



Synthese, Struktur und Anwendungen von Pyridiniumphosphanen**

Hendrik Tinnermann, Christian Wille und Manuel Alcarazo*

Professor Walter Thiel zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract: Neue kationische Liganden, die *N*-Alkyl/Aryl-Pyridiniumphosphane, wurden über eine kurze und skalierbare Syntheseroute hergestellt. Die Auswertung der elektronischen Eigenschaften dieser Phosphane zeigte schwaches σ -Donor- und starkes π -Akzeptorverhalten. Als Hilfsliganden eingesetzt, steigern diese Phosphane die π -Azidität der entsprechenden Pt^{II} - und Au^I -Komplexe. Durch die erhöhte π -Azidität sind die Metallkomplexe dieser Liganden in der Lage, die Aktivität von Alkinen gegenüber nukleophilen Angriffen wesentlich zu erhöhen. Die durch das Ligandendesign erhöhte Reaktivität wird anhand einiger mechanistisch verschiedener Platin(II)- und Gold(I)-katalysierter Reaktionen aufgezeigt.

Bei der Entwicklung eines metallkatalysierten Prozesses ist die Wahl des Hilfsliganden von immenser Bedeutung. So kann diese so relevant wie die Wahl des Metalls selbst sein. Denn die Wahl des Liganden kann sowohl die Reaktivität des Katalysators als auch die Selektivität des gesamten Prozesses bestimmen. Um den besten Liganden für die jeweilige Umsetzung auszuwählen, muss daher der Charakter des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes berücksichtigt werden. Auch müssen mögliche unerwünschte Reaktionspfade bedacht werden. In diesem Kontext spielen Phosphanliganden eine wichtige Rolle, da ihre elektronischen Eigenschaften leicht durch Einführen unterschiedlicher Substituenten am Phosphoratom modifiziert werden können. So sind zum Beispiel Phosphite oder polyfluorierte Phosphane die Liganden der Wahl, wenn für die gewählte Transformation die Lewis-Azidität erhöht werden muss. Dies ist zum Beispiel der Fall in der Gold- und Platin-Katalyse.^[1]

Erst kürzlich konnten wir zeigen, dass die Einführung von bis zu drei Bis(dialkylamino)cyclopropenium-Substituenten am Phosphoratom zu einer Schwächung der σ -Donorfähigkeit des Phosphanliganden führt. Die so erhaltenen Phosphane zeigten aufgrund der positiven Ladungen schwache σ -Donor- und exzellente π -Akzeptoreigenschaften. Ausgehend

von diesen elektronischen Eigenschaften konnten Au^I - und Pt^{II} -Katalysatoren entwickelt werden, die eine bisher unerreichte Aktivität zeigten, Alkine gegenüber Nukleophilen zu aktivieren.^[2]

Jedoch können die sterischen und elektronischen Eigenschaften der so erhaltenen Cyclopropenium-Phosphane kaum noch modifiziert werden, da diese kationische Gruppe synthetischen und geometrischen Einschränkungen unterliegt.^[3,4] Des Weiteren wurden die besten katalytischen Aktivitäten oft nur durch Verwendung von di- oder trikationischen Liganden erzielt, welche aufgrund der hohen Ladung nur schlecht löslich in gebräuchlichen Lösungsmitteln sind. Daher ist es sinnvoll, einen einfach positiv geladenen Liganden zu entwickeln, der leicht stereoelektronisch manipuliert werden kann. So kann das immer noch eingeschränkte Repertoire an extrem starken π -Akzeptorliganden und deren Anwendungen in der Metallkatalyse erweitert werden.^[5]

Aufgrund der nachfolgend genannten Eigenschaften sollten *N*-Alkyl/Aryl-Pyridiniumphosphane bessere kationische Liganden darstellen (Abbildung 1): 1) Das energetisch

