

Formale *anti*-Carbopalladierungen nicht-aktivierter Alkine: Voraussetzungen, mechanistische Untersuchungen und Anwendungen**

Martin Pawliczek, Tobias F. Schneider, Christian Maaf, Dietmar Stalke und Daniel B. Werz*

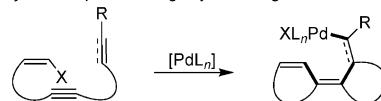
Professor Reinhard Brückner zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Formale *anti*-Carbopalladierungsreaktionen von C-C-Dreifachbindungen sind ungewöhnliche, aber äußerst nützliche Transformationen. Alkine, die gezielt *anti*-Carbopalladierungsprodukte ergeben, werden vorgestellt. Voraussetzung ist der Ausschluss anderer Reaktionswege, um eine *cis-trans*-Isomerisierung der entstehenden Doppelbindung zu ermöglichen. Der entscheidende mechanistische Schritt wurde sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht. Eine intramolekulare Version der Reaktion ermöglicht die einfache Herstellung sowohl von oligocyclischen Produkten als auch von Dibenzofuranen.

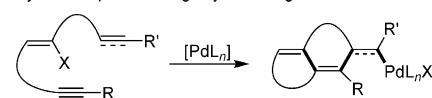
Ein Merkmal von Carbopalladierungen ist der *syn*-Angriff der Organopalladium-Spezies $[\text{Pd}]-\text{R}$ auf das reagierende π -System.^[1] Ein solcher Schritt führt zu Verbindungen, bei denen das Palladiumzentrum und der übertragene Rest R auf der gleichen Seite des entstandenen Alkens liegen. Eine Wiederholung dieses *syn*-Carbopalladierungsschrittes innerhalb längerer Dominosequenzen kann so zu komplexen Strukturen führen. Lineare Oligoaine wurden auf diese Weise zu Benzolderivaten oder längeren Oligoenen cyclisiert (Schema 1A).^[2] Liegen sich die Alkinketten allerdings gegenüber, tritt ein reißverschlussartiger Cyclisierungsmodus ein (Schema 1B).^[3]

Inspiriert durch die aktuellen Durchbrüche bei der *anti*-Addition von Silanen,^[4] Wasserstoff,^[5] Boranen^[6] und Stananen^[7] an C-C-Dreifachbindungen haben wir uns die Frage gestellt, ob wir auch eine formale *anti*-Carbopalladierung nicht-aktivierter Alkine erzwingen können. Im Unterschied

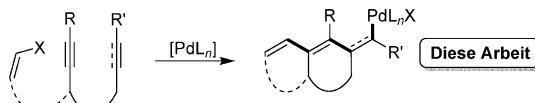
A: *syn*-Carbopalladierung: Cyclisierung im Hantel-Modus



B: *syn*-Carbopalladierung: Cyclisierung im Reißverschluss-Modus



C: Formale *anti*-Carbopalladierung: Einbettung in eine lineare Kaskade



Schema 1. *syn*-Carbopalladierungen von Alkinen innerhalb von Dominosequenzen (A, B) und unsere Arbeit über eine formale *anti*-Carbopalladierung (C).

zu Hydrosilylierungen, Hydrierungen, Hydroborierungen und Hydrostannylierungen liefern Carbopalladierungen Produkte in Form weiterhin reaktiver Intermediate, die – wie auch immer – abgefangen werden müssen.^[1] Die Einbettung dieses Schrittes in einen Dominoprozess sollte daher, ähnlich den Beispielen in Schema 1, eine Möglichkeit bieten, eine solche formale *anti*-Carbopalladierung zu realisieren.

