

Passive F^+ -Oxidationsmittel ermöglichen die selektive reduktive Eliminierung hochvalenter Metallzentren in der Katalyse**

Keary M. Engle, Tian-Sheng Mei, Xisheng Wang und Jin-Quan Yu*

C-H-Funktionalisierung · Goldkatalyse ·
Palladiumkatalyse · Passive Oxidationsmittel ·
Reduktive Eliminierungen

Die reduktive Eliminierung teils oder vollständig oxidierter Metallzentren ist ein wichtiger Schritt in einer Unzahl von C-C- und C-Heteroatom-Bindungsbildungen. Eine Möglichkeit, anspruchsvolle reduktive Eliminierungen zu erleichtern, besteht in der Oxidation der Metallzentren durch Zwei-Elektronen-Oxidationsmittel (also von M^n zu M^{n+2}). Viele der für diese Umwandlung typischen Oxidationsmittel enthalten allerdings Sauerstoff-, Stickstoff- oder Halogenatome – die sich anschließend an der reduktiven Eliminierung beteiligen könnten –, sodass ein Produktgemisch entstehen würde. In diesem Kurzaufsatz beschreiben wir die Untersuchungen zu einem neuartigen Lösungsansatz für dieses verbreitete Problem in der metallorganischen Chemie: die Verwendung von passiven F^+ -Oxidationsmitteln sowie die jüngsten Anwendungen in Pd^{II}/Pd^{IV} - und Au^I/Au^{III} -Katalysen. Außerdem besprechen wir kurz ein seltenes Beispiel, in dem die Verwendung eines Ein-Elektronen-Oxidationsmittels zur Begünstigung einer selektiven reduktiven Eliminierung bei Palladium(II)-katalysierten C-H-Funktionalisierungen gezeigt werden konnte; dies sehen wir als eine vielversprechende Richtung für zukünftige Anwendungen auf diesem Gebiet an.

1. Einleitung

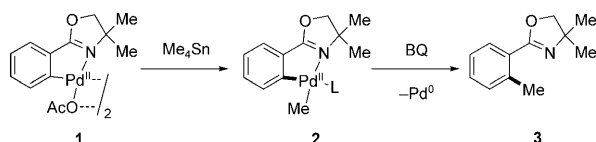
Die reduktive Eliminierung von Übergangsmetallzentren ist der abschließende Schritt im Katalysezyklus vieler unterschiedlicher Bindungsbildungsreaktionen zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff (C-C) oder Kohlenstoff und Heteroatom (C-Y). Die bekanntesten Transformationen dieser Art weisen einen katalytischen Kreislauf über Pd^0/Pd^{II} auf. In diesem Fall ergibt die reduktive Eliminierung quadratisch-planarer $[L_2Pd^{II}R^1Y]$ - oder $[L_2Pd^{II}R^1R^2]$ -Zwischenprodukte

(R^1, R^2 = Alkyl- oder Arylrest) generell eine neue C-C- oder C-Y-Bindung.^[1,2] Dieser grundlegende Schritt wird mittlerweile jedoch häufig als selbstverständlich angesehen – als Folge der Einführung leistungsfähiger neuer Klassen von Phosphin- und NHC-Liganden (NHC = N-heterocyclisches Carben), die in den letzten Jahrzehnten zur Beschleunigung dieser Reaktionen entwickelt wurden.^[3] Der Elektronenreichtum dieser Liganden ermöglicht die oxidative Addition, während ihr sterisch anspruchsvoller Bau die reduktive Eliminierung erleichtert.

Problematischer können die Schritte eines Katalysezyklus im eng verwandten Feld der Pd^{II} -katalysierten Funktionalisierung von Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen (C-H) sein,^[4] da die zuvor erwähnten Phosphin- und NHC-Liganden normalerweise mit dem Schritt der durch Pd^{II} herbeigeführten C-H-Spaltung nicht kompatibel sind. Um die reduktive Eliminierung der vermuteten Zwischenstufen $[Pd^{II}R^1Y]$ oder $[Pd^{II}R^1R^2]$, die der Spaltung von C-H und der nucleophilen

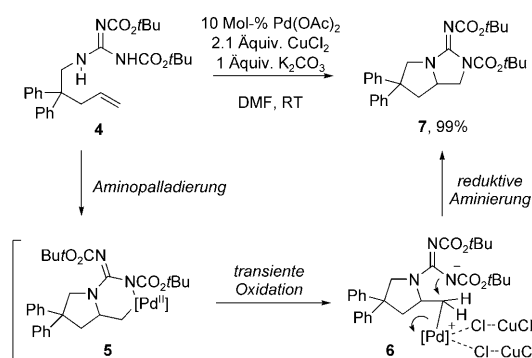
[*] K. M. Engle, T.-S. Mei, Dr. X. Wang, Prof. J.-Q. Yu
Department of Chemistry
The Scripps Research Institute (TSRI)
10550 N. Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)
Fax: (+1) 858-784-2409
E-Mail: yu200@scripps.edu
Homepage: <http://www.scripps.edu/chem/yu/index/html>

Koordination folgen, herbeizuführen, wurden daher einige altbewährte Taktiken genutzt. Zum Beispiel sind π -Akzeptor-Liganden wie CO^[5] und 1,4-Benzochinon (BQ)^[6] bekannt dafür, reduktive Eliminierungen zu begünstigen; man fand heraus, dass sie eine Schlüsselrolle in diversen C-H-Funktionalisierungen spielen. So erwies sich BQ während der Arbeit unserer Gruppe an der ersten Pd^{II}-katalysierten C-H-Aktivierung/C-C-Kreuzkupplung mit metallorganischen Reagentien als entscheidend für den Schritt der reduktiven Eliminierung von **2** nach **3** (Schema 1).^[6d] Darüber hinaus wurde



Schema 1. Durch BQ begünstigte reduktive Eliminierung eines Pd^{II}-Zwischenprodukts in einer Pd^{II}-katalysierten C-H-Aktivierung/C-C-Kreuzkupplung (Yu et al., 2006).^[6d]

CuCl₂ elegant in einer Pd^{II}-katalysierten intramolekularen Olefin-Diaminierung von Guanidin **4** eingesetzt, um die reduktive C-N-Bindungsbildung des mutmaßlichen Zwischenprodukts **5** einzuleiten (Schema 2).^[7] Es wird angenommen, dass dieser Schritt über eine transiente Oxidation^[8] von Pd^{II} durch CuCl₂ stattfindet, dass also eher Pd^{II} statt Pd⁰ als Abgangsgruppe fungiert.^[9] CuCl₂ wurde danach auch in der Pd^{II}-katalysierten C-H-Aminierung als wirksam gefunden.^[10] Im diesem Fall besteht eine der mechanistischen Möglichkeiten darin, dass CuCl₂ an das cyclopalladierte Zwischenprodukt



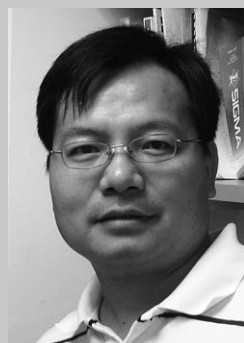
Schema 2. Durch CuCl₂ begünstigte reduktive Aminierung in einer Pd^{II}-katalysierten Olefin-Diaminierung (Muñiz et al., 2008).^[7]

koordiniert ist und übergangsweise Pd^{II} oxidiert, wodurch eine reduktive Aminierung ausgelöst wird. Alternativ könnten auch Pd^{III}- oder Pd^{IV}-Zwischenprodukte involviert sein.

Im vergangenen Jahrzehnt erlebte die Pd^{IV}-Chemie eine Renaissance.^[11–13] Besondere Aufmerksamkeit auf diesem Forschungsgebiet erhielten die C-H-Funktionalisierungen, die über Pd^{II}/Pd^{IV}-Katalyse verlaufen.^[13] Jüngste Untersuchungen der C-H-Funktionalisierungen lieferten eine Reihe neuer Oxidationsmittel, die eine reduktive Eliminierung durch die Oxidation von Pd^{II}- zu energiereicheren Pd^{III}^[14–16] oder Pd^{IV}-Spezies herbeiführen können. Im Falle von oktaedrischen Pd^{IV}-Zwischenprodukten (**8**; Schema 3) könnten prinzipiell jedoch alle drei Liganden, die sich in *cis*-Position zum Aryl- oder Alkylteil befinden, an der reduktiven Eliminierung beteiligt sein. Eine Unselektivität in diesem Schritt



Keary Mark Engle erhielt seinen BSc von der University of Michigan für eine Arbeit über selbstorganisierte Monoschichten unter Anleitung von Prof. A. Matzger. Als Fulbright Scholar forschte er von 2007 bis 2008 bei Prof. M. Reetz am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr. Nach einem kurzen Aufenthalt bei Prof. J. Bäckvall an der Stockholm University (Schweden) wechselte er an das Scripps Research Institute in die Gruppe von Prof. J.-Q. Yu als NSF und NDSEG Predoctoral Fellow.



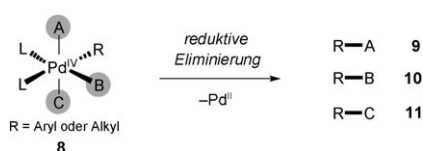
Xisheng Wang, geboren in Ezhou (China), erhielt 1999 seinen BSc von der Jilin University (China). 2005 promovierte er am Shanghai Institute of Organic Chemistry (China) unter der Anleitung von Prof. K. Ding. Nach einem Postdoktorat bei Prof. K. Maruoka an der Kyoto University (Japan; 2005–2008) wechselte er zur Gruppe von Prof. J.-Q. Yu an das Scripps Research Institute, wo er neuartige Pd-katalysierte C-H-Funktionalisierungen entwickelt.



Tian-Sheng Mei erhielt 2001 den BSc in Chemie von der Lanzhou University für seine Forschungen zur Totalsynthese von Terpen-Naturstoffen unter Anleitung von Prof. Y.-L. Li. 2005 wechselte er zu Prof. J.-Q. Yu an die Brandeis University, wo er seinen MSc erhielt. Mittlerweile promoviert er am Scripps Research Institute über Pd^{II}-katalysierte C-H-Aktivierungen/C-Heteroatom-Kupplungen. 2009 wurde er mit dem Chinese Government Award for Outstanding Self-Financed Students Abroad ausgezeichnet.



Jin-Quan Yu erhielt seinen BSc in Chemie von der East China Normal University und den MSc vom Guangzhou Institute of Chemistry für eine Arbeit bei Prof. S. Xiao. 2000 promovierte er an der University of Cambridge bei Prof. J. B. Spencer. Nach einer Zeit als Junior Research Fellow in Cambridge wechselte er als Postdoktorand in das Labor von Prof. E. J. Corey an der Harvard University. Seine unabhängige wissenschaftliche Laufbahn begann er in Cambridge (2003–2004), ging dann an die Brandeis University (2004–2007) und schließlich zum Scripps Research Institute, wo er derzeit Chemieprofessor ist.



Schema 3. Mögliche Ergebnisse der reduktiven Eliminierung eines oktaedrischen Pd^{IV}-Zwischenprodukts.

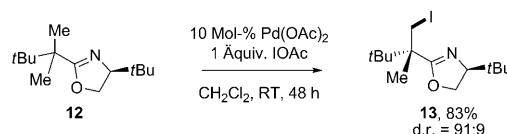
würde zu einem Produktgemisch **9–11** führen; daher ist die Steuerung dieses Prozesses eine grundlegende Herausforderung, um selektive Katalyse zu erreichen.

Allgemein gesagt ist die Ausarbeitung von Strategien zur Unterdrückung unerwünschter Ereignisse im Bereich der reduktiven Eliminierung durch hochvalente Metallspezies unabdingbar, um selektive C-C- und C-Y-Bindungsbildungen in vielen unterschiedlichen Katalyseprozessen zu ermöglichen. In diesem Kurzaufsatz beschreiben wir, wie passive F⁺-Oxidationsmittel zur Steuerung selektiver reduktiver Eliminierungsprozesse in der Pd^{II}/Pd^{IV}- und Au^I/Au^{III}-Katalyse eingesetzt werden können. (Wir verwenden den Ausdruck „passives Oxidationsmittel“ (bystanding oxidant) für ein Reagens, das an Elektronenübergängen beteiligt ist, um die Oxidationsstufe von Übergangsmetallverbindungen zu erhöhen, aber während der sich anschließenden reduktiven Eliminierung nicht ins Endprodukt eingebaut wird.)^[17] Die Effektivität von F⁺-Oxidationsmitteln hat ihre Ursache im Widerstreben metallischer Spezies, reduktive Kohlenstoff-Fluor(C-F)-Eliminierungen einzugehen,^[18,19] was die Wahrscheinlichkeit des Stattfindens anderer hochenergetischer reduktiver Eliminierungen erhöht. Zusätzlich zur Darstellung von Beispielen aus der Literatur diskutieren wir mögliche Einschränkungen dieser Strategie. Den Kurzaufsatz schließen wir mit aktuellen Studien ab, in denen nichtkoordinative Ein-Elektronen-Oxidationsmittel ähnlich eingesetzt werden, um selektive reduktive Eliminierungen von hochvalenten Metallzentren einzuleiten – eine zusätzliche Strategie, die vielversprechend für breit angelegte Katalyseanwendungen ist.