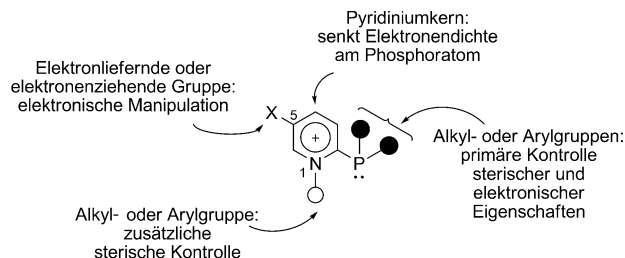


Abbildung 1. Strukturelle Eigenschaften von Pyridiniumphosphanen und ihr Einfluss auf die Donorfähigkeit der resultierenden Liganden.

niedrig liegende π^* -Orbital der Pyridiniumeinheit sollte effektiv mit dem freien Elektronenpaar am Phosphoratom wechselwirken und die σ -Donorfähigkeit des Phosphans vermindern; 2) Pyridiniumphosphane können leicht durch Variation der Substituenten am Phosphoratom und der Substituenten am Pyridiniumring modifiziert werden; und 3) die Reaktion von 1-Alkyl/Aryl-2-chlorpyridinium-Salzen mit den entsprechenden sekundären Phosphanen sollte eine effektive Herstellung der Zielliganden ermöglichen.^[6]

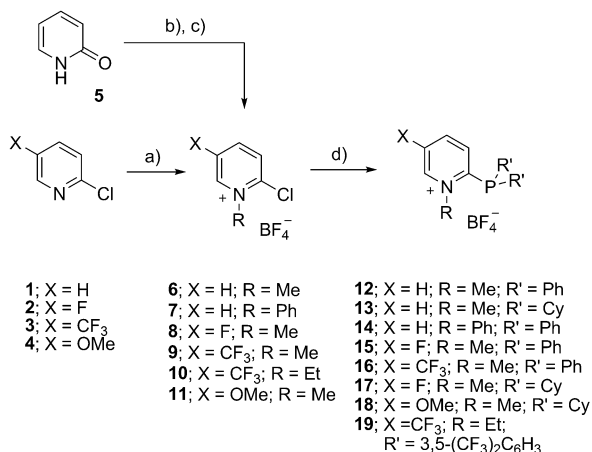
Um unsere Annahmen zu überprüfen, wurden die Pyridiniumphosphane **12–19** in einer zweistufigen Sequenz in guten bis exzellenten Ausbeuten synthetisiert. Durch *N*-Alkylierung der kommerziell verfügbaren 2-Chlorpyridine **1–4** mit Trimethyl- oder Triethyloxoniumtetrafluoroborat wurden

[*] H. Tinnermann, C. Wille, Dr. M. Alcarazo
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser Wilhelm Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
E-Mail: alcarazo@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie (Dozentenstipendium für M.A.), dem Europäischen Forschungsrat (ERC Starting Grant für M.A.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (AL 1348/4-1) für finanzielle Unterstützung. Außerdem danken wir Prof. A. Fürstner für die beständige Ermutigung und den Abteilungen für NMR-Spektroskopie und Kristallstrukturanalyse für ihre Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201401073> zu finden.

die entsprechenden Pyridiniumsalze **6**, **8–11** in exzellenten Ausbeuten erhalten. Das 1-Aryl-2-chlorpyridinium-Salz **7** konnte durch eine alternative Synthesesequenz durch Ullmann-Kupplung zwischen Pyridon **5** und Iodbenzol,^[7] gefolgt von einer Chlorierung mit Oxalylchlorid erhalten werden.^[8] Nachfolgend wurden durch Kondensation der 2-Chlorpyridinium-Salze **6–11** mit verschiedenen sekundären Phosphanen die gewünschten Pyridiniumphosphane **12–19** in mäßigen bis guten Ausbeuten erhalten (siehe Schema 1 und die Hintergrundinformationen).



