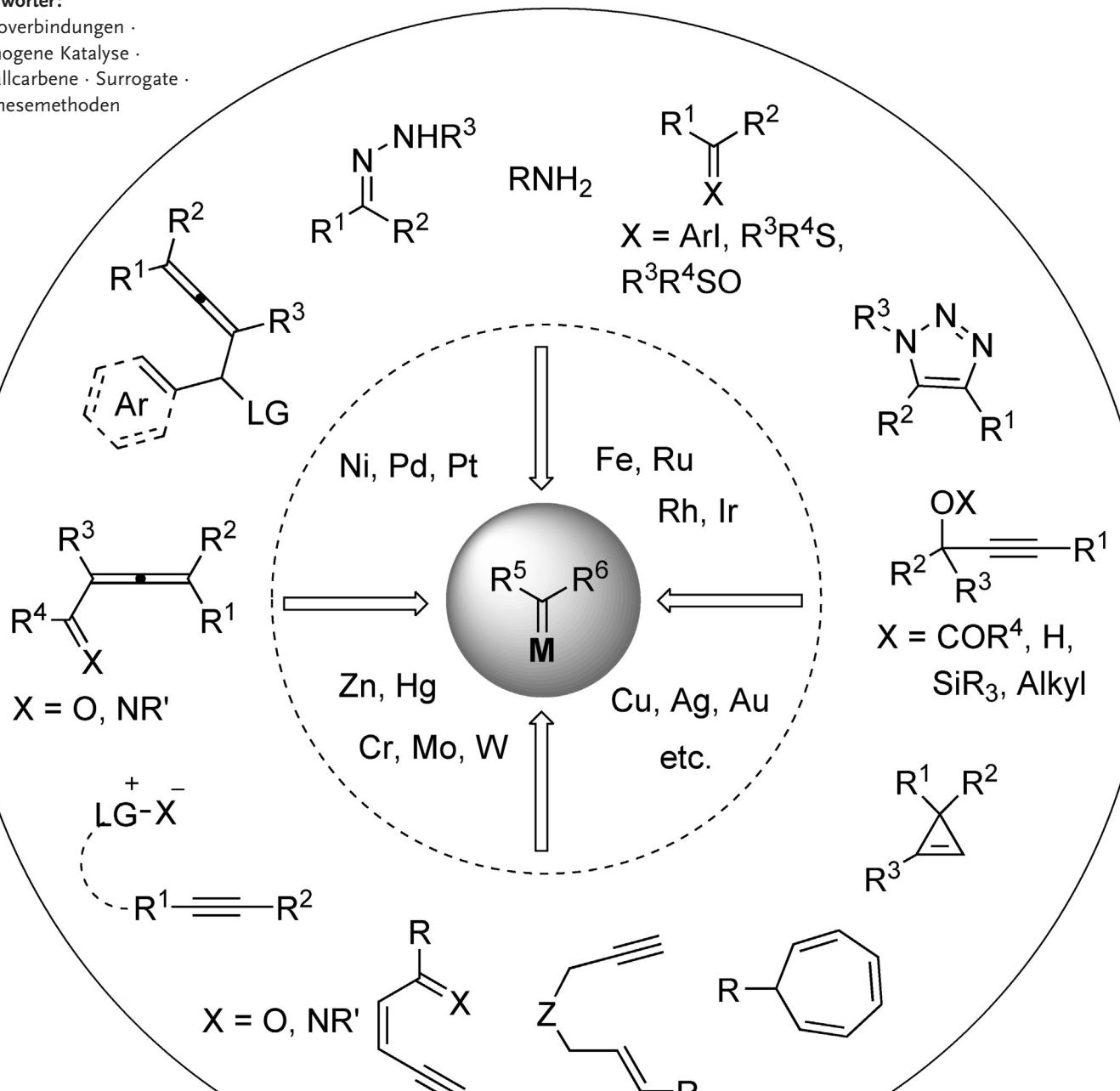


Neue Ansätze für die Synthese von Metallcarbenen

*Minqiang Jia und Shengming Ma**

Stichwörter:

Diazoverbindungen · Homogene Katalyse · Metallcarbene · Surrogate Synthesemethoden