Wesentliche Voraussetzung für die formale *anti*-Carbopalladierung ist das Fehlen von β -Wasserstoffatomen, nachdem der Angriff des Palladiumatoms auf die C-C-Dreifachbindung stattgefunden hat. Das Ausschließen des üblichen Reaktionswegs der β -Hydrid-Eliminierung macht andere Reaktionspfade energetisch zugänglich. Weitere Schritte sollten allerdings erst möglich werden, nachdem das Palladiumatom die Seite der Doppelbindung gewechselt hat. Bei Diinen oder Eninen wie in Schema 1C werden diese Kriterien erfüllt. Um zwischen den beiden π -Systemen zu unterscheiden, haben wir $\text{R} = \text{CMe}_2(\text{OH})$ als dirigierende Gruppe gewählt. Auf diese Weise erhalten wir sowohl chemo- als auch regioselektiv ein genau definiertes Vinyl-Palladium-Intermediate (Schema 2). Zusätzlich dient diese Gruppe dazu, die Kaskade im letzten Schritt zu beenden. Aus diesem Grund haben wir Diine des Typs **1** gewählt. Unsere Intention war dabei, einem eventuell auftretenden *anti*-Carbopalladierungsintermediate die Möglichkeit zu einer weiteren Carbopalladierung zu geben. Die so entstehende Zwischenstufe **5** sollte anschließend durch die tertiäre Hydroxygruppe abgefangen werden.

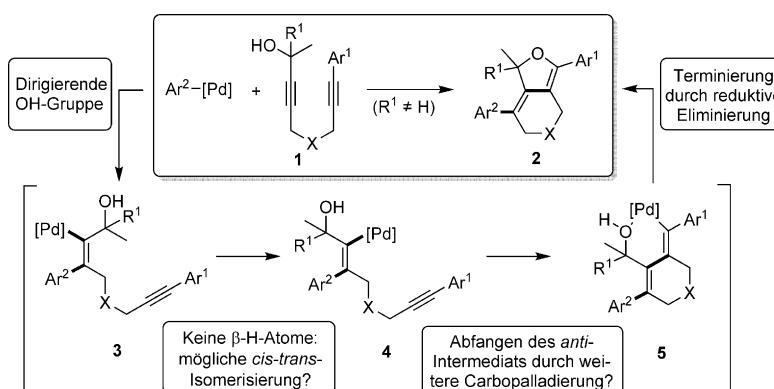
[*] Dr. T. F. Schneider, Prof. Dr. D. B. Werz

Institut für Organische Chemie
Technische Universität Braunschweig
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)
E-Mail: d.werz@tu-braunschweig.de
Homepage: <http://www.werzlab.de>

M.Sc. M. Pawliczek
Institut für Organische und Biomolekulare Chemie
Georg-August-Universität Göttingen (Deutschland)
Dr. C. Maaf, Prof. Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)

[**] Wir danken der DFG (Emmy-Noether- und Heisenberg-Programm sowie WE2932/7-1) und dem FCI (Dozentenstipendium an D.B.W.). Für computerchemische Unterstützung sind wir Prof. Dr. Jörg Grunenberg (TU Braunschweig) zu Dank verpflichtet.

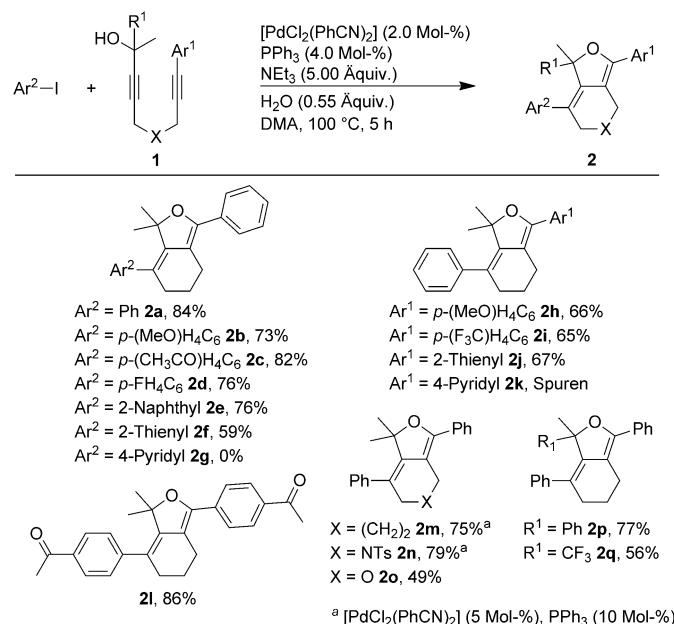
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201411210> zu finden.