Schema 1. Synthese der Pyridiniumphosphane. Reaktionsbedingungen (Ausbeuten in Klammern): a) Me₃OBF₄ oder Et₃OBF₄, CH₂Cl₂, RT; **6** (91 %); **8** (99 %); **9** (99 %); **10** (98 %); **11** (89 %); b) **5** (1.2 Äquiv.), Iodbenzol (1 Äquiv.), CuBr (10 Mol-%), Cs₂CO₃ (2.1 Äquiv.), DMSO, 60 °C, (95 %); c) Oxalylchlorid (3 Äquiv.), Cl(CH₂)₂Cl; dann NaBF₄ (4 Äquiv.), (71 %); d) Diaryl/Dialkylphosphan (2 Äquiv.), THF, 65 °C, 1–3 d; **12** (70 %); **13** (80 %); **14** (71 %); **15** (43 %); **16** (60 %); **17** (77 %); **18** (89 %); **19** (30 %).

Abbildung 2 zeigt die Molekülstruktur von **12** im Festkörper. Hier ist aufgrund des Raumbedarfs des *N*-Methylpyridinium-Substituenten die P1–C1-Bindung (1.855(7) Å) im Vergleich zu den beiden anderen C–P Bindungen der Phenylgruppen leicht verlängert (P1–C7, 1.826(7) Å; P1–C13, 1.824(7) Å).^[9] Auch weist das Phosphoratom einen höheren Grad an Pyramidalisierung auf als in PPh₃ (56.7).^[10]

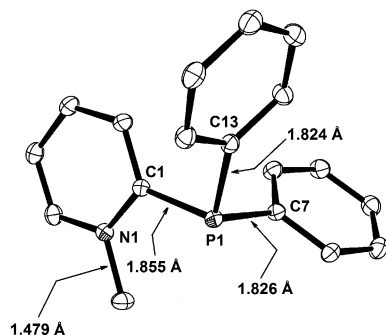


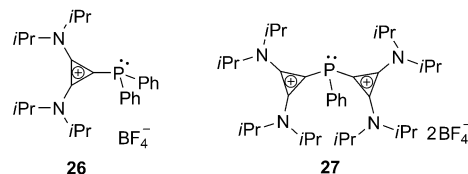
Abbildung 2. Molekülstruktur von **12** im Festkörper. Wasserstoffatome und BF₄-Anionen sind nicht dargestellt; die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.^[11]

Diese Parameter weisen auf eine Erhaltung des nichtbindenden Elektronenpaares am Phosphoratom hin.

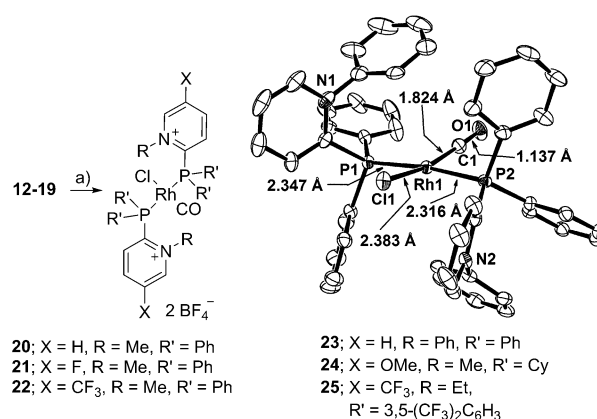
Ausgehend von dieser Analyse versuchten wir die Donorfähigkeit der neuen kationischen Phosphane durch Untersuchung der CO-Streckschwingungen der entsprechenden trans-[RhCl(CO)L₂]-Komplexe **20–25** (Tabelle 1 und Schema 2) zu bestimmen. Jedoch konnte ausgehend von diesen Daten allein kein genereller Trend abgeleitet werden, und daher sollten diese nur mit Vorsicht betrachtet werden. So soll zum Beispiel der Ligand **19**, der fünf CF₃-Gruppen aufweist, ein stärkerer Elektronendonator sein als der Ligand **16**, der nur eine CF₃-Gruppe trägt (Tabelle 1, Nr. 3 und 6).

