–721.
- [124] M. Georgy, V. Boucard, J. M. Campagne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14180–14181.
- [125] N. Marion, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2806–2809; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2750–2752.
- [126] V. Mamane, T. Gress, H. Krause, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8654–8655.
- [127] M. J. Johansson, D. J. Gorin, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18002–18003.

- [128] C. H. M. Amijs, V. Lopez-Carrillo, A. M. Echavarren, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4021–4024.
- [129] J. Zhao, C. O. Hughes, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7436–7437.
- [130] S. Wang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8414–8415.
- [131] L. Zhang, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1442–1443.
- [132] L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16804–16805.
- [133] 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.
- [134] S. Wang, L. Zhang, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4585–4587.
- [135] M. Yu, G. Zhang, L. Zhang, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1846–1855.
- [136] Y. Peng, L. Cui, G. Zhang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5062–5063.
- [137] G. Li, G. Zhang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3740–3741.
- [138] X. Huang, T. de Haro, C. Nevado, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5904–5908.
- [139] A. K. Buzas, F. M. Istrate, F. Gagóz, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 985–988.
- [140] S. Suárez-Pantiga, E. Rubio, C. Alvarez-Rúa, J. M. González, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 13–16.
- [141] A. Buzas, F. Gagóz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12614–12615.
- [142] F.-D. Boyer, X. Le Goff, I. Hanna, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5163–5166.
- [143] A. S. K. Hashmi, P. Sinha, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 432–438.
- [144] X.-Z. Shu, X.-Y. Liu, H.-Q. Xiao, K.-G. Ji, L.-N. Guo, C.-Z. Qi, Y. M. Liang, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2493–2498.
- [145] L.-Z. Dai, M.-J. Qi, Y.-L. Shi, X.-G. Liu, M. Shi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3191–3194.
- [146] A. S. K. Hashmi, M. Bührle, R. Salathé, J. W. Bats, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2059–2064.
- [147] R. Sanz, D. Miguel, F. Rodríguez, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7464–7467; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7354–7357.
- [148] N. D. Shapiro, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4160–4161.
- [149] G. Li, L. Zhang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5248–5251; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5156–5159.
- [150] L. Cui, G. Zhang, Y. Peng, L. Zhang, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1225–1228.
- [151] L. Cui, Y. Peng, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8394–8395.
- [152] G. Zhang, X. Huang, G. Li, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1814–1815.
- [153] G. Li, X. Huang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6944–6945.
- [154] G. Zhang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12598–12599.
- [155] J. Nishikido, F. Yamamoto, H. Nakajima, Y. Mikami, Y. Matsumoto, K. Mikami, *Synlett* **1999**, 1990–1992.
- [156] M. Kawamura, D.-M. Cui, S. Shimada, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9201–9209.
- [157] J. Ricci, S. Poulaïn-Martini, E. Duñach, *C. R. Chim.* **2009**, *12*, 916–921.
- [158] C. Nevado, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3155–3164.
- [159] Y. Yamamoto, I. D. Gridnev, N. T. Patil, T. Jin, *Chem. Commun.* **2009**, 5075–5087.
- [160] N. R. Curtis, J. C. Prodger, G. Rassias, A. J. Walker, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6279–6281.
- [161] M. A. Tarselli, M. R. Gagné, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2439–2441.
- [162] D. Weber, M. A. Tarselli, M. R. Gagné, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5843–5846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5733–5736.
- [163] P. H.-Y. Cheong, P. Morganelli, M. R. Luzung, K. N. Houk, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4517–4526.
- [164] M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295–301.
- [165] D. Benítez, N. D. Shapiro, E. Tkatchouk, Y. Wang, W. A. Goddard, F. D. Toste, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 482–486.
- [166] M. A. Tarselli, A. Liu, M. R. Gagné, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1785–1789.
- [167] M. Matsui, N. Karibe, K. Hayashi, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 3569–3571.
- [168] K. Ishihara, M. Kubota, H. Yamamoto, *Synlett* **1996**, 1045–1046.
- [169] T. Tsuchimoto, K. Hatanaka, E. Shirakawa, Y. Kawakami, *Chem. Commun.* **2003**, 2454–2455.
- [170] ONf steht für die Nonaflatgruppe, $\text{SO}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$.
- [171] T. Tsuchimoto, T. Wagatsuma, K. Aoki, J. Shimotori, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2129–2132.
- [172] M. Braun, T. Meier, *Synlett* **2006**, 661–676.
- [173] C. Timmons, G. Li, *Chemtracts* **2005**, *18*, 215–220.
- [174] D. L. Hughes, *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Supplement*, Band 1, Springer, Berlin, **2004**, S. 161–169.