Schema 2. Design des Systems und erhoffte Sequenz, um das formale *anti*-Carbopalladierungsintermediat **4** abzufangen.

Um diesen Prozess zu untersuchen, wurden **1a** ($R^1 = \text{Me}$; $X = \text{CH}_2$; $\text{Ar}^1 = \text{Ph}$) und PhI gewählt. Nach Variierung der Liganden-Systeme, Lösungsmittel und verschiedener Reaktionstemperaturen konnte der gewünschte Dienolether **2a** erhalten werden. PPh_3 (4 Mol-%), $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ (2 Mol-%) und NEt_3 als Base in einer 0.025 M Lösung von Dimethylacetamid (DMA) bei 100°C erwiesen sich als das effektivste System; dabei wurde **2a** in 84% Ausbeute gebildet (siehe Hintergrundinformationen zur Optimierung). In Toluol fand keine Reaktion statt, ebenso wenig mit zweizähnigen Liganden wie 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe). Kleine Mengen an Wasser erwiesen sich als hilfreich zur Erhöhung der Ausbeute.

Unter den optimierten Bedingungen wurde die Substratbreite der formalen *anti*-Carbopalladierung untersucht (Schema 3). Die Ausbeuten wurden weder durch elektronegative noch durch elektronenanziehende Reste am Aryliodid wesentlich beeinträchtigt (**2a–d**). Ebenso konnten

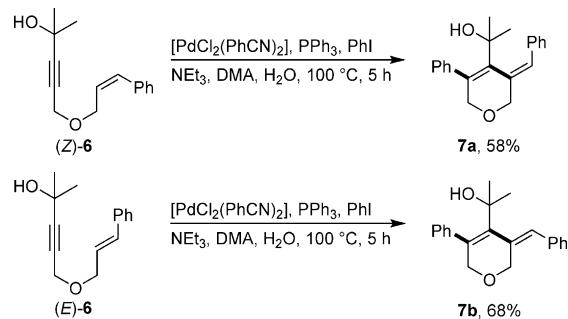


Schema 3. Substratbreite hinsichtlich unterschiedlicher Arylreste, Brückenzügen und tertiärer Alkohole. Ts = *p*-Toluolsulfonyl.

Naphthalin- und Thiophen-Einheiten in guten Ausbeuten umgesetzt werden (**2e,f**). Wurde hingegen die Aryl-Einheit an der Dreifachbindung ausgetauscht, wurden die Ausbeuten von **2h–j** gegenüber denen im Fall von Phenylresten etwas schlechter, unabhängig vom Substitutionsmuster. Das stark fluoreszierende Acetophenon-Derivat **2l** dagegen wurde in 86% Ausbeute erhalten. Zu unserer Überraschung ergaben Pyridin-Derivate, die üblicherweise keine problematischen Substrate in Carbopalladierungen sind,^[8] keine Umsetzung (**2g**) oder nur Spuren des Produkts **2k** (vgl. mechanistische Untersuchungen). Darüber hinaus wurden auch die Kette zwischen den Dreifachbindungen variiert und der tertiäre Alkohol verändert. Sowohl mit längerer Brücke (**2m**) als auch mit

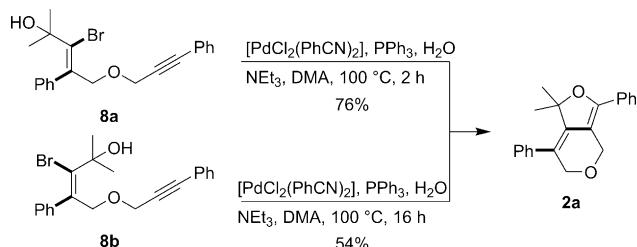
Heteroatomen (**2n,o**) sowie mit anderen tertiären Alkoholen (**2p,q**) verlief die Reaktion problemlos.