Metallcarbene sind vielseitige Verbindungen, deren Reaktivität sowohl durch das Metall als auch den Liganden gesteuert werden kann. Zur Synthese von Metallcarbenen nutzt man im Allgemeinen die Stickstoff-Eliminierung von Diazoverbindungen, die allerdings häufig instabil, explosiv und toxisch sind, was ihren Einsatz in großskaligen Synthesen einschränkt. Demzufolge gibt es eine intensive Suche nach nachhaltigen und ungefährlichen Ersatzsubstraten für die zuverlässige Herstellung von Metallcarbenen. In diesem Aufsatz fassen wir die wichtigsten Fortschritte bei der Erzeugung, katalytischen Reaktionen und der Selektivitätskontrolle von Metallcarbenen zusammen, die nicht aus Diazoverbindungen gebildet wurden.

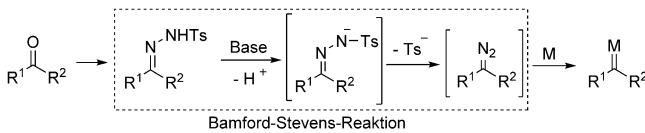
1. Einleitung

Einer der wichtigsten Verwendungszwecke von Diazoverbindungen ist deren Zersetzung unter Freisetzung eines N_2 -Moleküls zur Herstellung der entsprechenden Carben- oder Metallcarbenspezies, die eine Bandbreite an präparativ nützlichen Transformationen eingehen,^[1] darunter Cyclopropanierungen, dipolare Cycloadditionen,^[2] X-H-Insertionen ($\text{X}=\text{C},$ ^[3] Si, O, S, N usw.),^[4] Reaktionen mit Nukleophilen^[5] und migratorische Insertionen mit unterschiedlichen Metallen wie Rh,^[6] Cu,^[7] Au,^[8] Pd,^[9] Fe,^[10] Ru,^[11] Co,^[12] Ir,^[13] oder Ag.^[14] In diesem Aufsatz fassen wir wichtige Fortschritte bei der Erzeugung von Metallcarbenen *ohne* die Verwendung von Diazoverbindungen sowie deren Reaktionen zusammen.

2. Hydrazone

2.1. Tosylhydrazone

Tosylhydrazone, die einfach aus Aldehyden und Ketonen zugänglich sind,^[15] können über die Bamford-Stevens-Reaktion unter basischen Bedingungen schonend zu Diazoverbindungen reagieren (Schema 1). Im Allgemeinen sind elektronenreiche Tosylhydrazone stabiler als elektronenarme und können somit als Ersatz für die instabilen Diazoverbindungen dienen.^[16]



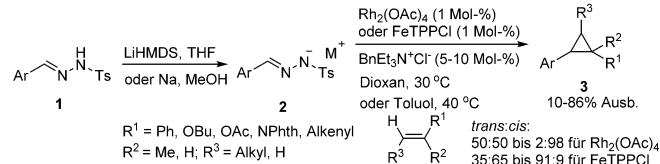
Schema 1. Bildung von Metallcarbenen aus Tosylhydrazenen.

2.1.1. Cyclopropanierungen

$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ oder FeTPPCl ($\text{TPP}=\text{Tetraphenylporphyrin}$) können die Cyclopropanierung elektronenreicher Alkenen mit Tosylhydrazenen katalysieren (Schema 2).^[17] Elektronenreiche Alkene, wie alkoxysubstituierte Alkene, ergaben

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	9281
2. Hydrazone	9281
3. Amine	9284
4. Phenyliodonium- und Sulfoniumylide	9285
5. Triazole	9287
6. 1,3,5-Cycloheptatriene	9291
7. Cyclopropene	9292
8. Propargylester und Propargylalkohole	9294
9. Enine	9298
10. Alkine	9301
11. Allene	9304
12. Zusammenfassung und Ausblick	9305