In diesem Kurzaufsatz liegt unser Fokus auf katalytischen Umwandlungen. Daher diskutieren wir stöchiometrische Übergangsmetallkomplexe nur zur Präsentation der mechanistischen Eigenschaften spezieller metallorganischer Reaktionen und ihrer möglichen Bedeutung für einzelne Schritte der Katalyse. In diesem Sinne möchten wir die Leser darauf hinweisen, die gebotenen Informationen im Zusammenhang zu sehen. Die meisten isolierbaren hochvalenten metallorganischen Komplexe sind durch stark koordinierende Hilfsliganden wie Pyridin-, Phosphin- oder NHC-Liganden stabilisiert und werden oft unter Bedingungen untersucht, die nicht notwendigerweise mit allen Schritten eines angedachten Katalysezyklus vereinbar sind. Die gebotene Sorgfaltspflicht sollte in diesen Fällen dafür sorgen, dass die Einblicke, die man durch die mechanistischen Untersuchungen stöchiometrischer Komplexe erhält, auf katalytische Reaktionen ausgeweitet werden, besonders bei den Fällen, wo die fraglichen Substrate dafür bekannt sind, während der Katalyse vergleichsweise schwache Wechselwirkungen mit dem Metall einzugehen.^[20]

2. Passive F⁺-Oxidationsmittel in der Pd^{II}/Pd^{IV}-Katalyse

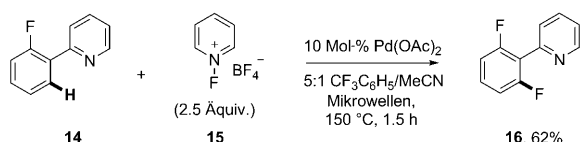
Bereits seit einigen Jahrzehnten fasziniert Chemiker die Aussicht, katalytische Prozesse zu entwickeln, mit denen man kontrolliert und positionsselektiv C-H-Bindungen in Kohlenstoff-Halogen(C-X)-Bindungen umwandeln kann. Im Zusammenhang mit metallvermittelten Reaktionen ist eine der vielversprechendsten Methoden die, bei der eine Pd^{II}-vermittelte C-H-Spaltung verwendet wird, um eine nucleophile [Pd^{II}-R]-Spezies in situ herzustellen, welche in der Lage ist, mit elektrophilen X⁺-Reagentien zu reagieren (zum Beispiel Cl₂, CuCl₂, NCS, NBS, NIS, IOAc und PhICl₂). Die Oxidation zu Pd^{IV} und eine anschließende reduktive Eliminierung von C-X mit gleichzeitiger Regenerierung von Pd^{II} schließen dann den katalytischen Kreis. Frühere Studien demonstrierten die Durchführbarkeit dieses Ansatzes^[11a-c,13a] und bereiteten den Weg für diverse weitere, jüngere Pd^{II}-katalysierte C-H-Halogenierungen, von denen sowohl wir^[13b,21] als auch andere Gruppen^[13a,22] berichteten, einschließlich einer asymmetrischen Variante, für die ein abtrennbares chirales Hilfsmolekül, das in unserem Labor entwickelt wurde, verwendet wurde (Schema 4).^[13b,23]



Schema 4. Der erste Bericht über eine diastereoselektive Pd^{II}-katalysierte C(sp³)-H-Iodierung mittels Pd^{II}/Pd^{IV}-Katalyse (Yu et al., 2005).^[13b]

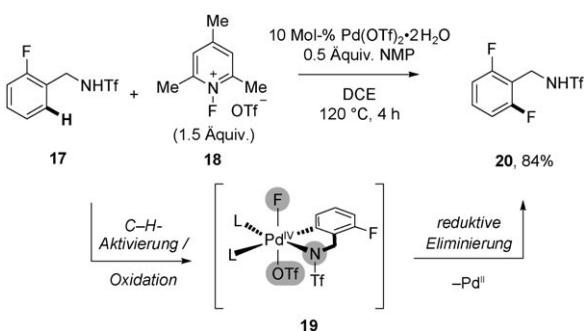
Die Fluorierung erwies sich hauptsächlich aus zwei Gründen als problematischer als andere C-H-Halogenierungen: Erstens enthalten elektrophile F⁺-Reagentien^[24] häufig chelatbildende Gruppen, die mit Pd^{II} als starke σ-Donor-Liganden agieren und damit den Schritt der C-H-Spaltung behindern können. Zweitens ist die reduktive C-F-Eliminierung bekannt dafür, komplizierter als die anderen Arten der reduktiven C-X-Eliminierung zu sein.^[18,19] Die Gründe liegen wahrscheinlich darin, dass Fluor eine hohe Elektronegativität aufweist und daher eine stark polarisierte Bindung mit dem Metallzentrum bildet und dass Fluoridanionen eine außergewöhnlich niedrige Polarisierbarkeit (und damit eine niedrige Nucleophilie) aufweisen. Beide Faktoren sind dafür bekannt, die Geschwindigkeit aufeinander abgestimmter reduktiver Eliminierungen zu verringern.^[2]

Bereits seit langem weiß man, dass elektrophile F⁺-Quellen mit einer Vielzahl von metallorganischen Reagentien unter Bildung von C-F-Bindungen reagieren.^[25,26] Ein ansprechender alternativer Ansatz ist es, die Pd^{II}-vermittelte C-H-Aktivierung zu nutzen und die sich ergebende [Pd^{II}-R¹]-Spezies mit einem F⁺-Reagens in einem Pd^{II}/Pd^{IV}-Katalyseprozess reagieren zu lassen. In der wegweisenden Arbeit von Vigalok et al. aus dem Jahr 2003 wurden [L₂Pd^{II}Me₂]-Komplexe eingeführt, die sich in die Oxidationschemie von XeF₂, einem starken F⁺-Elektrophil, einbringen können (zur vollständigen Diskussion siehe unten).^[27] 2006 führten Pionier-



Schema 5. Der erste Bericht einer Pd^{II} -katalysierten C-H-Fluorierung mittels Pd^{II} / Pd^{IV} -Katalyse (Sanford et al., 2006).^[28a]

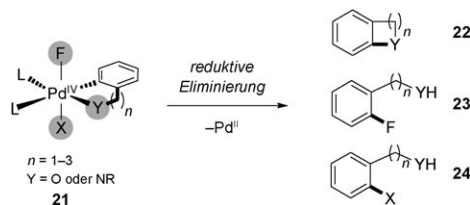
arbeiten von Sanford und Mitarbeitern zur Entwicklung der ersten Pd^{II} -katalysierten C-H-Fluorierung (Schema 5).^[28a] Der Einsatz von Substrat **14**, welches eine stark koordinierende Pyridingruppe enthält, war in Sanfords Reaktion von großer Bedeutung, um die Pd^{II} -Bindung (und damit auch die Cyclometallierung) in Gegenwart des F^+ -Reagens **15**, welches einen chelatbildenden Pyridinliganden in das Reaktionsmedium einführt, zu ermöglichen. Unsere Gruppe konzentrierte sich auf die Entwicklung einer präparativ vielseitigen *ortho*-C-H-Fluorierungsmethode mit Benzyltriflamiden (**17**; Schema 6).^[28b] Unser Ansatz hing von der Verwendung des Sub-



Schema 6. Selektive reductive C-F-Eliminierung unter Verwendung von katalytischem $\text{Pd}(\text{OTf})_2$ mit Benzyltriflamid-Substraten (Yu et al., 2009).^[28b] DCE = 1,2-Dichlorethan, NMP = *N*-Methyl-2-pyrrolidon.

strats **17** ab, das eine dirigierende Triflamidgruppe ($\text{Tf} = \text{Trifluormethansulfonyl}$) enthält.^[21c,29] Wir nehmen an, dass das Stickstoffatom dieser Gruppe an das Pd als ein Ligand vom X-Typ (negativ geladen) koordiniert. Aufgrund des Designs kann das Substrat daher Pd^{II} binden, ohne sich in direktem Wettbewerb mit dem stark chelatbildenden Pyridin-Liganden vom L-Typ (neutral), der das F^+ -Reagens **18** enthält, zu befinden.

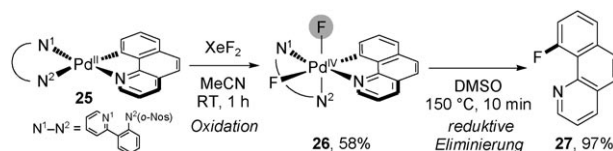
Während unserer Arbeiten an der C-H-Fluorierung stießen wir auf das bereits erwähnte Problem bei der reduktiven Eliminierung, das in Schema 3 gezeigt wird; theoretisch könnte die Reaktion auf drei möglichen Pfaden vom angenommenen oktaedrischen Pd^{IV} -Komplex **21** (Schema 7) weiterverlaufen. Demgemäß bemerkten wir, dass die selektive reductive C-F-Eliminierung, um zu **23** zu gelangen, immer dann sehr anspruchsvoll war, wenn andere nucleophile Anionen (X) in der Reaktionslösung vorhanden waren. Diverse Anionen könnten dann wegen der Polarisierung der Pd^{IV} -F-Bindung und der vergleichsweise geringen Nucleophilie von F^- mit dem Fluorid um die reduktive Eliminierung konkurrieren, um **24** zu generieren. Schließlich fanden wir mit der Verwendung von $\text{Pd}(\text{OTf})_2$ einen Weg, die reduktive C-F-



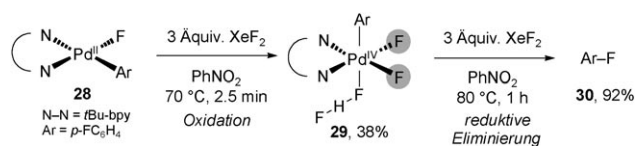
Schema 7. Mögliche Ergebnisse der reduktiven Eliminierung eines oktaedrischen Pd^{IV} -Zwischenprodukts in unseren Studien über eine Pd^{II} -katalysierte C-H-Fluorierung.^[28b]

Eliminierung selektiv durchzuführen. In diesem Fall spielt die geringe Nucleophilie des OTf^- -Anions die entscheidende Rolle, um die erwünschte reduktive Eliminierung von **21** ausgehend zu ermöglichen.

Ebenfalls in den letzten Jahren wurden detaillierte mechanistische Studien zur reduktiven C-F-Eliminierung von Pd-Komplexen veröffentlicht (Schemata 8 und 9).^[18,19] Diese



Schema 8. Reduktive C-F-Eliminierung eines Pd^{IV} -Komplexes (Furuya und Ritter, 2008).^[18b] *o*-Nos = 2-Nitrobenzolsulfonyl, DMSO = Dimethylsulfoxid.

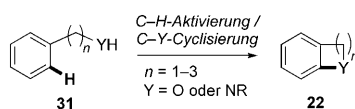


Schema 9. Reduktive C-F-Eliminierung eines Pd^{IV} -Komplexes (Ball und Sanford, 2009).^[18c] *t*Bu-bpy = 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin.

Untersuchungen konzentrierten sich auf die Charakterisierung von Pd^{III} - und Pd^{IV} -Zwischenstufen, um die Faktoren zu erfassen, die Selektivität und Reaktivität bei der reduktiven C-F-Eliminierung beeinflussen. Dabei ist besonders die Arbeit von Furuya und Ritter aus dem Jahr 2008 hervorzuheben, in der die Fluorierung von **25**, einem Palladacyclus mit einem zusätzlichen stabilisierenden Pyridylsulfonamidliganden, untersucht wird.^[18b] Sie fanden heraus, dass die Behandlung mit F^+ -Oxidationsmitteln zur Bildung eines charakterisierbaren Pd^{IV} -Komplexes **26** führte, der einer reduktiven Eliminierung durch Thermolyse zugänglich war. 2009 untersuchten Ball und Sanford die reduktive C-F-Eliminierung von **28**, das erste Beispiel eines gut untersuchten Mono- σ -Aryl- Pd^{IV} -Komplexes, bei dem die Aryleinheit nicht durch eine benachbarte Chelatgruppe stabilisiert wird.^[18c] Interessanterweise führten die Versuche, bei **29** durch Erwärmung eine reduktive C-F-Eliminierung auszulösen (analog der Umwandlung von **26** zu **27** in Schema 8), zur Bildung des entsprechenden Biaryl-Homokupplungsprodukts. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die reduktive C-F-Eliminierung im Vergleich zum σ -

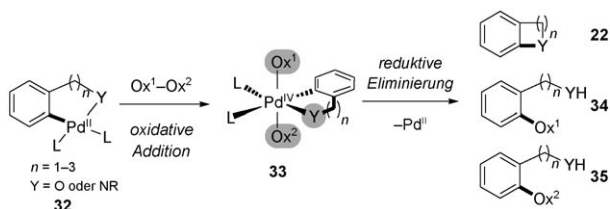
Aryl-Austausch langsam verläuft. Dennoch wurde schließlich herausgefunden, dass die Behandlung von **29** mit XeF_2 im Überschuss zu der gewünschten reduktiven Eliminierung von C-F führte und damit **30** – in guter Ausbeute – ergab.^[18c] Eine mechanistische Erklärung dieser Beobachtung ist noch nicht gefunden.