Die ungewöhnliche *anti*-Konnektivität verlangte mechanistische Untersuchungen. Um eine Nukleopalladierung^[9–11] durch die zweite Dreifachbindung auszuschließen, wurde letztere durch eine Doppelbindung ersetzt. Dabei sind zwei Doppelbindungsgeometrien möglich, (*Z*)-**6** und (*E*)-**6**. Wurde das Enin (*Z*)-**6** den optimierten Reaktionsbedingungen unterzogen, wurde **7a** erhalten (Schema 4). Im Unterschied dazu ergab sich aus (*E*)-**6** das Dien **7b**. Diese Befunde weisen auf eine Mizoroki-Heck-Reaktion als terminierenden Schritt hin und sind gleichzeitig ein Beleg, dass keine carbokationischen Intermediates auftreten können, die zu *E/Z*-Mischungen des Produkts führen würden.^[12]



Schema 4. Formale *anti*-Carbopalladierung mit abschließender Mizoroki-Heck-Reaktion zum Ausschluss einer Nukleopalladierung.

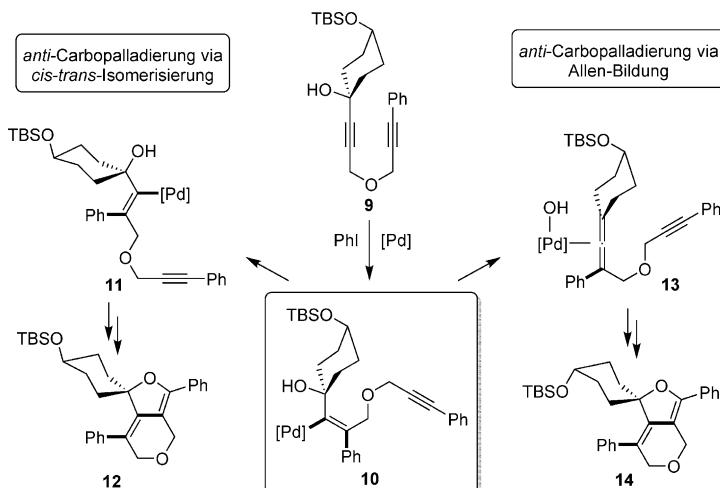
Um die Idee einer *cis-trans*-Isomerisierung in der Koordinationssphäre des Palladiumzentrums zu untermauern, haben wir die Vinylbromide **8a** und **8b** hergestellt, um die Intermediates, die nach der Carbopalladierung erhalten werden, nachzuahmen (Schema 5). Wie erwartet reagierte **8a** in 76% zu Produkt **2a**. Allerdings wurde auch **8b** innerhalb von 16 h in 54% Ausbeute zu **2a** umgesetzt. Auch wenn es Literaturbeispiele für ungerichtete *cis-trans*-Isomerisierungen (z. B. mit ausgedehnten π -Systemen^[13] oder α,β -ungesättigten Systemen^[14]) gibt, die üblicherweise durch zwitterionische Spezies erklärt werden, ist ein solcher Prozess für Styrol-Einheiten eher untypisch.



Schema 5. Nachahmung der *syn*- und *anti*-Carbopalladierungsintermediate durch Einsatz von Vinylbromiden.