Tabelle 1: Carbonyl-Streckschwingungen der [RhCl(CO)L₂](BF₄)₂-Komplexe im Festkörper und elektrochemisches Redoxpotential der Liganden. Die Werte gebräuchlicher Phosphane sind zum Vergleich gezeigt.

Nr.	Ligand	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [a]	$E_p(\text{ox})$ [b]
[RhCl(CO)L ₂](BF ₄) ₂			
1	12	1996	1.398
2	15	1994	1.355
3	16	2004	1.436
4	17	1982	1.297
5	18	1974	1.269
6	19	2001	1.578 ^[c]
7	26	1971	1.207
8	27	–	1.541
9	Ph ₃ P	1979	0.687
10	(MeO) ₃ P	2011	1.287



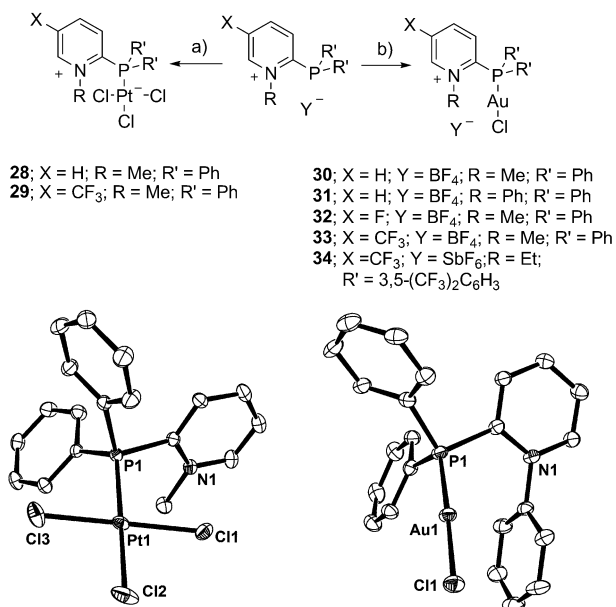
[a] Werte in cm^{–1}. [b] Oxidationspotentiale in V kalibriert gegen Ferrocen/Ferrocenium ($E_{1/2} = 0.24$ V), Bu₄NPF₆ (0.1 M) in CH₂Cl₂. [c] in CH₃CN gemessen.



Dies zeigt eindeutig, dass die CO-Streckschwingung in den Rh-Komplexen **20–25** nicht nur von den elektronischen Eigenschaften des Liganden abhängt, sondern auch von geringen Änderungen der Koordinationsgeometrie am Rhodiumzentrum, die durch sterische Abstoßung und durch Raumwechselwirkungen zwischen den CO- und Phosphanliganden verursacht sein können.^[12,13] Zusätzlich zu den CO-Streckschwingungen wurde daher das Oxidationspotential $E_p(\text{ox})$ durch Cyclovoltammetrie als zuverlässiger Parameter für die elektronischen Eigenschaften der Phosphate **12–19** bestimmt.^[14] Diese Daten stimmen mit der erwarteten Tendenz überein und zeigen, dass die Liganden **17** und **18**, welche beide zwei Cyclohexylsubstituenten tragen, ähnliche Donoreigenschaften wie $(\text{MeO})_3\text{P}$ zeigen, während die Liganden **12**, **15**, **16** und **19** sogar noch schwächere Donoren als Trimethylphosphit sind (Tabelle 1).

Die Oxidationspotentiale für die Cyclopropeniumphosphate **26** und **27** werden zum Vergleich ebenfalls gezeigt.^[2a,c] Diese Werte zeigen die verbesserte Akzeptorfähigkeit der Pyridiniumsubstituenten gegenüber den Di(alkylamino)cyclopropenium-Ringen (vergleiche Nr. 1 und 7). Auch ist ersichtlich, dass bei geeignetem Substitutionsmuster die Pyridiniumphosphate sogar die Donorfähigkeit von dikationischen Liganden erreichen (Nr. 3, 6 und 8).