Obwohl sich die C-H-Fluorierung durch $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{IV}}$ -Katalyse unter Verwendung von F^+ -Elektrophilen als faszinierendes Forschungsgebiet herausgestellt hat, ist ihre praktische Anwendung durch die hohen Kosten der F^+ -Chemikalien begrenzt. Deshalb wird auf lange Sicht bei der C-H-Fluorierung der Einsatz von nucleophilen F^- -Quellen in der $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^0$ -Katalyse wohl verbreiteter sein. Dennoch führten uns unsere Forschungen mit elektrophilen F^+ -Reagentien schlussendlich auf weitere ergiebige Wege. Seit geraumer Zeit interessieren wir uns besonders für die Anwendung der $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{IV}}$ -Katalyse zur Konstruktion von Heterocyclen mittels direkter Cyclisierung von Amino- und Hydroxygruppen an C-H-Bindungen (**31**→**22**; Schema 10).^[16,21c] Unsere frühen diesbezüglichen



Schema 10. Bildung eines Heterocyclus durch C-H-Aktivierung/C-Y-Cyclisierung.

Versuche waren allerdings von Problemen mit der selektiven reduktiven Eliminierung des mutmaßlichen, hochvalenten Pd^{IV} -Zwischenprodukts geprägt (**33**; Schema 11). Zum Bei-



Schema 11. Die Hürden bei der selektiven reduktiven C-F-Eliminierung von Pd^{IV} -Zwischenprodukten. „ $\text{Ox}^1\text{--Ox}^2$ “ steht für ein Standard-Oxidationsmittel.

spiel führten unsere ersten Versuche, einen Pd^{II} -katalysierten intramolekularen C-H-Aminierungsprozess für Phenethyltriflamide (**30**) zu entwickeln, zu Mischungen der entsprechenden Produkte aus Aminierung (**37**), Acetoxylierung (**38a**) und Halogenierung (**38b** und **38c**).^[16,21c,29] Dieses Problem blieb selbst bei einer Vielzahl von weiteren Oxidationsmitteln bestehen, von denen wir in Tabelle 1 einen kleinen Ausschnitt zeigen.^[16]

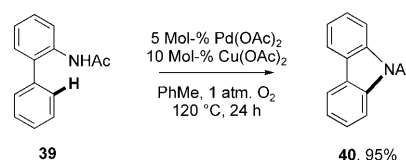
Die Pd^{II} -katalysierten C-H-Funktionalisierungen waren während unserer Arbeiten Präzedenzfälle für die reduktive C-N-Eliminierung, wobei die Zahl der Beispiele jedoch überschaubar war.^[10,30–33] Buchwald und Mitarbeiter lieferten 2005 ein bahnbrechendes Beispiel einer Pd^{II} -katalysierten

Tabelle 1: Versuche zur Verwendung von Standard-Oxidationsmitteln für die selektive reduktive C-N-Eliminierung (Yu et al., 2009).^[16]

Eintrag	Oxidationsmittel ^[a]	Ausb. (37) [%] ^[b]	Ausb. (38) [%] ^[b]	X
1	$\text{PhI}(\text{OAc})_2$	15	45	OAc (38a)
2	AcOOtBu	13	50	OAc (38a)
3	NCS	0	20	Cl (38b)
4	NIS	0	35	I (38c)
5	$\text{IOAc}^{\text{[c]}}$	0	40	I (38c)

[a] NCS = *N*-Chlorsuccinimid, NBS = *N*-Bromsuccinimid, NIS = *N*-Iodsuccinimid. [b] Die Ausbeute wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie der nicht aufgereinigten Reaktionsmischung mit CH_2Br_2 als internem Standard bestimmt. [c] Aus $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ and I_2 in situ hergestellt.

C-H-Aminierung mithilfe eines mutmaßlichen $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^0$ -Katalysezyklus (**39**→**40**; Schema 12).^[30] In diesem Bericht konnte die reduktive C-N-Eliminierung von Pd^{II} in Abwe-

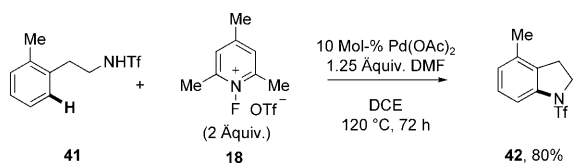


Schema 12. Pd^{II} -katalysierte C-H-Aminierung (Buchwald et al., 2005).^[30]

senheit von externen Liganden erreicht werden; dabei erhielt man substituierte Carbazolprodukte (**40**) in guter Ausbeute. Die gleiche Transformation gelang später Gaunt und Mitarbeitern mittels $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{IV}}$ -Katalyse bei Raumtemperatur mit $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ als Oxidationsmittel.^[33]

Die unbefriedigenden Daten aus Tabelle 1 spornten uns im Zusammenhang unserer Arbeiten^[16] an, alternative Oxidationssysteme in Betracht zu ziehen. Insbesondere machten wir uns Gedanken über die Einblicke, die wir durch die jüngsten Entwicklungen im Bereich der C-H-Fluorierungschemie erhielten, und fragten uns, ob wir ein F^+ -Oxidationsmittel einsetzen und die Trägheit der reduktiven C-F-Eliminierung von Pd^{IV} nutzen könnten. Unsere Hypothese war, dass F^+ -Reagentien als effektive passive Oxidationsmittel dienen könnten, die sowohl Pd^{II} zu Pd^{IV} oxidieren als auch die erwünschte (ansonsten ungünstige) reduktive C-Y-Eliminierung von hochvalenten Metallspezies fördern würden – vorausgesetzt, dass unser intramolekulares Heteroatom (Y) ausreichend nucleophil war (Schema 11).

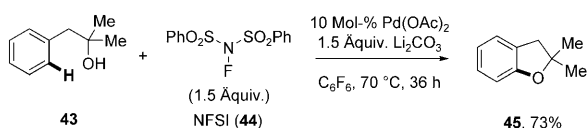
Wir konnten tatsächlich die erwünschte intramolekulare C-H-Aminierung mit Phenethyltriflamiden (**41**) in Gegenwart des F^+ -Oxidationsmittels **18** durchführen und damit einen sehr nützlichen Weg zu funktionalisierten Indolinen (**42**) erschließen (Schema 13).^[16] Angesichts der ähnlichen Reaktionsbedingungen in der in Schema 8 beschriebenen C-H-Fluorierung sollte erwähnt werden, dass die reduktive C-N-



Scheme 13. Pd^{II}-katalysierte intramolekulare C-H-Aminierung unter Verwendung eines passiven F⁺-Oxidationsmittels (Yu et al., 2009).^[16]

Eliminierung in diesem Fall energetisch bevorzugt ist, da ein fünfgliedriger Ring gebildet wird, während keine reduktive C-N-Eliminierung von **19** beobachtet wird, weil es zu einem gespannten viergliedrigen Ring kommen würde (Schema 6).

Wir konnten *N*-Fluorbenzolsulfonimid (NFSI, **44**) als passives F⁺-Oxidationsmittel für eine neuartige intramolekulare C-H-Veretherung durch Pd^{II}/Pd^{IV}-Katalyse nutzen (Schema 14). Später fanden wir heraus, dass PhI(OAc)₂



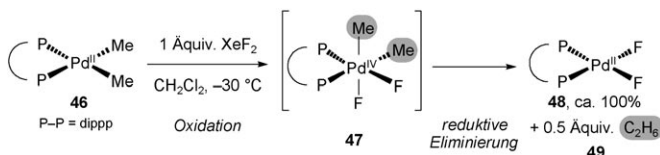
Scheme 14. Pd^{II}-katalysierte intramolekulare C-H-Veretherung unter Verwendung eines passiven F⁺-Oxidationsmittels (Yu et al., 2010).^[34]

(1.5 Äquivalente) bessere Umwandlungen mit einer geringeren Katalysatormenge ermöglicht. Durch den Einsatz dieser Methode konnten wir eine Reihe von Phenethylalkoholen cyclisieren, um die jeweiligen substituierten Dihydrobenzofurane (**45**) in einem einzigen Schritt zu generieren.^[34]

Als Teil der katalytischen Zyklen der beiden oben beschriebenen Reaktionen wird eine [L₂Pd^{II}FX]-Spezies gebildet, die auf die selektive reduktive C-Y-Eliminierung vom vermuteten Pd^{IV}-Komplex folgt. An diesem Punkt sind mehrere Pfade denkbar: In einem Szenario würde das F⁻ durch ein X⁻-Anion (zum Beispiel OAc⁻) in Lösung zur Regeneration des Katalysators und vor der C-H-Aktivierung ersetzt werden. Alternativ könnte der [L₂Pd^{II}FX]-Komplex direkt zu einer C-H-Aktivierung führen, wobei entweder das F⁻ oder das X⁻-Anion als interne Base fungiert; die Oxidation durch

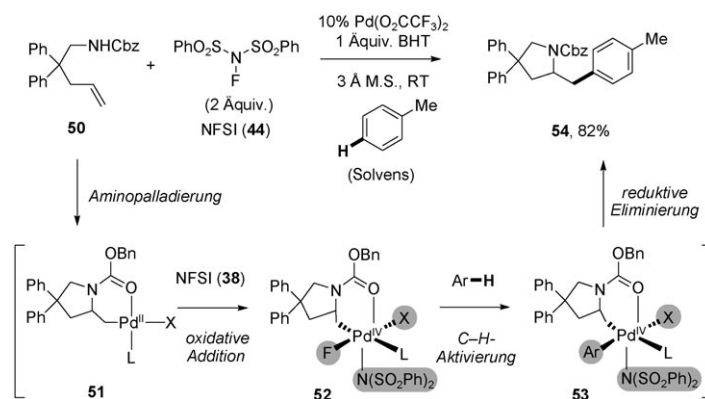
das passive F⁺-Oxidationsmittel und die reduktive Eliminierung von C-Y würde dann zu [L₂Pd^{II}FX] beziehungsweise [L₂Pd^{II}F₂] führen. Wenn die [L₂Pd^{II}F₂]-Spezies während der Katalyse gebildet wird, könnte sie theoretisch auch an der C-H-Aktivierung beteiligt sein oder durch Anionenaustausch in einen katalytisch aktiven Komplex umgewandelt werden. Aktuell ist der Mechanismus unbekannt.

Außer für die reduktive C-Y-Eliminierung in der Pd^{II}/Pd^{IV}-Katalyse erwiesen sich passive F⁺-Oxidationsmittel auch für die reduktive C-C-Eliminierung als effektiv.^[27,35] In einem Manuskript von 2003, in dem Vigalok und Mitarbeiter die Synthese von [L₂Pd^{II}F₂]- und [L₂Pt^{II}F₂]-Komplexen beschrieben, erwähnten sie auch, dass die Behandlung des [Pd(dipp)Me₂]-Komplexes **46** (dipp = (Diisopropylphosphin)propan) mit XeF₂ bei -30 °C in Dichlormethan zur reduktiven C-C-Eliminierung von C₂H₆ (**49**) zusammen mit der Bildung des [Pd(dipp)F₂]-Komplexes **48** führte (Schema 15).^[27] Ein möglicher Mechanismus würde über eine Oxidation durch XeF₂ zur Bildung eines Pd^{IV}-Komplexes (**47** zeigt ein Beispiel einer möglichen Struktur) führen, welcher problemlos eine reduktive C-C-Eliminierung eingeht.