Es sind Beispiele für die Bildung von tetrasubstituierten Allenen aus tertiären Alkoholen^[15a] oder Aminen^[15b] mit Aryliodid unter Zuhilfenahme eines Palladiumkatalysators bekannt. Die Allenen bilden sich dabei durch Carbopalladierung, gefolgt von einer β -Hydrid-Eliminierung. Im Unterschied zur β -Hydrid-Eliminierung ist eine solche β -Heteroatom-Eliminierung nicht besonders günstig.^[16] Sollte allerdings ein solches Allen-Intermediate auftreten, könnte das Palladiumzentrum – bedingt durch die beiden zueinander orthogonal stehenden p -Orbitale am zentralen, sp -hybridisierten Allen-Kohlenstoffatom – einfach auf die andere Seite wandern. Eine *syn*-Addition der Hydroxy-Einheit und des Palladiumatoms auf der gegenüberliegenden Seite würde insgesamt das Resultat einer formalen *anti*-Carbopalladierung darstellen.

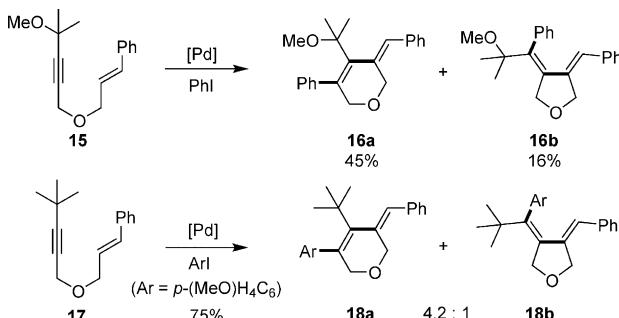
Zur Untersuchung dieser Möglichkeit haben wir Diin **9** konstruiert (Schema 6). Dabei fungiert die *tert*-Butyl-dimethylsilyl-ether(OTBS)-Funktion am Cyclohexan-Ring als Reportergruppe. Sollte eine *cis-trans*-Isomerisierung der Doppelbindung in **10** stattfinden, bleibt die *cis*-Anordnung der OTBS-Gruppe zur reaktiven Hydroxygruppe (in **11**) erhalten. Sollte es jedoch zur Allen-Bildung mit anschließender Hydroxypalladierung kommen, ergäbe sich als Resultat eine *1,4-trans*-Anordnung der beiden Sauerstofffunktionen. Röntgenstrukturanalysen des Startmaterials **9** sowie des entsprechenden Produktes konnten Allenintermediate eindeutig



Schema 6. Verwendung von OTBS als Reportergruppe, um zu entscheiden, ob die formale *anti*-Carbopalladierung über eine *cis-trans*-Isomerisierung oder über ein Allenintermediat verläuft.

ausschließen. Das einzige Produkt, das aus **9** erhalten wurde, war **12**, nicht aber das Stereoisomer **14**.

Die bisherigen Untersuchungen lassen darauf schließen, dass die Hydroxygruppe ausschließlich einen dirigierenden Effekt aufweist. Aus diesem Grund wurden die Enine **15** und **17** hergestellt, die statt der Hydroxy- eine Methoxy- bzw. Methylgruppe enthalten (Schema 7). Auch die Umsetzung



Schema 7. Formale *anti*-Carbopalladierung ohne freie Hydroxygruppe.

von **15** verlief reibungslos, und Produkt **16a** wurde in 45 % Ausbeute erhalten. Als Nebenprodukt wurde **16b** in 16 % gebildet, das aus einer umgekehrten Regiochemie im ersten Carbopalladierungsschritt folgt. Mit dem *tert*-Butyl-Derivat **17** als Substrat wurde eine untrennbare Mischung des gewünschten Isomerisierungsprodukts **18a** und des Nebenprodukts **18b** in 75 % Gesamtausbeute mit einem Verhältnis von 4.2:1 erhalten.

