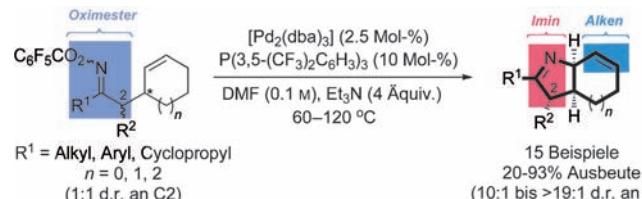


Palladiumkatalysierte Cyclisierung

A. Faulkner, J. F. Bower\* — 1707–1711

Highly Efficient Narasaka–Heck Cyclizations Mediated by  $\text{P}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ : Facile Access to N-Heterobicyclic Scaffolds



15 Beispiele  
20–93% Ausbeute  
(10:1 bis >19:1 d.r. an C2)

**Direkt zu N-Heterobicyclen:** Palladium-katalysierte Cyclisierungen von Oximestern mit cyclischen Alkenen eignen sich als allgemeine Route zu Perhydroindolen und verwandten Molekülgerüsten. Für die entscheidende C(sp<sup>3</sup>)-N-Verknüpfung ist

der Ligand  $\text{P}(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$  unverzichtbar. Mithilfe dieser Methode können Substrate mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften effizienter cyclisiert werden.

Stereospezifische Umlagerung

Q.-F. Wu, C. Zheng,  
S.-L. You\* — 1712–1715

Enantioselective Synthesis of Spiro Cyclopentane-1,3'-indoles and 2,3,4,9-Tetrahydro-1*H*-carbazoles by Iridium-Catalyzed Allylic Dearomatization and Stereospecific Migration



**Allyl greift an:** Fünfgliedrige Spiroindolene werden hoch enantioselektiv durch die iridiumkatalysierte intramolekulare allylierende Desaromatisierung von Indolen aufgebaut. Eine stereospezifische

Umlagerung der resultierenden Spirocyclopentan-1,3'-indole ergibt enantiomerangereicherte 2,3,4,9-Tetrahydro-1*H*-carbazole.

DOI: 10.1002/ange.201200421

## Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. der 125. Jahrgang steht vor der Tür! Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorrufen: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Das „doppelte Lottchen“ nannte man im Arbeitskreis von Hans-Werner Wanzlick ein N-heterocyclisches Carben und das davon abgeleitete Dimer, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Wanzlick begründete die Existenz dieses Gleichgewichts mit der Beobachtung, dass nur eine Hälfte eines solchen Dimers mit Elektrophilen reagierte. Sowohl das so genannte Wanzlick-Gleichgewicht als auch der nukleophile Charakter des Carbens, der im Gegensatz zum elektrophilen Charakter der damals bekannten Carbene stand, stießen in der Folgezeit auf heftigen Widerspruch in der Fachwelt. Von anderen Forschungsgruppen durchgeföhrte

„Kreuzungsversuche“ verschiedener Dimere ergaben keine „gemischten Dimere“, was die Existenz eines Gleichgewichts zwischen Dimer und Carben ausschloss. Im Jahr 1999 lebte die Diskussion um das Wanzlick-Gleichgewicht noch einmal auf, als von erfolgreichen Kreuzungsversuchen mit Dimeren berichtet wurde. Inzwischen geht man davon aus, dass das Gleichgewicht nur bei Anwesenheit eines Katalysators, zum Beispiel einer Lewis-Säure oder eines Protons, existiert.

Trotz ihrer kontroversen Geschichte bilden N-heterocyclische Carbene heute die größte und wichtigste Gruppe stabi-

ler Carbene. Ihre praktische Bedeutung liegt unter anderem in der Organokatalyse, z.B. der Umpolung von Aldehyden, und vor allem in der metallorganischen Katalyse als Liganden, die die Stabilität und Reaktivität von Katalysatorkomplexen erhöhen. Jüngste Anwendungen N-heterocyclischer Carbene schließen ihre Verwendung als Katalysatoren in Dominoreaktionen ein (A. Grossmann, D. Enders, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 320–332). Den ursprünglichen Aufsatz von H.-W. Wanzlick finden Sie in Heft 4/1962, einen Essay von Wolfgang Kirmse zu den Anfängen der N-heterocyclischen Carbene in Heft 47/2010.