- [175] B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921–2943.
- [176] B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395–422.
- [177] C. Liu, C. F. Bender, X. Han, R. A. Widenhoefer, *Chem. Commun.* **2007**, 3607–3618.
- [178] T. Pei, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11290–11291.
- [179] J. J. Kennedy-Smith, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4526–4527.
- [180] K. Kaneda, K. Motokura, N. Nakagiri, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, *Green Chem.* **2008**, *10*, 1231–1234.
- [181] W.-G. Zhao, R. Hua, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 11803–11808.
- [182] S. T. Staben, J. J. Kennedy-Smith, F. D. Toste, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5464–5466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5350–5352.
- [183] M. Nakamura, K. Endo, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13002–13003.
- [184] C. H. M. Amijs, V. Lopez-Carrillo, M. Raducan, P. Pérez-Galan, C. Ferrer, A. M. Echavarren, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7721–7730.
- [185] A. Ochida, H. Ito, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16486–16487.
- [186] H. Ito, Y. Makida, A. Ochida, H. Ohmiya, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5051–5054.
- [187] M. Nakamura, K. Endo, E. Nakamura, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3279–3281.
- [188] K. Endo, T. Hatakeyama, M. Nakamura, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5264–5271.
- [189] M. Nakamura, K. Endo, E. Nakamura, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1681–1686.
- [190] H. Tsuji, T. Fujimoto, K. Endo, M. Nakamura, E. Nakamura, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1219–1221.
- [191] H. Tsuji, K.-i. Yamagata, Y. Itoh, K. Endo, M. Nakamura, E. Nakamura, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8206–8208; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8060–8062.
- [192] P. Kraft, J. A. Bajgrowicz, C. Denis, G. Frater, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3106–3138; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2980–3010.
- [193] H. Tsuji, I. Tanaka, K. Endo, K.-i. Yamagata, M. Nakamura, E. Nakamura, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1845–1847.
- [194] T. P. Lebold, A. B. Leduc, M. A. Kerr, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3770–3772.
- [195] M. P. Sibi, G. Petrovic, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 2879–2882.
- [196] M. P. Sibi, G. Petrovic, J. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2390–2391.
- [197] M. P. Sibi, Y.-H. Yang, S. Lee, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5349–5352.

- [198] B. Banerjee, S. G. Capps, J. Kang, J. W. Robinson, S. L. Castle, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8973–8978.
- [199] R. B. Othman, T. Bousquet, M. Othman, V. Dalla, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5335–5337.
- [200] M.-J. Tranchant, C. Moine, R. B. Othman, T. Bousquet, M. Othman, V. Dalla, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4477–4480.
- [201] R. B. Othman, T. Bousquet, A. Fousse, M. Othman, V. Dalla, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2825–2828.
- [202] R. B. Othman, R. Affani, M.-J. Tranchant, S. Antoniotti, V. Dalla, E. Duñach, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 788–792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 776–780.
- [203] K. Ishihara, M. Kubota, H. Yamamoto, *Synlett* **1996**, 265–266.
- [204] A. K. Chakraborti, Shivani, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5785–5788.
- [205] K. Ishihara, Y. Karumi, M. Kubota, H. Yamamoto, *Synlett* **1996**, 839–841.
- [206] P. Lemechko, F. Grau, S. Antoniotti, E. Duñach, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 5731–5734.
- [207] L. Coulombel, I. Favier, E. Duñach, *Chem. Commun.* **2005**, 2286–2288.
- [208] L. Coulombel, M. Rajzmann, J.-M. Pons, S. Olivero, E. Duñach, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6356–6365.
- [209] L. Coulombel, E. Duñach, *Green Chem.* **2004**, *6*, 499–501.
- [210] S. Antoniotti, E. Duñach, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2536–2539.
- [211] F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079–3159.
- [212] A. Buzas, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 515–518.
- [213] J.-E. Kang, S. Shin, *Synlett* **2006**, 717–720.
- [214] A. Buzas, F. Gagosz, *Synlett* **2006**, 2727–2730.
- [215] A. S. Hashmi, R. Salathé, W. Frey, *Synlett* **2007**, 1763–1766.
- [216] F. M. Istrate, A. K. Buzas, I. D. Jurberg, Y. Odabachian, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 925–928.
- [217] A. Buzas, F. Istrate, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1957–1959.
- [218] S. J. Danishefsky, M. T. Bilodeau, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1482–1522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1380–1419.
- [219] Y. Li, P. Tang, Y. Chen, B. Yu, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4323–4325.
- [220] A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266–3325.
- [221] J. T. Bauer, M. S. Hadfield, A.-L. Lee, *Chem. Commun.* **2008**, 6405–6407.