Daher entschieden wir das Potenzial der Pyridiniumphosphate in der Katalyse zu testen. Einige Pt^{II} - und Au^{I} -Komplexe wurden hergestellt, in welchen die Salze **12–19** als Liganden genutzt wurden (Schema 3). Durch Zugabe von K_2PtCl_4 oder $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ zu Lösungen der Salze wurden die Verbindungen **28–34** als luftstabile Feststoffe erhalten. Des



Schema 3. Synthese der Pt- und Au-Komplexe und die Molekülstruktur von **28** und **31** im Festkörper. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und BF₄-Anionen sind nicht dargestellt; die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.^[11] Reaktionsbedingungen (Ausbeuten in Klammern): a) K_2PtCl_4 (1.0 Äquiv.), CH_3CN , RT; **28** (80%); **29** (40%); b) $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ (1.0 Äquiv.), CH_2Cl_2 , RT; **30** (97%); **31** (69%); **32** (98%); **33** (98%); **34** (51%).

Weiteren konnten Einkristalle von **28** und **31** erhalten werden, und die erwartete Konnektivität konnte durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.^[15]

Um die katalytische Aktivität der Komplexe **28** und **29** mit den Standard-Pt-Katalysatoren zu vergleichen, wurde zuerst die Hydroarylierung von Propargylarylether **35** zu Chromen **36** ausgewählt. Diese Reaktion sollte von Platin-komplexen mit erhöhtem kationischem Charakter vermittelt werden.^[16] In der Tat zeigte sich eine leichte Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{P}$ als Hilfsligand verwendet wurde oder wenn eine höher oxidierte Spezies wie PtCl_4 als Katalysator eingesetzt wurde.^[17] Abbildung 3 zeigt

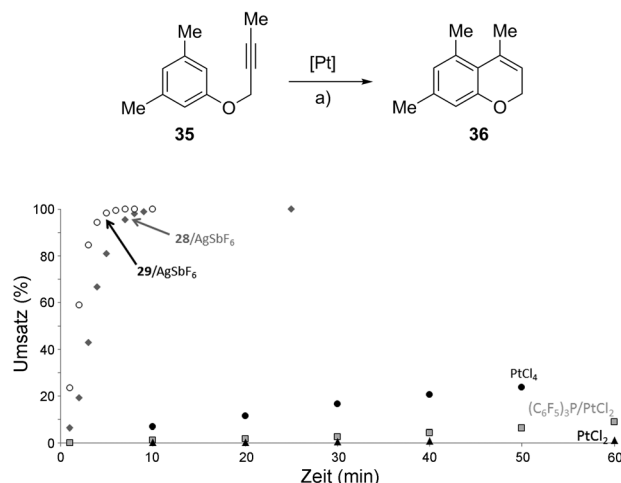


Abbildung 3. Ligandeneffekte in der Pt-katalysierten Hydroarylierung von Propargylarylether **35** zu Chromen **36**. Reaktionsbedingungen: a) **35** (0.05 M), Pt-Präkatalysatoren (2 Mol-%), AgSbF_6 (2 Mol-%), $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$, 80 °C. Der Umsatz wurde mittels Gaschromatographie bestimmt.

den Verlauf des Umsatzes gegen die Zeit für die Präkatalysatoren **28** und **29** unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen (2 Mol-% Pt, 80 °C). Eine deutliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit belegt eindrucksvoll die Fähigkeit der Pyridiniumphosphate, die π -Azidität eines Pt-Zentrums zu erhöhen. Des Weiteren konnte ein qualitativer Zusammenhang zwischen der Reaktivität der Katalysatoren **28** und **29** und den gemessenen Oxidationspotentialen $E_p(\text{ox})$ hergestellt werden. Dies bestätigt die Anwendung der Cyclovoltammetrie als angemessene Technik, um die elektronischen Eigenschaften von P-Liganden zu charakterisieren.