Um das Schicksal der Doppelbindung nach der *syn*-Carbopalladierung aufzuklären, haben wir DFT-Studien an einem vereinfachten System durchgeführt.^[17-19] Dabei wurde die Kette mit der zweiten Dreifachbindung durch eine Methylgruppe ersetzt; anstelle von PPh_3 wurde PMe_3 als Ligand verwendet.^[20] Alle Versuche, einen tetrasubstituierten 16-Valenzelektronen(VE)-Pd-Komplex mit zwei Phosphin-Liganden, Iod und einem Vinylrest, wie er nach der Carbopalladierung erhalten wird, zur Isomerisierung zu bewegen, scheiterten. Im Unterschied zu literaturbekannten Vorschlägen^[21] waren wir nicht in der Lage, ein Metallocarben als lokales Minimum zu identifizieren, weder mit noch ohne Hilfe eines angelagerten externen Nukleophils. Versuche zur Doppelbindungsisomerisierung führten immer zu hohen Energiebarrieren. Wurde jedoch ein Trimethylphosphan-Ligand aus dem Metallkomplex entfernt und so die 14-VE-Spezies *syn*-**19** geschaffen, konnten wir einen Übergangszustand, der $21.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ über dem Ausgangskomplex liegt, lokalisieren (Abbildung 1). Diese Struktur gleicht jedoch nicht einem üblichen Carbenkomplex.^[22] Weitere Rechnungen, die Solvenzeffekte miteinbeziehen, haben gezeigt, dass polare Lösungsmittel diese Aktivierungsbarriere weiter verringern.^[19] Im bevorzugten Lösungsmittel DMA ist der Übergangszustand um $3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber dem Wert im Vakuum abgesenkt.

Die Tatsache, dass wir keinen Isomerisierungspfad einer 16-VE-Pd-Spezies lokalisieren konnten, korre-

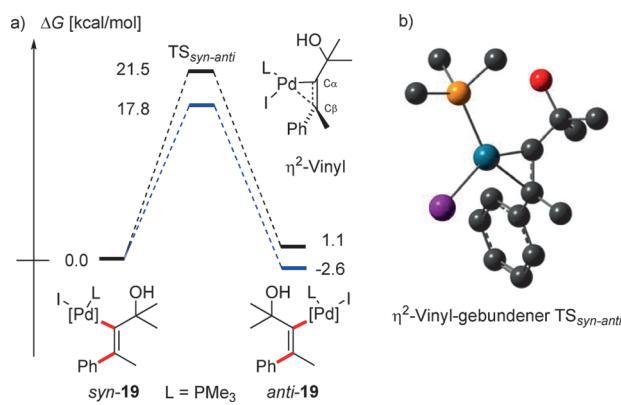
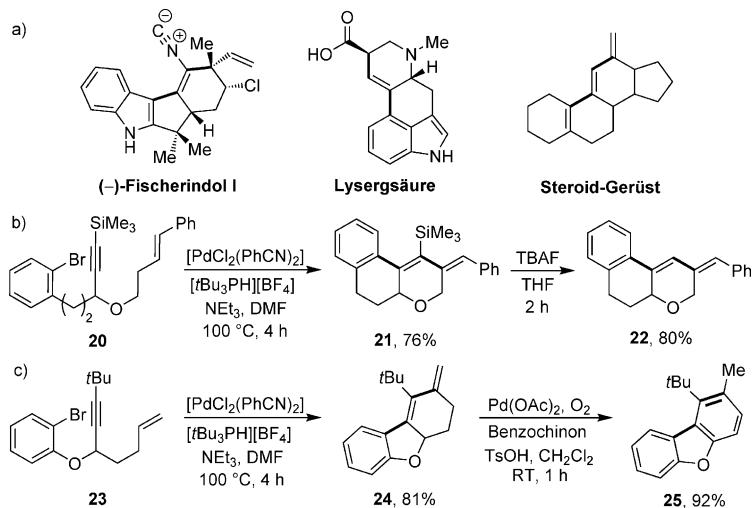


Abbildung 1. a) Berechnete relative Gibbs-Energien für die *cis-trans*-Isomerisierung von $[R\text{-Pd}(L)\text{I}]$. Gasphase: schwarz, DMA: blau. b) Berechnete Struktur des Übergangszustandes $\eta^2\text{-Vinyl-gebundener TS}_{\text{syn-anti}}$. H-Atome wurden weggelassen; C grau, Pd blau, P orange, I violett, O rot.