Scheme 15. Durch XeF₂ herbeigeführte selektive reduktive C-C-Eliminierung (Vigalok et al., 2003).^[27]

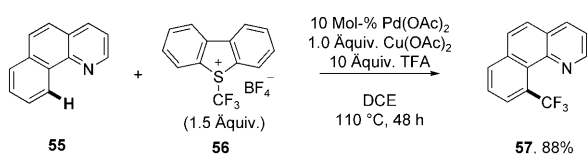
Viele Forschungsgruppen hatten lange Jahre Interesse an einer Technik zur Difunktionalisierung von Olefinen mittels Pd^{II}/Pd^{IV}-Katalyse unter Einsatz von passiven^[36] und aktiven Oxidationsmitteln.^[37–40] Als Teil dieser Versuche setzten sich Michael und Mitarbeiter mit dem Einsatz eines aktiven F⁺-Oxidationsmittels, NFSI (**44**), zur Diaminierung von Olefinen auseinander.^[40] Sie entdeckten, dass bei Verwendung aromatischer Lösungsmittel eine ungewöhnliche oxidative Carbamidierung auftrat, bei der ein Lösungsmittelmolekül durch eine Pd-vermittelte C-H-Aktivierung funktionalisiert wurde (Schema 16).^[41,42] Sie fanden heraus, dass die Be-



Scheme 16. Pd^{II}-katalysierte Olefin-Carbamidierung unter Verwendung eines passiven F⁺-Oxidationsmittels zur selektiven reduktiven Eliminierung eines Pd^{IV}-Zwischenprodukts (Michael et al., 2009).^[41,42] CBz = Benzyloxycarbonyl, BHT = 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol, Bn = Benzyl.

handlung von **50** mit NFSI (2 Äquivalente) und $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (10 Mol-%) in Toluol in Gegenwart von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT, ein Radikalfänger) und 3 Å-Molekularsieben (M.S.) zu einer intramolekularen Aminopalladierung über das gebundene Olefin führte, gefolgt von einer C-H-Alkylierung des aromatischen Lösungsmittels. Der Funktionsmechanismus scheint – basierend auf umfangreichen mechanistischen Studien – über eine ungewöhnliche Pd^{IV} -vermittelte C-H-Aktivierung zu verlaufen, wie es in Schema 16 dargestellt ist. Bei dieser Methode löst das F^+ -Reagens vermutlich eine Oxidation des Zwischenprodukts **51** zur Pd^{IV} -Spezies **52** aus. An diesem Punkt sind reduktive Eliminierungen von C-F und C-N ausreichend träge, sodass eine Abfolge von aromatischer Koordinierung, C-H-Aktivierung und reduktiver C-C-Eliminierung der bevorzugte Reaktionsweg ist, was zum carbamidierten Produkt **54** in guter Ausbeute und mit hervorragender *para*-Selektivität führt.

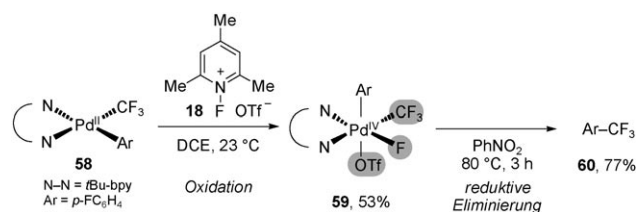
Die reduktive C- CF_3 -Eliminierung von Pd-Zentren hat sich, im Unterschied zu anderen C-C-Bindungsbildungen, als anspruchsvoll herausgestellt, was dem starken und inerten Charakter der Pd- CF_3 -Bindung geschuldet ist.^[19f,43,44] Zuverlässige Pd-katalysierte Prozesse zur Bildung von Ar- CF_3 -Bindungen sind in der Tat schwer zu finden.^[43,45] Auf dem Gebiet der C-H-Funktionalisierungen berichteten wir von einem ersten Beispiel einer Pd^{II} -katalysierten C-H-Trifluormethylierung (Schema 17).^[45] Unter Verwendung dieser Me-



Schema 17. Das erste Beispiel einer Pd^{II} -katalysierten C-H-Trifluormethylierung (Yu et al., 2010).^[45] TFA = Trifluoressigsäure.

thode konnten diverse Substrate, die Heterocyclen enthalten (**55**), mit dem elektrophilen CF_3^+ -Reagens **56**^[46] in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (10 Mol-%) und zwei wichtigen Additiven gekoppelt werden: $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (1 Äquivalent) und TFA (10 Äquivalente). Ein plausibler Mechanismus dieser Reaktion umfasst die Oxidation von Palladium(II) zu Palladium(IV) durch das CF_3^+ -Reagens mit anschließender reduktiver Eliminierung unter Bildung der neuen C- CF_3 -Bindungen. Aktuelle mechanistische Daten stützen diesen Verlauf.^[44c]

Hinsichtlich der Herausforderungen, die mit der reduktiven C- CF_3 -Eliminierung verbunden sind, ist der Einsatz von passiven F^+ -Oxidationsmitteln wahrscheinlich ein gangbarer Weg. Sanford und Mitarbeiter demonstrierten dieses Konzept in einer eleganten mechanistischen Studie, indem sie die Tatsache nutzten, dass ein F^+ -Reagens eine sonst unvorteilhafte reduktive C- CF_3 -Eliminierung eines Pd^{IV} -Zentrums begünstigte (Schema 18).^[44b] Sie berichteten vom $[\text{Pd}^{\text{II}}-\text{CF}_3]$ -Zwischenprodukt **58**, dem das elektrophile N-F-Reagens **18** zugegeben wurde. Als Folge der Oxidation erhielt man das Zwischenprodukt **59**, das nach Erhitzen eine reduktive C- CF_3 -Eliminierung einging, um **60** zu ergeben. Bemerkens-



Schema 18. Durch ein passives elektrophiles N-F-Oxidationsmittel herbeigeführte selektive reduktive C- CF_3 -Eliminierung eines Pd^{IV} -Komplexes (Sanford et al., 2010).^[44b]

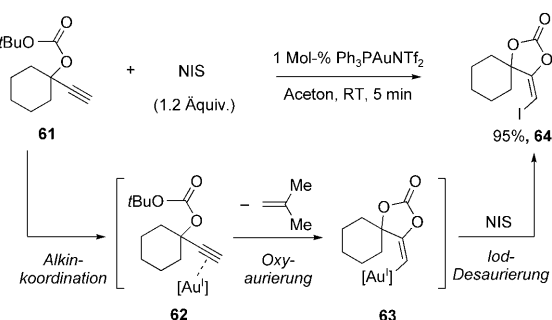
wertweise lag die Ausbeute von **60** bei Verwendung anderer üblicher Oxidationsmittel wie $\text{PhI}(\text{OAc})_2$, NCS und NBS unter 5 %. In diesen Fällen überwog die reduktive Eliminierung von C-X und C-O.

Angeichts der Vielseitigkeit von Pd^{II} -Zwischenprodukten in unterschiedlichen katalytischen Prozessen ist die Entwicklung von Strategien, um die ansonsten ungünstigen reduktiven Eliminierungen zu ermöglichen, von größter Bedeutung. Die Behandlung von Pd^{II} -Spezies mit einem starken Oxidationsmittel ist ein interessanter Ansatz, um eine reduktive Eliminierung mithilfe der erzeugten hochenergetischen Pd^{III} - und Pd^{IV} -Zwischenprodukte zu initiieren. Die Effektivität ist jedoch wegen der unzureichenden Selektivität beim Schritt der reduktiven Eliminierung eingeschränkt. Die oben beschriebenen Beispiele zeigen, wie passive F^+ -Oxidationsmittel bei Elektronenübergängen von Pd^{II} -Verbindungen eingreifen und die reduktive Eliminierung von C-N, C-O und C-C erleichtern können.

3. Passive F^+ -Oxidationsmittel in der $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -Katalyse

F^+ -Reagentien haben sich kürzlich auch als sehr nützliche passive Oxidationsmittel in der homogenen Goldkatalyse herausgestellt. In den vergangenen zehn Jahren wurden Au^{I} und Au^{III} intensiv als weiche carbophile π -Lewis-Säuren zur Aktivierung von Alkinen, Allenen und Alkenen als Angriffsziel einer Vielzahl von unterschiedlichen Nucleophilen eingesetzt.^[47] Angesichts des hohen Redoxpotentials von Au^{I} ist die Entwicklung von Reaktionen, die auf $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ als Redoxpaar basieren, jedoch immer noch eine schwierige Aufgabe,^[47] und das, obwohl diese Katalysatorart isoelektronisch zum $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{\text{II}}$ -Redoxpaar und daher vom Standpunkt der Reaktivität aus von praktischem Interesse ist. Au-katalysierte Varianten von klassischen Kreuzkupplungen (üblicherweise durch Pd^0 oder Ni^0 katalysiert) werden in der Tat von mehreren Forschungsgruppen untersucht.^[48–50]

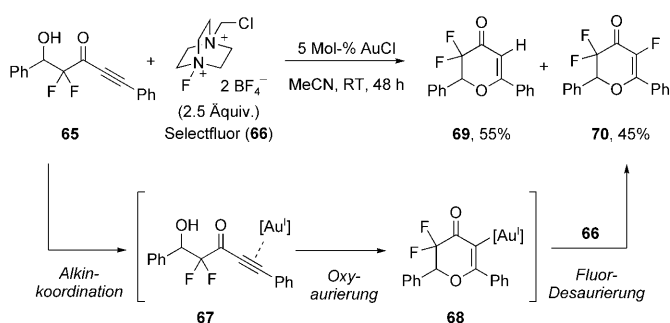
Nebenbei bemerkte man bei diesen Arbeiten, dass das Versetzen des mutmaßlichen $[\text{Au-Vinyl}]$ -Zwischenprodukts – das in Au-katalysierten Reaktionen entsteht – mit Haloniumquellen (zum Beispiel NBS und NIS) ein effektives Mittel zur Bildung von C-X-Bindungen^[51,52a] sein kann, wahrscheinlich über einen redoxneutralen elektrophilen Funktionalisierungsmechanismus (Schema 19). Buzas und Gagosz gaben zum Beispiel 2006 ein Einzelbeispiel einer Iod-Desaturierung in einer Au^{I} -katalysierten Cyclisierung bekannt.



Scheme 19. Elektrophile Iodierung eines $[\text{Au}^{\text{I}}\text{-Vinyl}]$ -Zwischenprodukts in einer Au^{I} -katalysierten Cyclisierung (Buzas und Gagosz, 2006).^[51a]

Sie fanden heraus, dass die Behandlung von **61** mit katalytischem Au^{I} in Gegenwart von NIS zur Bildung von Vinyljodid **64** in guten Ausbeuten führte (Schema 19).^[51a]

Kürzlich wurde entdeckt, dass F^+ -Elektrophile die Bildung der C-F-Bindung auf eine ähnliche Art und Weise beeinflussen können.^[52] Mithilfe einer ähnlichen Sequenz aus Alkinaktivierung, Cyclisierung und elektrophiler Funktionalisierung fanden Gouverneur und Mitarbeiter 2008, dass die Zugabe von **65** in eine Mischung von AuCl (5 Mol-%) und Selectfluor (**66**) (2.5 Äquivalente) **70** in mäßigen Ausbeuten ergab (Schema 20).^[52a] Bei dieser Reaktion war **69** das bedeutendste Nebenprodukt; es stammt aus der Protodesaurierung des Zwischenprodukts **68**.



Scheme 20. Elektrophile Fluorierung eines $[\text{Au}^{\text{I}}\text{-Vinyl}]$ -Zwischenprodukts in einer Au^{I} -katalysierten Cyclisierung (Gouverneur et al., 2008).^[52a]

2009 führten Hashmi und Mitarbeiter eine Untersuchung der Reaktivität des $[\text{Au}^{\text{I}}\text{-Vinyl}]$ -Komplexes **71**, der mithilfe stöchiometrischer metallorganischer Methoden synthetisiert worden war, mit gebräuchlichen elektrophilen Reagentien durch (Tabelle 2).^[53] In den Einträgen 1–4 führte die Verwendung der elektrophilen X^+ -Reagentien NCS, NBS, NIS und Barluengas Reagens (**74**)^[54] zur Bildung der halogenierten Produkte **72a–c** in guten Ausbeuten. Selectfluor (**66**) erwies sich als unreaktiv, vermutlich wegen seiner geringen Löslichkeit (Eintrag 5). NFSI (**44**) führte nur zur Bildung eines einzigen Produkts **73**, des Produkts einer oxidativen Kupplung (Eintrag 6). In diesem Fall fungiert NFSI (**44**) wahrscheinlich als passives F^+ -Oxidationsmittel und addiert

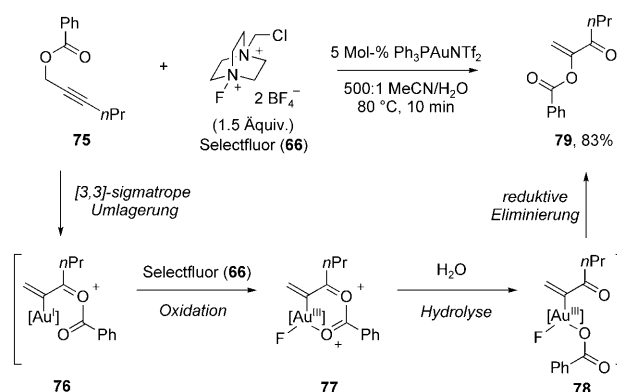
Tabelle 2: Reaktionen der $[\text{Au}^{\text{I}}\text{-Vinyl}]$ -Komplexe mit üblichen Halogenierungsmitteln (Hashmi et al., 2009).^[53]