Weitere synthetisch nützliche und mechanistisch komplexere Pt^{II} -katalysierte Reaktionen können durch gute π -Akzeptoren beschleunigt werden. Wir wählten die Cycloisomerisierung von Enin **37** zu Cyclobuten **38** als weiteres Modellsystem aus, da diese Reaktion unter CO-Atmosphäre (1 atm) schneller abläuft.^[18] Diese Studie ermöglicht den direkten Vergleich der Pyridiniumphosphate mit dem klassischen π -Akzeptorliganden CO. Abbildung 4 zeigt die kinetischen Profile, die für verschiedene katalytische Systeme unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen erhalten wurden (2 Mol-% Pt, 80 °C). Hierbei erhöht wie erwartet der klassische π -Akzeptorligand CO die Reaktionsgeschwindig-

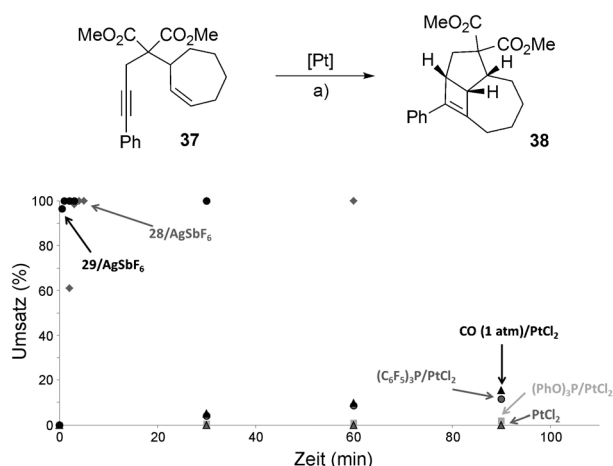


Abbildung 4. Ligandeneffekte in der Pt-katalysierten Cycloisomerisierung von Enin **37** zum Cyclobuten **38**. Reaktionsbedingungen: a) **37** (0.05 M), Pt-Präkatalysatoren (2 Mol-%), AgSbF₆ (2 Mol-%), (CH₂)₂Cl₂, 80 °C, der Umsatz wurde mittels Gaschromatographie bestimmt.

keit noch stärker als die anderen getesteten π -Akzeptorliganden: (PhO)₃P und (C₆F₅)₃P. Jedoch wird diese gesteigerte Reaktivität nochmals deutlich von den Katalysatoren **28** und **29** übertroffen, und das gewünschte Cyclobuten **38** kann nach wenigen Minuten in exzellenter Ausbeute erhalten werden (Abbildung 4).

Wir untersuchten außerdem die Au-katalysierte Hydroarylierung von Phenylacetylen (**39**) mit Mesitylen (**40**).^[19] Für diese Reaktion zeigten die typisch verwendeten Katalysatorsysteme wie [(Ph₃P)AuCl]/AgBF₄ keine Reaktion.^[18a] Jedoch erzeugen die exzellenten π -Akzeptoreigenschaften der Liganden **12–19** ein so elektrophiles Au-Zentrum in den Komplexen **33** und **34**, dass die Hydroarylierung katalysiert werden kann. Da die beobachtete hohe Reaktivität nach wenigen Minuten nachlässt, konnte selbst mit bis zu 5 Mol-%