Schema 8. a) *anti*-Carbopalladierungsmotiv in Naturstoffen. Intramolekulare formale *anti*-Carbopalladierung b) mit TMS am Alkin und c) zu Dibenzofuran. TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid, TsOH = *p*-Toluolsulfonsäure.

liert mit dem experimentellen Befund, dass zweizähnige Liganden die Reaktion komplett unterdrücken. Die nicht oder kaum ablaufenden Reaktionen mit Pyridin-Derivaten und sekundären Propargylamiden sind ein weiterer Hinweis auf die benötigte 14-VE-Spezies. Die Bindungsaffinität dieser funktionellen Gruppen zu Pd^{II} ^[23] scheint die Bildung des η^2 -Vinyl-gebundenen Übergangszustandes vollständig zu unterdrücken und damit den gesamten Isomerisierungsprozess zu verhindern.

Die bislang erzielten Resultate haben uns angeregt, den Prozess auch intramolekular zu untersuchen; auf diese Weise könnten die Gerüste einiger Naturstoffe einfach zugänglich werden (Schema 8a). Erste Untersuchungen haben gezeigt, dass auch **20** eine entsprechende formale *anti*-Carbopalladierung zu Dien **21** eingeht. Der Trimethylsilyl(TMS)-Substituent kann einfach entfernt werden, wie für die Modellverbindung **22** gezeigt wurde (Schema 8b). Ein neuer Zugang zu Dibenzofuranen ergibt sich mit dem Enin **23**. Eine formale

anti-Carbopalladierung, gefolgt von einer Heck-Reaktion, ergab den Tricyclus **24** in 81 % Ausbeute. Eine sich anschließende Aromatisierung unter Bäckvall-Bedingungen führte im Anschluss zum Dibenzofuran **25** (Schema 8c).

Zusammenfassend haben wir Alkin-Systeme konstruiert, die spezifisch formale *anti*-Carbopalladierungen eingehen. Unsere mechanistische Deutung dieses Prozesses besteht aus einer gewöhnlichen *syn*-Carbopalladierung als erstem Schritt. Wegen des Fehlens jeglicher β -Wasserstoffatome in den Konstrukten wird eine *cis-trans*-Isomerisierung der entstandenen Doppelbindung möglich. Eingebettet in einen Dominoprozess kann das so erhaltene formale *anti*-Carbopalladierungsintermediat mithilfe einer weiteren Carbopalladierung abgefangen werden. Eine Reihe mechanistischer Experimente sowie DFT-Studien trugen zur Aufklärung dieses formalen *anti*-Carbopalladierungsprozesses bei. Als entscheidendes Intermediat wird eine 14-VE-Pd-Spezies postuliert, die eine Isomerisierung der Doppelbindung über einen η^2 -Vinyl-gebundenen Übergangszustand ermöglicht. Derzeit laufen in unseren Labors weitere Untersuchungen, um den *anti*-Carbopalladierungs-Schritt definiert in komplexeren Dominosequenzen zu verwenden, um auf diese Weise *trans*-Oligoene schnell und effizient aufzubauen.

Stichwörter: *anti*-Carbopalladierung · Dominoreaktionen · Palladium · Reaktionsmechanismen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4119–4123
Angew. Chem. **2015**, *127*, 4192–4196