Eintrag	Elektrophil ^[a]	X	Elektrophil	
			71	73
1	NCS	Cl (72a)	95	0
2	NBS	Br (72b)	95	0
3	NIS	I (72c)	96	0
4	$\text{Py}_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$ (74)	I (72c)	88	0
5	Selectfluor (66)	F (72d)	0	0
6	NFSI (44)	F (72d)	0	96

[a] Py = Pyridin.

sich an **71**, um eine Au^{III} -Spezies zu generieren. Nach einer Transmetallierung und reduktiven C-C-Eliminierung erhält man **73**. Tatsächlich wurde bereits früher von einer Reihe von Umwandlungen, die auf der $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -Katalyse basieren, berichtet; diese setzten andere starke passive Oxidationsmittel wie $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ und $t\text{BuOOH}$ ein.^[55–58]

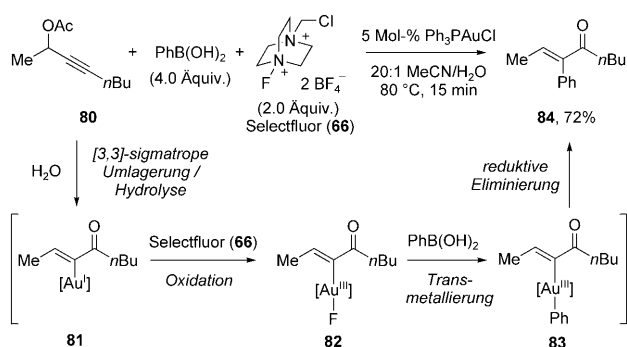
Zhang und Mitarbeiter entwickelten eine bedeutende Klasse von Au^{I} -katalysierten Reaktionen, die elektrophile N-F-Reagentien als passive Oxidationsmittel nutzen, um Au^{I} in Au^{III} umzuwandeln und selektive reduktive Eliminierungen von C-O und C-C auszulösen (Schemata 21 und 22).^[59,60] Der



Scheme 21. Selectfluor (**66**) als passives Oxidationsmittel in einer C-O-Bindungsbildenden $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -Katalyse (Zhang et al., 2009).^[59]

erste Bericht von Zhangs Gruppe hatte eine intramolekulare C-O-Bindungsbildung zum Thema, bei der Selectfluor (**66**) die $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -Katalyse ermöglichte (Schema 21).^[59] Im vorgeschlagenen Mechanismus folgt auf eine Sequenz einer Au^{I} -vermittelten [3,3]-sigmatropen Umlagerung/Isomerisierung von Propargylsäureester die Oxidation des Au^{I} -Zwischenprodukts **76** in Gegenwart von Selectfluor (**66**). Nach einer doppelten Hydrolyse geht das $[\text{Au}^{\text{III}}\text{R}^1(\text{OR}^2)\text{F}]$ -Zwischenprodukt **78** eine selektive reduktive C-O-Eliminierung statt einer reduktiven C-F-Eliminierung ein.

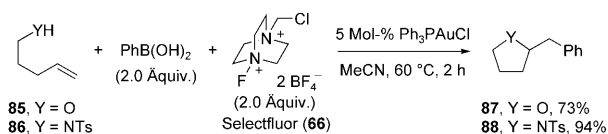
Das nächste Ziel von Zhangs Gruppe war es zu zeigen, dass Selectfluor (**66**) auch als passives Oxidationsmittel fungieren kann, um analog $[\text{Au}^{\text{III}}\text{RF}]$ -Spezies **82** zu erzeugen, die entweder in Abwesenheit anderer Reaktanten eine einfache Homokupplung erfährt oder aber effektiv mit Arylboron-



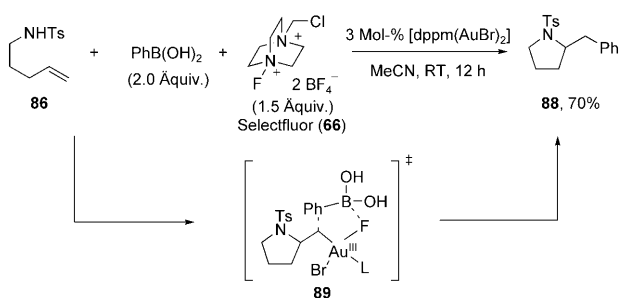
Schema 22. Selectfluor (66) als passives Oxidationsmittel in einer C-C-bindungsbildenden $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -Katalyse (Zhang et al., 2009).^[60]

säuren kreuzgekuppelt werden kann (Schema 22).^[60] Im von Zhang et al. angenommenen Katalysezyklus der Kreuzkupplung führt die Transmetallierung der Arylboronsäuren mit 82 zum mutmaßlichen $[\text{Au}^{\text{III}}\text{R}^1\text{R}^2]$ -Zwischenprodukt 83, das nach einer reduktiven C-C-Eliminierung das arylierte Keton 84 bildet.

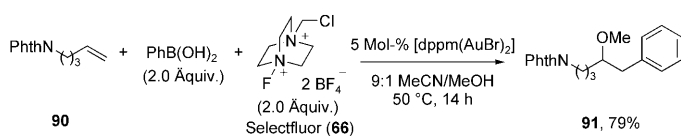
In mehreren weiteren Veröffentlichungen wurde kürzlich ebenfalls über die Verwendung von Selectfluor (66) zur Vermittlung der Kupplung von $[\text{Au}^{\text{I}}\text{-R}]$ -Spezies mit Arylboronsäuren entlang einer $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -Leitung berichtet (Schemata 23–25).^[61–63] Unabhängig voneinander beschrieben Zhang^[61] und Toste^[62] Difunktionalisierungen von Olefinen,



Schema 23. Selectfluor (66) als passives Oxidationsmittel in einer Olefinoxyarylierung und -aminoarylierung mittels $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -Katalyse (Zhang et al., 2010).^[61] Ts = *p*-Toluolsulfonyl.



Schema 24. Selectfluor (66) als passives Oxidationsmittel in einer Olefinoaminoarylierung mittels $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -Katalyse (Toste et al., 2010).^[62] dppm = 1,1-Bis(Diphenylphosphanyl)methan.



Schema 25. Eine Drei-Komponenten-Kupplung mittels $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -Katalyse unter Verwendung von Selectfluor (66) (Toste et al., 2010).^[63] Phth = Phthaloyl.

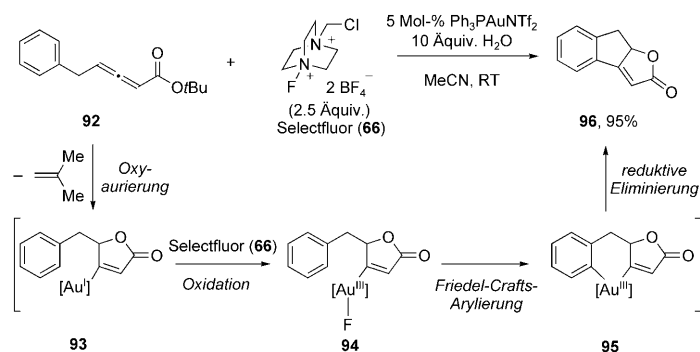
bei denen ein Au^{I} -Katalysator zuerst durch Selectfluor (66) zu einem elektrophileren Au^{III} -Komplex oxidiert wird, der anschließend ein Olefin für einen intramolekularen Angriff eines gebundenen Nucleophils aktiviert. Daraus ergibt sich eine $[\text{Au}^{\text{III}}\text{-Alkyl}]$ -Spezies, die mit Arylboronsäuren zu oxyarylierten (87) und aminoarylierten (88) Produkten reagiert.

Toste et al. haben einen auf mechanistischen Studien und Computerberechnungen basierenden,^[62] bimolekularen Mechanismus der reduktiven Eliminierung vorgeschlagen, der über einen fünfgliedrigen cyclischen Übergangszustand 89 (Schema 24) verläuft.^[62,63] In diesem Modell spielt die B-F-Wechselwirkung eine entscheidende Rolle für die erleichterte Durchführung reduktiver Eliminierungen. Die Fluoridgruppe agiert dabei als harte Lewis-Base und aktiviert die Boronsäure, indem sie ihre Nucleophilie erhöht. Zur selben Zeit wird Elektronendichte vom Au^{III} -Zentrum abgezogen, wodurch es elektrophiler wird.

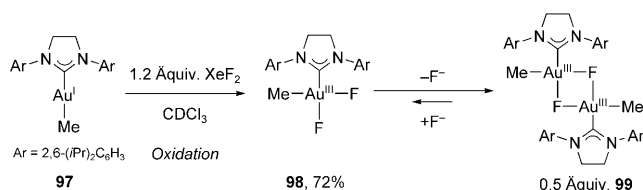
Toste et al. zeigten auch, dass die gleiche Art der Umwandlung mit einem intermolekularen Nucleophil in einer eleganten Au^{I} -katalysierten Drei-Komponenten-Kupplung durchgeführt werden konnte. (Schema 25).^[63] Neben einer Vielzahl von unterschiedlichen alkoholischen Nucleophilen erwies sich auch Wasser als effektiv. Acyclische oxyarylierte Produkte 91 wurden mit dieser Methode in guter Ausbeute erhalten.

In einem abschließenden Beispiel haben Gouverneur und Mitarbeiter gezeigt, dass Selectfluor (66) für die direkte intramolekulare oxidative Arylierung der $[\text{Au}^{\text{I}}\text{R}]$ -Spezies 93 verwendet werden kann (Schema 26).^[64] Gemäß dem aktuellen mechanistischen Vorschlag wird diese Umwandlung durch eine Oxyaurierung von 92 zum Zwischenprodukt 93 mit einer gleichzeitigen Freisetzung von Isobuten ausgelöst. Die auf die Oxidation folgende $[\text{Au}^{\text{III}}\text{-Vinyl}]$ -Spezies 94 erfährt dann eine Friedel-Crafts-Arylierung, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung zum Produkt 96.

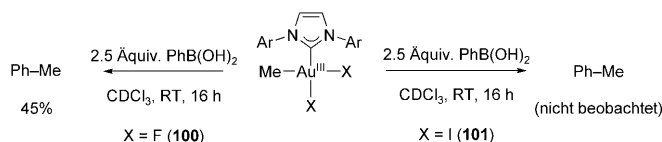
Vor kurzem erforschten Mankad und Toste die Reaktivität von stöchiometrischen Au-Komplexen, um Einblicke in einzelne Schritte der mutmaßlichen Katalysezyklen der oben beschriebenen Reaktionen zu erhalten.^[65] 2005 beschrieben Gray, Sadighi et al. die erste isolierbare $[\text{Au}^{\text{I}}\text{-F}]$ -Spezies unter Zuhilfenahme eines hochgradig stabilisierenden Hilfsliganden, 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden (SI-Pr).^[66a] Mankad und Toste fanden mit diesen Liganden, dass die Oxidation eines Au^{I} -Komplexes 97 mit XeF_2 zur Bildung von *cis*- $[(\text{SI-Pr})\text{Au}^{\text{III}}\text{MeF}_2]$ (98) führte, das sich wegen einer reversiblen Fluoridabspaltung im Gleichgewicht mit der dimeren Spezies $[(\text{SI-Pr})\text{Au}^{\text{III}}\text{Me}(\mu\text{-F})_2]$ (99) befand (Schema 27). Durch die Verwendung einer leicht veränderten Ligandenstruktur 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden (IPr) konnte das Gleichgewicht zur selektiven Bildung der monomeren *cis*- $[(\text{IPr})\text{Au}^{\text{III}}\text{MeF}_2]$ -Spezies (100) hin verschoben werden (Schema 28).^[66b] Wenn man 100, das eine strukturelle Ähnlichkeit mit dem mutmaßlichen $[\text{Au}^{\text{III}}\text{RF}]$ -Zwischenprodukt in den oben beschriebenen katalytischen Reaktionen (zum Beispiel 82 in Schema 22) aufweist, mit PhB(OH)_2 im Überschuss versetzt, bildet sich schnell das Kupplungsprodukt Toluol in einer Ausbeute von 45% (Schema 28). Versuche, die analoge $[\text{Au}^{\text{III}}\text{RI}]$ -Spezies 101 (in situ synthetisiert) mit PhB(OH)_2 reagieren zu lassen,



Scheme 26. Intramolekulare oxidative Arylierung eines [Au^I-Vinyl]-Zwischenprodukts durch Au^I/Au^{III}-Katalyse unter Verwendung von Selectfluor (66) als passives Oxidationsmittel (Gouverneur et al., 2010).^[64]



Scheme 27. Oxidation eines Au^I-Komplexes 97 mit einem F⁺-Reagens (Mankad und Toste, 2010).^[65]



Scheme 28. Reaktivität der Komplexe 100 und 101 mit PhB(OH)₂ (Mankad und Toste, 2010).^[65]

fürten nicht zur Bildung von Toluol, was darauf hinweist, dass die Gegenwart der Au^{III}-F-Bindung für die Kreuzkuppelungsreaktivität elementar ist. Weitere mechanistische Studien stimmten mit der Darstellung der bimolekularen reduktiven Eliminierung aus Schema 24 überein.