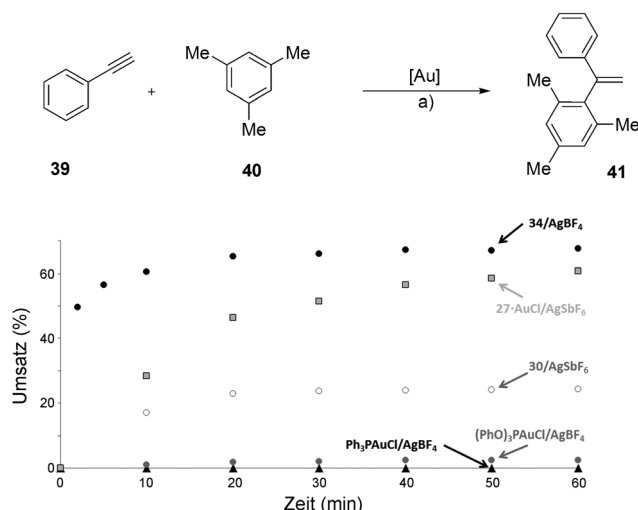


Abbildung 5. Ligandeneffekte in der Au-katalysierten Hydroarylierung von Alkin **39** mit Aren **40**. Reaktionsbedingungen: a) **39** (0.05 M), **40** (4 Äquiv.; 0.2 M), Au^I-Präkatalysatoren (5 Mol-%), AgBF₄ oder AgSbF₆ (5 Mol-%), (CH₂)₂Cl₂, 60 °C. Der Umsatz wurde mittels Gaschromatographie bestimmt.

Katalysator kein vollständiger Umsatz zum Alken **41** erreicht werden (Abbildung 5). Um diese und ähnliche katalytische Umsetzungen zu verbessern, wird zurzeit die Entwicklung langlebiger aktiver Katalysatorsysteme in unseren Laboratorien untersucht.

Zusammenfassend haben wir eine neue Klasse von stabilen kationischen Phosphanen, die Pyridiniumphosphanen, in einer kurzen und effizienten Synthesesequenz hergestellt. Die so erhaltenen Verbindungen zeigen exzellente π -Akzeptoreigenschaften und eine beeindruckende Fähigkeit, die Lewis-Azidität des koordinierten Metalls zu erhöhen. Dieser positive Effekt wurde in drei mechanistisch verschiedenen Pt^{II}- oder Au^I-katalysierten Reaktionen im Bereich der homogenen Katalyse bestätigt.

Eingegangen am 31. Januar 2014

Online veröffentlicht am 7. Mai 2014

Stichwörter: Homogene Katalyse · Hydroarylierungen · Kationische Liganden · Ligandenentwicklung · π -Säuren

- [1] Aktuelle Beispiele: a) W. Wang, G. B. Hammond, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5697; b) J. Y. Cheong, D. Im, M. Lee, W. Lim, H. Rhee, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 324; c) P. H. Lee, S. Kim, A. Park, B. C. Chary, S. Kim, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6958; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6806; d) C. Khin, A. S. K. Hashmi, F. Rominger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1063; e) W. Li, Y. Li, J. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6447; f) S. E. An, J. Jeong, B. Baskar, J. Lee, J. Seo, Y. H. Rhee, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11837; g) T. Hirai, A. Hamasaki, A. Nakamura, M. Tokunaga, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5510; h) D. Zuccaccia, L. Belpassi, F. Tarantelli, A. Macchione, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3170. Ein Übersichtsartikel über Ligandeneffekte in der Au-Katalyse: i) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351.
- [2] a) J. Carreras, M. Patil, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16753; b) J. Petuskova, H. Bruns, M. Alcarazo, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3883; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3799; c) J. Carreras, G. Gopakumar, L. Gu, A. Gimeno, P. Linowski, J. Petuskova, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18815; d) Á. Kozma, T. Deden, J. Carreras, C. Wille, J. Petuskova, J. Rust, M. Alcarazo, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2208–2214.
- [3] a) R. Weiss, K. G. Wagner, C. Priesner, J. Macheleid, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4491; b) J. Petuskova, M. Patil, S. Holle, C. W. Lehmann, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20758.
- [4] In einigen Fällen haben wir auch die Zersetzung des Katalysators durch nukleophilen Angriff an Cl des Cyclopropeniumrings in Gegenwart von Alkoholen beobachtet.
- [5] Imidazoliumphosphanen wurden beschrieben; jedoch sind Imidazoliumsubstituenten weniger starke π -Akzeptoren als Pyridiniumgruppen. Des Weiteren ist die Synthese der 2-Chlorimidazolium-Vorläufer mit verschiedenen Substitutionsmustern nicht so effizient wie die der Chlorpyridiniumsalze, siehe zum Beispiel: a) J. Andrieu, M. Azuori, P. Richard, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1401; b) E. Digard, J. Andrieu, H. Cattey, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *25*, 39; c) Y. Canac, N. Debono, L. Vendier, R. Chauvin, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5562; d) I. Abdellah, C. Lepetit, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13095; e) Y. Canac, C. Maaliki, I. Abdellah, R. Chauvin, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 17.
- [6] Ein Zugang zur Synthese von Carbenliganden mit Bezug zur Au- und Pt-Katalyse: a) A. S. K. Hashmi, T. Hengst, C. Lothschütz,