- [1] a) E. Negishi, G. Wang, G. Zhu, *Top. Organomet. Chem.* **2006**, *19*, 1–48; b) I. Marek, N. Chinkov, D. Banon-Tenne, *Carbometallation Reactions in Metal Catalyzed-Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [2] a) J. Wallbaum, R. Neufeld, D. Stalke, D. B. Werz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13243; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13485; b) M. Leibeling, D. C. Koester, M. Pawliczek, S. C. Schild, D. B. Werz, *Nat. Chem. Biol.* **2010**, *6*, 199; c) B. Salem, J. Suffert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2826; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2886; d) B. Milde, M. Leibeling, M. Pawliczek, J. Grunenberg, P. G. Jones, D. B. Werz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1331; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1347.
- [3] a) A. Zhang, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3454; b) Y. Zhang, G. Wu, G. Agnel, E. Negishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8590.
- [4] a) B. M. Trost, Z. T. Ball, T. Jöge, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7922; b) B. M. Trost, Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17644.
- [5] K. Radkowski, B. Sundararaju, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 355; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 373.
- [6] B. Sundararaju, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14050; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 14300.
- [7] S. M. Rummelt, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3626; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3700.
- [8] D. Wensbo, A. Eriksson, T. Jeschke, U. Annby, S. Gronowitz, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2823.
- [9] D. Fujino, H. Yorimitsu, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6255.

[10] a) D. Fujino, H. Yorimitsu, K. Oshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9682; b) C. Feng, T. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17710; c) H. Imase, T. Suda, Y. Shibata, K. Noguchi, M. Hirano, K. Tanaka, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1805.

[11] a) D. Fujino, H. Yorimitsu, A. Osuka, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2914; b) J. S. Nakhla, J. W. Kampf, J. P. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2893.

[12] G. Zhu, X. Lu, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *508*, 83.

[13] a) S. M. Abdur Rahman, M. Sonoda, K. Itahashi, Y. Tobe, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3411; b) G. Dyker, A. Kellner, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7633.

[14] C. Amatore, S. Bensalem, S. Ghalem, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4642.

[15] a) L.-M. Wei, L.-L. Wei, W.-B. Pan, M.-J. Wu, *Synlett* **2005**, 2219; b) A. Arcadi, S. Cacchi, G. Fabrizi, F. Marinelli, L. M. Parisi, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 562.

[16] a) J. Huang, L. Zhou, H. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1945; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1979; b) H. Zhao, A. Ariaftard, Z. Lin, *Organometallics* **2006**, *25*, 812; c) Z. Zhang, X. Lu, Z. Xu, Q. Zhang, X. Han, *Organometallics* **2001**, *20*, 3724.

[17] Das M06-Hybridfunktional von Thrular et al. und Dunnings Korrelationskonsistenter Basissatz cc-pVTZ, beide in Gaussian09 verfügbar, wurden genutzt: a) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215; b) D. E. Woon, T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358; c) R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.

[18] Pseudopotentiale (cc-pVTZ-PP) wurden sowohl für Pd als auch für I genutzt: a) K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113; b) K. A. Peterson, C. Puzzarini, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 283.

[19] Um den Einfluss von DMA zu untersuchen, wurde auf das PCM-Modell zurückgegriffen: J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.

[20] Die formale anti-Carbopalladierung fand auch mit $\text{PMe}_3\text{-Li}$ -ganden statt, allerdings waren längere Reaktionszeiten notwendig.

[21] Die Tatsache, dass wir kein Metallocarben lokalisieren konnten, mag auf unterschiedliche Ligandsysteme zurückzuführen sein: a) J. Aziz, G. Frison, P. Le Menez, J.-D. Brion, A. Hamze, M. Alami, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3425; b) N. Chernyak, S. I. Gorelsky, V. Gevorgyan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2342; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2390; c) C. M. Le, P. J. C. Menzies, D. A. Petrone, M. Lautens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 254; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 256.

[22] a) L. W. Chung, Y.-D. Wu, B. M. Trost, Z. T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11578; b) D. S. Frohnapfel, J. L. Templeton, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206–207*, 199; c) C. P. Casey, J. T. Brady, T. M. Boller, F. Weinhold, R. K. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12500.

[23] R. D. Hancock, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1500.

Eingegangen am 19. November 2014
Online veröffentlicht am 4. Februar 2015