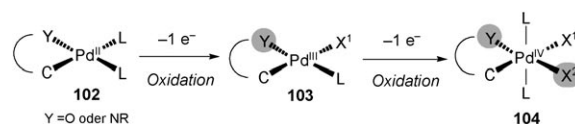
Elektrophile F⁺-Reagentien (insbesondere Selectfluor) sind eine vielversprechende Klasse, um Zugang zur Au^I/Au^{III}-Redoxchemie in homogenen Au-Katalysen zu erhalten. Reduktive Eliminierungen von C-C und C-O wurden bereits mit diesen Reagentien durchgeführt. Die Schlüsselfaktoren, die die F⁺-Reagentien in diesem Umfeld derart wirken lassen, sind ihre Oxidationsstärke, die Weich/Hart-Diskrepanz zwischen Au^{III} und F⁻, der hohe Polarisationsgrad der Au^{III}-F-Bindung und die Trägheit der reduktiven Eliminierung von C-F.^[66a] Je besser die mechanistischen Grundlagen dieser Umwandlungen verstanden werden, umso mehr neue Möglichkeiten für sinnvolle Bindungskonstruktionen unter Verwendung der Au-Redoxkatalyse werden verfügbar werden.

4. Ein-Elektronen-Oxidationsmittel: Anwendungen in Pd^{II}-katalysierten C-H-Aktivierungen

Die Beispiele in den Abschnitten 2 und 3 demonstrieren die Leistungsfähigkeit von passiven F⁺-Oxidationsmitteln in

der Katalyse. Ein Nachteil sind allerdings ihre hohen Kosten, die einen breiten Einsatz erschweren, besonders im Großmaßstab. Im Rahmen unserer Arbeiten zur Entwicklung praktischer Pd^{II}-katalysierter C-H-Funktionalisierungsreaktionen^[4] haben wir alternative Ansätze zur selektiven reduktiven Eliminierung untersucht. In diesem Zusammenhang ist die Verwendung von Ein-Elektronen-Oxidationsmitteln vielversprechend.

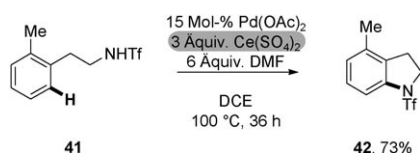
Ein-Elektronen-Oxidationsmittel weisen zwei prinzipielle Vorteile gegenüber Zwei-Elektronen-Oxidationsmitteln wie F⁺-Reagentien auf: Erstens sind sie schon an sich passiv in dem Sinne, dass während der Oxidation den Metallzentren kein zusätzliches Nucleophil zugeführt wird (vorausgesetzt, dass das Lösungsmittel keine stark koordinierenden Gegenanionen enthält). Zweitens ist die Bildung eines Pd^{III}-Zwischenprodukts als Folge der Behandlung einer [Pd^{II}-R]-Spezies mit einem Ein-Elektronen-Oxidationsmittel unvermeidlich, auch wenn dies nur ein vorübergehender Zustand ist (103; Schema 29). An diesem Punkt könnte, begleitet von der



Scheme 29. Ein-Elektronen-Oxidationen, die mit einem [Pd^{II}-R]-Zwischenprodukt stattfinden können.

Bildung einer Pd^I-Spezies, eine reduktive Eliminierung stattfinden, um neue C-C oder C-Y-Bindungen zu bilden. Es ist bekannt, dass Pd^{III} entweder eine monomere, quadratisch-planare^[67] oder eine dimere oktaedrische Geometrie^[15a] annimmt. Daher ist für den Fall eines quadratisch-planaren Komplexes die Zahl der Möglichkeiten für eine reduktive Eliminierung begrenzt, da sich theoretisch nur die zwei Gruppen, die sich in *cis*-Position zum Kohlenstoffatom befinden, beteiligen könnten. Alternativ könnte das Pd^{III}-Zwischenprodukt durch die Abgabe eines Elektrons weiter zum Pd^{IV}-Komplex 104 oxidiert werden, von dem aus ebenfalls eine reduktive Eliminierung möglich wäre (siehe Abschnitt 1).

Unserer Gruppe gelang es 2009, Ce^{IV} als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel für eine reduktive C-N-Eliminierung einzusetzen (Schema 30).^[16] Momentan ist noch nicht klar, ob die



Schema 30. Ce^{IV} als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel zur selektiven reduktiven C-N-Eliminierung in einer intramolekularen Pd^{II} -katalysierten C-H-Aminierung (Yu et al., 2009).^[16]

reduktive C-N-Eliminierung von einer Pd^{III} - oder einer Pd^{IV} -Spezies ausgeht (Schema 29). Mittels Ce^{IV} konnten wir eine Umwandlung von Phenethyltrifluoramiden **41** in Indoline **42** unter Verwendung von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (15 Mol-%) und $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (3 Äquivalente) in Gegenwart von DMF (6 Äquivalente) in DCE entwickeln. Durch die Wahl des Oxidationsmittels konnten konkurrierende reduktive Eliminierungen wie die C-H-Acetoxylierung unterdrückt werden.

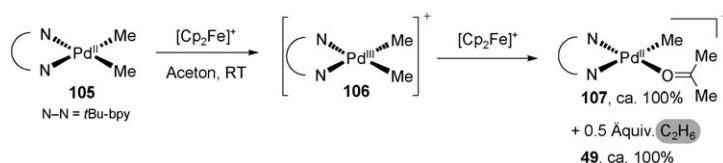
Mayer, Sanford et al. erforschten vor Kurzem in einer mechanistischen Studie unterschiedliche Pfade der reduktiven Eliminierung für vorab gebildete $[\text{L}_2\text{Pd}^{\text{II}}\text{Me}_2]$ -Spezies **105** (Schema 31).^[6g] Die reduktive Eliminierung von C_2H_6 (**49**) und die Bildung des Pd^{II} -Komplexes **107** wurden bei Verwendung von Ferrocenhexafluorophosphat ($[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+\text{PF}_6^-$; Cp = Cyclopentadienyl) als ein Außensphären-Ein-Elektronen-Oxidationsmittel^[68] beobachtet. Eine Abfolge von Ein-Elektronen-Oxidation, Disproportionierung und reduktiver Eliminierung wurde basierend auf der detaillierten Analyse der mechanistischen Daten vorgeschlagen (Schema 32). Mittels ^1H -NMR-Spektroskopie konnten die Zwischenprodukte **107** und **108** verfolgt und nach Versetzen mit NaI auch abgetrennt und isoliert werden.

Die weitestverbreiteten Ein-Elektronen-Oxidationsmittel in Pd^{II} -katalysierten C-H-Funktionalisierungen sind im Allgemeinen Ag^{I} -Salze, die dafür bekannt sind, unterschiedliche Rollen in Katalysen zu spielen, zum Beispiel bei der Reoxidation von Pd^0 ^[6e,69] und/oder als Fänger von Halogenidionen.^[11e,f,13c,70] Unsere Gruppe konnte Ag^{I} -Salze in einer Reihe von C-H-Aktivierungen und C-C-Kreuzkupplungen^[71] einsetzen, bei denen sie die Transmetallierung von metallorganischen Reagentien begünstigten^[72,73] und die reduktive Eliminierung von C-C ermöglichten,^[74] wahrscheinlich mittels einer Ein-Elektronen-Oxidation.^[6g,32c]

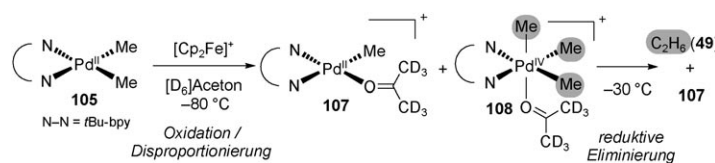
Weitere Untersuchungen konzentrierten sich auf die Entwicklung von praktischen und günstigen Ein-Elektronen-Oxidationsmitteln, die neuartige Pd^{II} -katalysierte C-H-Funktionalisierungen ermöglichen könnten, die von selektiver reduktiver Eliminierung von C-C und C-Y abhängig sind. Ein-Elektronen-Oxidationsmittel sind deshalb von Vorteil, weil sie von Natur aus passiv sind (in der Art, dass sie keine Koordination durch ein Gegenanion am Metallzentrum benötigen) und weil sie das Potenzial für reduktive Eliminierungen nichtklassischer hochvalenter Oxidationsstufen haben. Wir halten diese Strategie für bedeutend und glauben, dass sie auf andere oxidative Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen anwendbar sein kann. Zukünftig könnten viele der oben diskutierten Oxidationsmittel durch elektrochemische Prozesse ersetzt werden, die eine entscheidende Rolle bei umweltfreundlichen und atomökonomischen Ein-Elektronen-Oxidationen spielen könnten.^[75]

5. Zusammenfassung

Die reduktive Eliminierung von hochvalenten Metallspezies ist ein anspruchsvolles Ziel und hat Auswirkungen, die sich durch das gesamte Feld der chemischen Katalyse ziehen. Der Zweck dieses Kurzaufsatzes war es, aktuelle Fortschritte bei der Verwendung von F^+ -Reagentien als passive Oxidationsmittel bei $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{IV}}$ - und $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -Katalysen sowie Beispiele für neuartige Umwandlungen auf Basis dieses Konzepts vorzustellen. In Abschnitt 4 besprachen wir kurz eine weitere sich abzeichnende Lösung für das Problem der selektiven reduktiven Eliminierung: die Verwendung von Ein-Elektronen-Oxidationsmitteln. Zwar haben sich F^+ -Reagentien als effiziente Oxidationsmittel für komplexe Abläufe von Oxidationen und reduktiven Eliminierungen erwiesen, auf lange Sicht praktischer sind aber vermutlich die Ein-Elektronen-Oxidationsmittel (einschließlich solcher, die auf elektrochemischen Techniken basieren). Zusammengekommen könnten diese Strategien zu einem hoch interessanten, neuen Gebiet der C-C- und C-Y-Bindungsbildung in der metallorganischen Chemie führen.



Schema 31. Durch $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$, ein Ein-Elektronen-Oxidationsmittel, begünstigte reduktive C-C-Eliminierung (Mayer and Sanford et al., 2009).^[6g]



Schema 32. Vorgeschlagener Mechanismus für die reduktive C-C-Eliminierung (Mayer and Sanford et al., 2009).^[6g]

6. Addendum (7. Januar 2011)

Vor kurzem wurde über zwei Beispiele von Olefin-oxarylierungen durch $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -Katalyse unter Verwendung von Arylsilanen als Kupplungspartner und Selectfluor als passivem Oxidationsmittel berichtet.^[76] Auch eine verwandte Kaskadenreaktion aus Cyclisierung und oxidativer Alkinylierung wurde entwickelt.^[77]