- [222] A. Leyva, A. Corma, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2067–2074.
- [223] J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475–1478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415–1418.
- [224] R. S. Ramón, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8695–8697.
- [225] C. G. Frost, J. P. Hartley, D. Griffin, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4789–4791.
- [226] S. Wang, S. Jiang, J. Nie, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1939–1945.
- [227] J. Cossy, V. Bellosta, C. Hamoir, J.-R. Desmurs, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7083–7086.
- [228] J. Cossy, V. Bellosta, V. Alauze, J.-R. Desmurs, *Synthesis* **2002**, 2211–2214.
- [229] M. Meguro, Y. Yamamoto, *Heterocycles* **1996**, *43*, 2473–2482.
- [230] C. Lalli, A. Trabocchi, G. Menchi, A. Guarna, *Synlett* **2008**, 189–192.
- [231] J. Sun, S. A. Kozmin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5113–5115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4991–4993.
- [232] E. C. Minnihan, S. L. Colletti, F. D. Toste, H. C. Shen, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6287–6289.
- [233] S. Obika, Y. Yasui, R. Yanada, Y. Takemoto, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5206–5209.
- [234] H.-S. Yeom, S. Kim, S. Shin, *Synlett* **2008**, 924–928.
- [235] T. Enomoto, S. Obika, Y. Yasui, Y. Takemoto, *Synlett* **2008**, 1647–1650.
- [236] I. Suzuki, Y. Suzumura, K. Takeda, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7861–7864.
- [237] A. G. Posternak, R. Y. Garlyauskayte, L. M. Yagupolskii, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 446–447.
- [238] F. Kleinbeck, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9178–9179.
- [239] A. Avelar, F. S. Tham, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3543–3545; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3491–3493.
- [240] V. Rauniyar, H. Zhai, D. G. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8481–8490.
- [241] K. Ishihara, H. Yamamoto, *New Frontiers in Asymmetric Catalysis*, Wiley, Hoboken, **2007**, S. 359–381.
- [242] D. Nakashima, H. Yamamoto, *Synlett* **2006**, 150–152.
- [243] M. Uyanik, K. Ishihara, H. Yamamoto, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 5055–5065.
- [244] M. Uyanik, H. Ishibashi, K. Ishihara, H. Yamamoto, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1601–1604.
- [245] K. B. Upar, S. J. Mishra, S. P. Nalawade, S. A. Singh, R. P. Khandare, S. V. Bhat, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 1637–1640.
- [246] Z. Shao, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2745–2755.
- [247] P. Jiao, D. Nakashima, H. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2445–2447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2411–2413.
- [248] D. Nakashima, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9626–9627.
- [249] K. Aikawa, M. Kojima, K. Mikami, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6189–6193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6073–6077.
- [250] C. H. Cheon, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9246–9247.
- [251] M. Treskow, J. Neudörfl, R. Giernoth, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3693–3697.
- [252] P. García-García, F. Lay, P. García-García, C. Rabalakos, B. List, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4427–4430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4363–4366.
- [253] X. Wang, B. List, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1135–1138; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1119–1122.
- [254] G. L. Hamilton, E. J. Kang, M. Mba, F. D. Toste, *Science* **2007**, *317*, 496–499.
- [255] S. Kobayashi, S. Nagayama, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2256–2257.
- [256] J. H. Clark, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 791–797.
- [257] V. Sage, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *J. Catal.* **2004**, *227*, 502–511.
- [258] K. Wilson, A. Rénon, J. H. Clark, *Catal. Lett.* **1999**, *61*, 51–55.
- [259] S. Kobayashi, S. Nagayama, T. Busujima, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8287–8288.
- [260] H. C. Brown, B. Kanner, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 986–992.
- [261] L. Ye, L. Zhang, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3646–3649.
- [262] Y. Lu, X. Du, X. Jia, Y. Liu, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1517–1522.
- [263] Y. Chen, Y. Lu, G. Li, Y. Liu, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3838–3841.
- [264] M. Egi, K. Azechi, S. Akai, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5002–5005.
- [265] A. Das, R. Chaudhuri, R.-S. Liu, *Chem. Commun.* **2009**, 4046–4048.
- [266] S. Kramer, K. Dooleweerd, A. T. Lindhardt, M. Rottländer, T. Skrydstrup, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4208–4211.
- [267] A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, J. Huck, W. Frey, J. W. Bats, M. Hamzic, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5962–5966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5848–5852.
- [268] D. Weber, M. A. Tarselli, M. R. Gagné, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5843–5846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5733–5736.
- [269] D. Weber, M. R. Gagné, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4962–4965.
- [270] A. Sakakura, R. Kondo, Y. Matsumura, M. Akakura, K. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17762–17764.