- F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 1315–1337; b) A. S. K. Hashmi, C. Lothschütz, C. Böhling, T. Hengst, C. Hubbert, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 3001–3012; c) M. C. Blanco Jaimes, C. R. N. Böhling, J. M. Serrano-Becerra, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 8121–8124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7963–7966.
- [7] X. Lv, W. Bao, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3863.
- [8] K. H. Müller, M. W. Drewes, P. Dahmen, D. Feucht, Ger. Offen. DE 10024938A1 20011122, **2001**.
- [9] Derselbe Effekt wird in (*o*-Tol)PPh₂-Metallkomplexen beobachtet. Siehe G. A. Bowmaker, L. M. Engelhardt, P. C. Healy, J. D. Kildea, R. I. Papasergio, A. H. White, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3533.
- [10] Z. B. Maksić, B. Kovačević, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 2623.
- [11] CCDC-980933 (**12**), -980934 (**23**), -980932 (**28**) und -980935 (**31**), enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [12] a) A. Fürstner, M. Alcarazo, H. Krause, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12676; b) V. César, L. C. M. Castro, T. Dombay, J. Sortais, C. Darcel, S. Labat, K. Miqueu, J. Sotiropoulos, R. Brousses, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2013**, 32, 4643.
- [13] Vermutlich führen sterische Einflüsse dazu, dass der Winkel Cl1-Rh1-Cl1 in **23** nur 165.9° beträgt.
- [14] a) C. Palau, Y. Berchadsky, F. Chaler, J. P. Finet, G. Gronchi, P. Tordo, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 158; b) J. P. Bullock, A. M. Bond, R. T. Boéré, T. M. Gietz, T. L. Roemmele, S. D. Seagrave, J. D. Masuda, M. Parvez, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11205. Eine ähnliche Studie mit [(NHC)RhCl(cod)]-Komplexen: c) S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1487.
- [15] In **31** ist die Gold-Aren-Wechselwirkung noch schwächer als in verwandten Biphenylphosphan-Goldkomplexen: M. Touil, B. Bechem, A. S. K. Hashmi, B. Engels, M. A. Omary, H. Rabaâ, *THEOCHEM* **2010**, 957, 21–25.
- [16] S. J. Pastine, S. W. Youn, D. Sames, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1055.
- [17] Die erhöhte Löslichkeit von PtCl₄ in CH₂Cl₂ kann auch zur gesteigerten Reaktivität im Vergleich zu PtCl₂ beitragen. Da sich die Katalysatoren **28** und **29** unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen jedoch sofort lösen, ist deren unterschiedliche Reaktivität nur auf die spezifische Elektrophilie der entsprechenden Pt-Zentren zurückzuführen.
- [18] A. Fürstner, P. W. Davies, T. Gress, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8244.
- [19] a) M. T. Reetz, K. Sommer, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3485. Andere Säuren, die diese Reaktion auch katalysieren, sind FeCl₃ oder TFA: b) R. Li, S. R. Wang, W. Lu, *Org. Lett.* **2007**, 9, 2219; c) M. A. Rahman, O. Ogawa, J. Oyamada, T. Kitamura, *Synthesis* **2008**, 3755.