Eingegangen am 17. August 2010

Online veröffentlicht am 24. Januar 2011

Übersetzt von Dr. Frauke Pfeiffer, Weinheim

- [1] A. Gillie, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4933–4941.
- [2] Veröffentlichungen zur reduktiven C-Y-Eliminierung durch Pd^{II} -Zentren: a) J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 852–860; b) J. F. Hartwig, *Nature* **2008**, *455*, 314–322.
- [3] Veröffentlichungen, die Ligandendesign in der Pd^0 -Chemie diskutieren: a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309; b) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350–4386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176–4211; c) R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461–1473; d) J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1534–1544.
- [4] Veröffentlichungen zu Pd -katalysierten C-H-Funktionalisierungen: a) C. Jia, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 633–639; b) T. Satoh, M. Miura, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 200–205; c) I. V. Seregin, V. Gevorgyan, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1173–1193; d) L.-C. Campeau, D. R. Stuart, K. Fagnou, *Aldrichimica Acta* **2007**, *40*, 35–41; e) D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174–238; f) B.-J. Li, S.-D. Yang, Z.-J. Shi, *Synlett* **2008**, 949–957; g) F. Kakiuchi, T. Kochi, *Synthesis* **2008**, 3013–3039; h) O. Daugulis, H.-Q. Do, D. Shabashov, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1074–1086; i) X. Chen, K. M. Engle, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5196–5217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094–5115; j) L. Ackermann, R. Vicente, A. R. Kapdi, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9976–10011; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9792–9826; k) T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147–1169.
- [5] a) L. S. Hege, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, 2. Aufl., University Science Books, Sausalito, CA, **1999**, S. 22–23. Beispiele der durch CO begünstigten reduktiven Eliminierungen in der Übergangsmetallchemie: b) T. Kondo, K. Kodoi, E. Nishinaga, T. Okada, Y. Morisaki, Y. Watanabe, T. Mitsudo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5587–5588; c) A. Carbayo, J. V. Cuevas, G. García-Herbosa, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 15–20; d) N. M. West, S. Reinartz, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2059–2066.
- [6] Ein Beispiel einer durch Olefine begünstigten reduktiven Eliminierung von Pd^{II} -Komplexen: a) H. Kurosawa, M. Emoto, H. Ohnishi, K. Miki, N. Kasai, K. Tatsumi, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6333–6340. Vor kurzem wurde in einer Stille-Kupplung, bei der Allylhalogenide involviert waren, 1,4-Benzochinon als förderlich für die reduktive Eliminierung gefunden: b) A. C. Albéniz, P. Espinet, B. Martín-Ruiz, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2481–2489. Einfluss von 1,4-Benzochinon als Ligand in Pd -katalysierten C-H-Aktivierungen/C-C-Kupplungen: c) M. D. K. Boele, G. P. F. van Strijdonck, A. H. M. de Vries, P. C. J. Kamer, J. G. de Vries, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1586–1587; d) X. Chen, J.-J. Li, X.-S. Hao, C. E. Goodhue, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 78–79; e) K. L. Hull, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11904–11905. Einfluss von 1,4-Benzochinon als Ligand in Pd -katalysierter Allylacetoxymylierung: f) M. S. Chen, N. Prabakaran, N. A. Labenz, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6970–6971.
- Eine elegante Studie der reduktiven Eliminierung von C_2H_6 durch einen $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{Me}_2]$ -Komplex unter Einsatz verschiedener Methoden (inklusive Behandlung mit 1,4-Benzochinon): g) M. P. Lanci, M. S. Remy, W. Kaminsky, J. M. Mayer, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15618–15620.
- [7] C. H. Hövelmann, J. Streuff, L. Brelot, K. Muñoz, *Chem. Commun.* **2008**, 2334–2336.
- [8] Diskussionen des Konzepts transierter Pd^{II} -Oxidation mit CuCl_2 : a) H. Stangl, R. Jira, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 3589–3592; b) O. Hamed, P. M. Henry, *Organometallics* **1998**, *17*, 5184–5189.
- [9] P. M. Henry, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1681–1684.
- [10] M. Wasa, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14058–14059.
- [11] Frühe Berichte über C-H-Halogenierung unter Verwendung einer $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{IV}}$ -Katalyse: a) D. R. Fahey, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *27*, 283–292; b) O. S. Andrienko, V. S. Goncharov, V. S. Raida, *Russ. J. Org. Chem.* **1996**, *32*, 79–81; c) H. Kodama, T. Katsuhira, T. Nishida, T. Hino, K. Tsubata, US Patent 2003181759, **2003** [*Chem. Abstr.* **2001**, *135*, 344284]. Frühe Berichte über C-H-Acetoxylierung unter Verwendung einer $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{IV}}$ -Katalyse: d) P. M. Henry, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1886–1890; e) T. Yoneyama, R. H. Crabtree, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *108*, 35–40. Frühe Berichte über C-H-Alkylierung unter Verwendung einer $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{IV}}$ -Katalyse: f) S. J. Tremont, H. U. Rahman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5759–5760; g) J. S. McCallum, J. R. Gasdaska, L. S. Liebeskind, S. J. Tremont, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4085–4088.
- [12] Veröffentlichungen auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie von Pd^{IV} : a) J.-Q. Yu, R. Giri, X. Chen, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 4041–4047; b) K. Muñoz, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9576–9588; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9412–9423; c) L.-M. Xu, B.-J. Li, Z. Yang, Z.-J. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 712–733; d) P. Sehnal, R. J. K. Taylor, I. J. S. Fairlamb, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 824–889.
- [13] a) A. R. Dick, K. L. Hull, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2300–2301; b) R. Giri, X. Chen, J.-Q. Yu, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2150–2153; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2112–2115; c) O. Daugulis, V. G. Zaitsev, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4114–4116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4046–4048.
- [14] Umfangreiche mechanistische Studien von Pd^{III} im Umfeld von C-H-Funktionalisierungen: a) D. C. Powers, T. Ritter, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 302–309; b) D. C. Powers, M. A. L. Geibel, J. E. M. N. Klein, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17050–17051; c) N. R. Deprez, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11234–11241.
- [15] Pionierarbeit über Pd^{III} -Komplexe in der Anorganik: a) F. A. Cotton, I. O. Koshevoy, P. Lahuerta, C. A. Murillo, M. Sanaú, M. A. Ubeda, Q. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13674–13675. Eine ähnliche Studie über Pt^{III} -Komplexe: b) S. R. Whitfield, M. S. Sanford, *Organometallics* **2008**, *27*, 1683–1689. Eine kürzlich durchgeführte anorganische Studie: c) J. R. Khusnutdinova, N. P. Rath, L. M. Mirica, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7303–7305.
- [16] Pd^{II} -katalysierte C-H-Aminierung, bei der reduktive C-N-Eliminierung durch Ein-Elektronen- und Zwei-Elektronen-Oxidationsmittel begünstigt wird: T.-S. Mei, X. Wang, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10806–10807.
- [17] Die Unterscheidung zwischen „passivem Oxidationsmittel“ und „unschuldigem Oxidationsmittel“ („innocent oxidant“) ist wichtig. Der Begriff „unschuldig“ im Zusammenhang mit Oxidationsmitteln wurde kürzlich verwendet, um damit ein Reagens zu beschreiben, das sich ausschließlich in Außensphären-Elektronentransferreaktionen einbringt (zum Beispiel $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$): a) N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910. Zur Verdeutlichung des Begriffs Beispiele, in denen er eingesetzt wird: b) R. Crescenzi, E. Solari, C. Floriani, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6044–6051; c) J. H. K. Yip, J. Wu, K.-Y. Wong,

- K. P. Ho, C. S.-N. Pun, J. J. Vittal, *Organometallics* **2002**, *21*, 5292–5300; d) M. Alonso, M. A. Alvarez, M. E. García, M. A. Ruiz, H. Hamidov, J. C. Jeffery, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15012–15013. Der Logik unserer Definition folgend kann ein Reagens gleichzeitig „passiv“ und „unschuldig“ sein (in Abschnitt 4 gibt es Beispiele dafür). Ein „unschuldiges Oxidationsmittel“ ist jedoch nicht zwingend „passiv“ und ein „passives Oxidationsmittel“ nicht zwingend „unschuldig“.
- [18] Mechanistische Studien von reduktiver C-F-Eliminierung durch Pd^{IV}: a) A. W. Kaspi, A. Yahav-Levi, I. Goldberg, A. Vigalok, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5–7; b) T. Furuya, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10060–10061; c) N. D. Ball, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3796–3797; d) T. Furuya, D. Benitez, E. Tkatchouk, A. E. Strom, P. Tang, W. A. Goddard III, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3793–3807. Ein kürzlich veröffentlichtes Manuskript, das die reduktive Eliminierung von C-C und C-F durch Pt^{IV}-Komplexe beschreibt: e) A. W. Kaspi, I. Goldberg, A. Vigalok, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10626–10627.
- [19] Untersuchungen der Wahrscheinlichkeit der reduktiven C-F-Eliminierung mit Pd^{II}: a) D. V. Yandulov, N. T. Tran, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1342–1358; b) V. V. Grushin; W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 918–919; W. J. Marshall, *Organometallics* **2007**, *26*, 4997–5002; c) V. V. Grushin; W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 918–919; d) V. V. Grushin, *Organometallics* **2000**, *19*, 1888–1900; e) N. D. Ball, J. W. Kampf, M. S. Sanford, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 632–640. Eine Veröffentlichung über metallorganische Fluorchemie mit Pd und Rh: f) V. V. Grushin, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 160–171. Einzelbeispiel einer Pd⁰-katalysierten Fluorierung von Aryltriflaten: g) D. A. Watson, M. Su, G. Teverovskiy, Y. Zhang, J. García-Fortanet, T. Kinzel, S. L. Buchwald, *Science* **2009**, *325*, 1661–1664.
- [20] Wir danken einem der Gutachter dafür, uns auf diesen Punkt aufmerksam gemacht zu haben.
- [21] a) J.-J. Li, R. Giri, J.-Q. Yu, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6979–6987; b) T.-S. Mei, R. Giri, N. Mauge, J.-Q. Yu, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5293–5297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5215–5219; c) J.-J. Li, T.-S. Mei, J.-Q. Yu, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6552–6555; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6452–6455; d) T.-S. Mei, D.-H. Wang, J.-Q. Wang, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3140–3143.
- [22] a) X. Wan, Z. Ma, B. Li, K. Zhang, S. Cao, S. Zhang, Z. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7416–7417; b) D. Kalyani, A. R. Dick, W. Q. Anani, M. S. Sanford, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2523–2526; c) D. Kalyani, A. R. Dick, W. Q. Anani, M. S. Sanford, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 11483–11498; d) X. Zhao, E. Dimitrijević, V. M. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3466–3467; e) F. Kakiuchi, T. Kochi, H. Mutsutani, N. Kobayashi, S. Urano, M. Sato, S. Nishiyama, T. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11310–11311; f) K. J. Stowers, M. S. Sanford, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4584–4587.
- [23] Eine Veröffentlichung über Stereoselektivität in C-H-Funktionalisierungen: R. Giri, B.-F. Shi, K. M. Engle, N. M. Mauge, J.-Q. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3242–3272.
- [24] Veröffentlichungen über elektrophile N-F-Fluorierungsreagentien: a) G. S. Lal, G. P. Pez, R. G. Syvret, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1737–1755; b) P. T. Nyffeler, S. G. Durón, M. D. Burkart, S. P. Vincent, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 196–217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 192–212.
- [25] C-F-Bindungsbildungen unter Verwendung von elektrophilen F⁺-Quellen und metallorganischen Reagentien: a) M. R. Bryce, R. D. Chambers, S. T. Mullins, A. Parkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1623–1624; b) M. A. Tius, J. K. Kawakami, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 1461–1471; c) M. Tredwell, V. Gouverneur, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 26–32; d) C. Cazorla, E. Méta, B. Andrioletti, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 3936–3938; e) S. Yamada, A. Gavryushin, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2261–2264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2215–2218; f) P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2265–2268; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2219–2222.
- [26] Beschreibung neuer übergangsmetallvermittelter C(sp²)-F-Bindungsbildungen: a) J. M. Brown, V. Gouverneur, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8762–8766; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8610–8614. Beispiele: b) J. A. Akana, K. X. Bhattacharyya, P. Müller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7736–7737; c) T. Furuya, H. M. Kaiser, T. Ritter, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6082–6085; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5993–5996; d) T. Furuya, A. E. Strom, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1662–1663; e) T. Furuya, T. Ritter, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2860–2863; f) B. C. Gorske, C. T. Mbofana, S. J. Miller, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4318–4321; g) P. Tang, T. Furuya, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12150–12154.
- [27] Reduktive Eliminierung von C₂H₆ mittels [Pd^{II}Me₂]-Komplex und eingeleitet durch XeF₂: A. Yahav, I. Goldberg, A. Vigalok, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13634–13635.
- [28] Beispiele von C-H-Fluorierung unter Verwendung von F⁺-Oxidationsmitteln mittels Pd^{II}/Pd^{IV}-Katalyse: a) K. L. Hull, W. Q. Anani, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7134–7135; b) X. Wang, T.-S. Mei, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7520–7521.
- [29] C. J. Vickers, T.-S. Mei, J.-Q. Yu, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2511–2513.
- [30] W. C. P. Tsang, N. Zheng, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14560–14561.
- [31] Pd-katalysierte C-H-Aminierung unter Anwendung einer N-tren-Insertion: a) H.-Y. Thu, W.-Y. Yu, C.-M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9048–9049; b) K.-H. Ng, A. S. C. Chan, W.-Y. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12862–12864. Eine ähnliche mechanistische Studie von C-N-Bindungsbildung über Palladacyklen: c) A. R. Dick, M. S. Remy, J. W. Kampf, M. S. Sanford, *Organometallics* **2007**, *26*, 1365–1370.
- [32] a) M. Yamamoto, S. Matsubara, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 172–173; b) K. Inamoto, T. Saito, M. Katsuno, T. Sakamoto, K. Hiroya, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2931–2934; c) J. J. Neumann, S. Rakshit, T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7024–7027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6892–6895; ein Pd⁰-katalysierter Prozess: d) Y. Tan, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3676–3677.
- [33] J. A. Jordan-Hore, C. C. C. Johansson, M. Gulias, E. M. Beck, M. J. Gaunt, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16184–16186.
- [34] X. Wang, Y. Lu, H.-X. Dai, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12203–12205.
- [35] Seltene Fälle, bei denen reduktive C-C-Eliminierung in der Pd^{II}/Pd^{IV}-Katalyse unter Verwendung passiver Nicht-F⁺-Oxidationsmittel vorherrscht: a) K. L. Hull, E. L. Lanni, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14047–14049; b) J. M. Racowski, A. R. Dick, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10974–10983; frühes Beispiel einer I₂-induzierten reduktiven C-C-Eliminierung aus einem Pt^{II}-Komplex: c) P. Foley, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2732–2733.
- [36] Es wurde von intramolekularen Olefin-Difunktionalisierungen mit Pd^{II}/Pd^{IV}-Katalyse unter Verwendung von PhI(OAc)₂ als passivem Oxidationsmittel beschrieben. Für Diaminierungen: a) J. Streuff, C. H. Hövelmann, M. Nieger, K. Muñoz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14586–14587; b) K. Muñoz, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14542–14543; c) K. Muñoz, C. H. Hövelmann, J. Streuff, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 763–773. Für Cyclopropanierungen: d) X. Tong, M. Beller, M. K. Tse, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4906–4907; e) L. L. Welbes, T. W. Lyons, K. A. Cychosz, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5836–5837. Für Aminooxygenierungen: f) L. V. Desai, M. S. Sanford, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5839–5842; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5737–5740. Für Carbochlorierungen mit H₂O₂ als passivem Oxidationsmittel: g) G. Yin, G. Liu, *Angew. Chem.*

- 2008**, 120, 5522–5525; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5442–5445.
- [37] Es wurde von intramolekularen Olefin-Difunktionalisierungen mit Pd^{II}/Pd^{IV}-Katalyse unter Verwendung von diversen passiven Oxidationsmitteln berichtet. Für Carbochlorierungen mit CuCl₂: a) S. Ma, X. Liu, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1245–1250. Für Aminohalogenierungen unter Verwendung von CuX₂ als Oxidationsmittel: b) A. Lei, X. Lu, G. Liu, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 1785–1788; c) M. R. Manzoni, T. P. Zabawa, D. Kasi, S. R. Chemler, *Organometallics* **2004**, 23, 5618–5621. Für Aminoacetoxilierungen unter Verwendung von PhI(OAc)₂ als Oxidationsmittel: d) E. J. Alexanian, C. Lee, E. J. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7690–7691; e) G. Liu, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7179–7181. Aminofluorierung mit NFSI: f) S. Qiu, T. Xu, J. Zhou, Y. Guo, G. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2856–2857.
- [38] Inter-molekulare Dioxygenierung von Olefinen durch Pd^{II}/Pd^{IV}-Katalyse unter Verwendung von PhI(OAc)₂ als passivem Oxidationsmittel: a) Y. Li, D. Song, V. M. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2962–2964. Pd^{II}-katalysierte Dioxygenierung von Olefinen unter Verwendung von O₂ als Oxidationsmittel: b) A. Wang, H. Jiang, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3846–3847; c) M.-K. Zhu, J.-F. Zhao, T.-P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6284–6285.
- [39] 1,2-Arylhalogenierung von Olefinen durch Pd^{II}/Pd^{IV}-Katalyse: a) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5538–5542; b) D. Kalyani, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2150–2151; c) D. Kalyani, A. D. Satterfield, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8419–8427. Ähnliche 1,1-Difunktionalisierungen: d) Y. Tamaru, M. Hojo, H. Higashimura, Z. Yoshida, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 740–742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 735–737; e) Y. Tamaru, M. Hojo, S. Kawamura, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 4089–4090; f) A. Rodriguez, W. J. Moran, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1313–1316; g) J. P. Parrish, Y. C. Jung, S. I. Shin, K. W. Jung, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 7127–7130; h) K. B. Urkalan, M. S. Sigman, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3192–3195; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3146–3149.
- [40] P. A. Sibbald, F. E. Michael, *Org. Lett.* **2009**, 11, 1147–1149.
- [41] C. F. Rosewall, P. A. Sibbald, D. V. Liskin, F. E. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9488–9489.
- [42] P. A. Sibbald, C. F. Rosewall, R. D. Swartz, F. E. Michael, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15945–15951.
- [43] Ein wichtiger Fortschritt in der Pd⁰-katalysierten Trifluormethylierung von Arylchloriden: a) E. J. Cho, T. D. Senecal, T. Kinzel, Y. Zhang, D. A. Watson, S. L. Buchwald, *Science* **2010**, 328, 1679–1681. Frühe Arbeiten: b) T. Kitazume, N. Ishikawa, *Chem. Lett.* **1982**, 137–140.
- [44] Wegweisende mechanistische Studien der reduktiven C-CF₃-Eliminierung aus Pd^{II}- und Pd^{IV}-Komplexen: a) V. V. Grushin, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12644–12645; b) N. D. Ball, J. W. Kampf, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2878–2879; c) Y. Ye, N. D. Ball, J. W. Kampf, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14682–14687.
- [45] Einzelbeispiel einer Pd^{II}-katalysierten C-H-Trifluormethylierung: X. Wang, L. Truesdale, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3648–3649.
- [46] Veröffentlichung über CF₃⁺-Reagentien und ihre Verwendungen: T. Umemoto, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1757–1777.
- [47] Veröffentlichungen über homogene Goldkatalyse: a) A. S. K. Hashmi, *Gold Bull.* **2004**, 37, 51–65; b) A. Hoffmann-Röder, N. Krause, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 387–391; c) D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, 446, 395–403; d) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3478–3519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3410–3449; e) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3180–3211; f) Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3239–3265; g) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3351–3378; h) H. C. Shen, *Tetrahedron* **2008**, 64, 3885–3903; i) H. C. Shen, *Tetrahedron* **2008**, 64, 7847–7870.
- [48] Frühe mechanistische Studien zur reduktiven C-C-Eliminierung von Au^{III}-Spezies: a) S. Komiya, T. A. Albright, R. Hoffmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7255–7265; b) S. Komiya, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7599–7607.
- [49] Au-katalysierte C-C-Kreuzkupplung: P. Garcia, M. Malacria, C. Aubert, V. Gandon, L. Fensterbank, *ChemCatChem* **2010**, 2, 493–497.
- [50] Kontamination durch Spuren von Pd könnten für die beobachtete Reaktivität in Au-katalysierten Sonogashira-Reaktionen, die vermutlich über Au^I/Au^{III}-Katalyse verlaufen, verantwortlich sein: T. Lauterbach, M. Livendahl, A. Rosellón, P. Espinet, A. M. Echavarren, *Org. Lett.* **2010**, 12, 3006–3009.
- [51] Beispiele von C-I- und C-Br-Bindungsbildungen über [Au-Vinyl]-Spezies unter Verwendung von Haloniumquellen: a) A. Buzas, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2006**, 8, 515–518; b) S. F. Kirsch, J. T. Binder, B. Crone, A. Duschek, T. T. Haug, C. Liébert, H. Menz, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2360–2363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2310–2313; c) M. Yu, G. Zhang, L. Zhang, *Org. Lett.* **2007**, 9, 2147–2150; d) M. Yu, G. Zhang, L. Zhang, *Tetrahedron* **2009**, 65, 1846–1855.
- [52] Au-katalysierte C-F-Bindungsbildungen unter Verwendung von F⁺-Reagentien: a) M. Schuler, F. Silva, C. Bobbio, A. Tessier, V. Gouverneur, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8045–8048; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7927–7930; b) T. de Haro, C. Nevado, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 248–249.
- [53] A. S. K. Hashmi, T. D. Ramamurthi, F. Rominger, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 592–597.
- [54] J. Barluenga, J. M. González, P. J. Campos, G. Asensio, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 341–342; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 319–320.
- [55] Aren-Homokupplung mittels Au^I/Au^{III}-Katalyse unter Verwendung von PhI(OAc)₂ als Oxidationsmittel: A. Kar, N. Mangu, H. M. Kaiser, M. Beller, M. K. Tse, *Chem. Commun.* **2008**, 386–388.
- [56] Cycloisomerisierung und oxidative Homokupplung mittels Au^I/Au^{III}-Katalyse unter Verwendung von *t*BuOOH als Oxidationsmittel: H. A. Wegner, S. Ahles, M. Neuburger, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 11310–11313.
- [57] Intramolekulare Olefin-Diaminierung mittels Au^I/Au^{III}-Katalyse unter Verwendung von PhI(OAc)₂ als Oxidationsmittel: A. Iglesias, K. Muñoz, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 10563–10569.
- [58] Alkin/Aren-Kupplung mittels Au^I/Au^{III}-Katalyse unter Verwendung von PhI(OAc)₂ als Oxidationsmittel: a) T. de Haro, C. Nevado, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1512–1513. C-H-Alkinylierungen elektronenreicher Heterocyclen, bei denen vermutlich ein Au^I/Au^{III}-Katalysezyklus involviert ist: b) J. P. Brand, J. Charpentier, J. Waser, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 9510–9513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9346–9349; c) J. P. Brand, J. Waser, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7462–7465; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7304–7307.
- [59] Y. Peng, L. Cui, G. Zhang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5062–5063.
- [60] G. Zhang, Y. Peng, L. Cui, L. Zhang, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3158–3161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3112–3115.
- [61] G. Zhang, L. Cui, Y. Wang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1474–1475.
- [62] A. D. Melhado, W. E. Brenzovich Jr., A. D. Lackner, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8885–8887.
- [63] W. E. Brenzovich Jr., D. Benitez, A. D. Lackner, H. P. Shunatona, E. Tkatchouk, W. A. Goddard III, F. D. Toste, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5651–5654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5519–5522.
- [64] M. N. Hopkinson, A. Tessier, A. Salisbury, G. T. Giuffredi, L. E. Combettes, A. D. Gee, V. Gouverneur, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 4739–4743.

- [65] N. P. Mankad, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12859–12861.
- [66] Synthese und Charakterisierung von NHC-stabilisierten $[\text{Au}^{\text{I}}\text{F}]$ -Komplexen: a) D. S. Laitar, P. Müller, T. G. Gray, J. P. Sadighi, *Organometallics* **2005**, *24*, 4503–4505. $[\text{Au}^{\text{III}}(\text{CF}_3)_n\text{F}_{4-n}]^-$ -Anionen wurden bereits synthetisiert und mittels NMR-Spektroskopie beobachtet: b) E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 967–973.
- [67] A. McAuley, T. W. Whitcombe, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3090–3099.
- [68] Früherer Bericht über die Oxidation eines Pd^{II} -Komplexes zu einem Pd^{IV} -Komplex mittels 2 Äquivalenten $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$: J. Cámpora, P. Palma, D. del Río, J. A. López, E. Álvarez, *Organometallics* **2005**, *24*, 3624–3628.
- [69] Beispiele, in denen Ag^{I} als Reoxidierungsmittel bei C-H-Funktionalisierungen durch $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^0$ -Katalyse eingesetzt wird: a) Y. Fujiwara, I. Moritani, M. Matsuda, S. Teranishi, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 3863–3865; b) T. Itahara, M. Ikeda, T. Sakakibara, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 1361–1363; c) K. Masui, H. Ikegami, A. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5074–5075; d) D. R. Stuart, E. Villemure, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12072–12073; e) S. Potavathri, A. S. Dumas, T. A. Dwight, G. R. Naumiec, J. M. Hammann, B. DeBoef, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4050–4053; f) S. H. Cho, S. J. Hwang, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9254–9256.
- [70] Beispiele, in denen Ag^{I} als Halogenidfänger in Pd-vermittelten C-H-Funktionalisierungen eingesetzt wird: a) B. M. Trost, S. A. Godleski, J. P. Genêt, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3930–3931; b) V. G. Zaitsev, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4156–4157; c) V. G. Zaitsev, D. Shabashov, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13154–13155; d) L.-C. Campeau, M. Parisien, A. Jean, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 581–590; e) H. A. Chiong, Q.-N. Pham, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9879–9884; f) M. Wasa, J.-Q. Yu, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 4811–4815.
- [71] a) X. Chen, C. E. Goodhue, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12634–12635; b) R. Giri, N. Maugel, J.-J. Li, D.-H. Wang, S. P. Breazzano, L. B. Saunders, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3510–3511; c) B.-F. Shi, N. Maugel, Y.-H. Zhang, J.-Q. Yu, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4960–4964; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4882–4886.
- [72] Ag^{I} -Salze haben sich zur Förderung der Transmetallierung in Pd^0 -katalysierten Suzuki-Miyaura-Reaktionen als wirksam erwiesen: a) J. Uenishi, J.-M. Beau, R. W. Armstrong, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4756–4758. Es wurde gezeigt, dass Ag_2O Palladacyclus/Boronsäure-Kupplungen ermöglicht: b) B. D. Dangel, K. Godula, S. W. Youn, B. Sezen, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11856–11857.
- [73] S. Yang, B. Li, X. Wan, Z. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6066–6067.
- [74] Mechanistische Studien der oxidativen Spaltung von Pd^{II} -R- und Pd^{II} -OR-Bindungen durch Ag^{I} -Salze: a) A. L. Seligson, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7085–7089; b) H.-B. Kraatz, M. E. van der Boom, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Isr. Chem.* **2001**, *41*, 163–172.
- [75] B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471–1477.
- [76] a) L. T. Ball, M. Green, G. C. Lloyd-Jones, C. A. Russell, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4724–4727; b) W. E. Brenzovich Jr., J.-F. Brazeau, F. D. Toste, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4728–4731.
- [77] M. N. Hopkinson, J. E. Ross, G. T. Giuffredi, A. D. Gee, V. Gouverneur, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4904–4907.