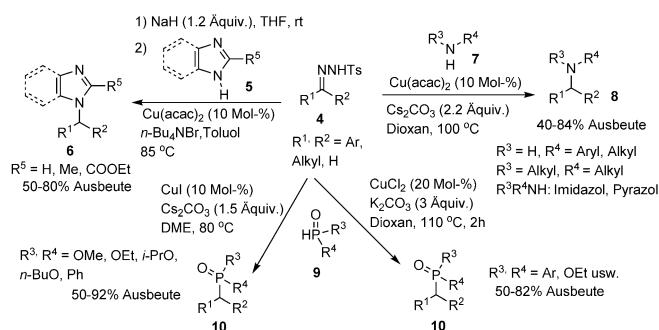
Schema 2. Cyclopropanierungen elektronenreicher Alkene.

hohe Produktausbeuten, während mit Alkenen mit β -Carbonylgruppen sehr hohe *cis*-Selektivitäten erzielt wurden. Eine solche Ruthenium(II)porphyrin-katalysierte Cyclopropanierung elektronenreicher Alkene gelang zudem mit nur 0.1 Mol-% Katalysator.^[18]

[*] Dr. M. Jia, Prof. S. Ma

Department of Chemistry, Fudan University
 220 Handan Road, Shanghai 200433 (P.R. China)
 E-Mail: masm@sioc.ac.cn

Prof. S. Ma
 State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences
 345 Lingling Lu, Shanghai 200032 (P.R. China)



Schema 3. Cu-katalysierte X-H-Insertionen.

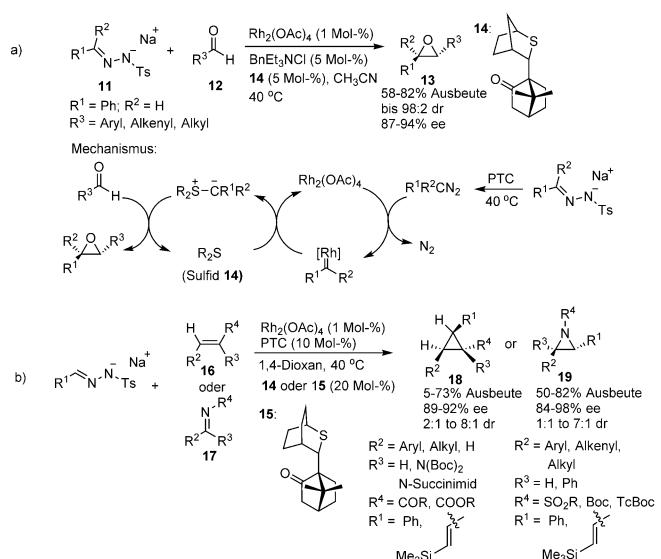
2.1.2. X-H-Insertionen

Carbeninsertionen in die N-H-Bindung von Imidazolen und Benzimidazolen **5**^[19] und gewöhnlichen Aminen **7**^[20] sowie in die P-H-Bindung im Phosphinoxid **9**^[21] gelangen mit verschiedenen Kupferkatalysatoren (Schema 3).

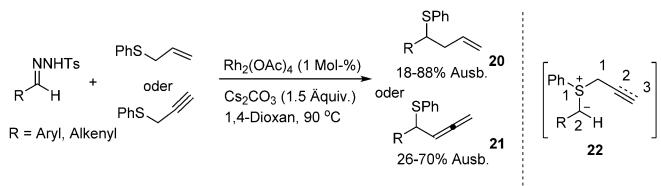
2.1.3. Reaktionen mit Nukleophilen

Aggarwal et al. beschrieben 2001 das erste Beispiel für den Abfang solcher Rh-Carbene mit Tetrahydrothiophen unter Bildung von Schwefelyliden, die mit aromatischen Aldehyden zu Epoxiden reagierten. Die enantioselektive Reaktion gelang mithilfe des chiralen Sulfids **14**, und es wurden optisch aktive Epoxide **13** in hohen Ausbeuten und mit hohen Stereoselektivitäten gebildet (Schema 4a).^[22] Aggarwal et al. realisierten außerdem mit hervorragenden Enantiomerenüberschüssen die durch die chiralen Sulfide **14** oder **15** katalysierte asymmetrische Aziridierung der Imine **17** und die Cyclopropanierung elektronenarmer Alkene **16**, wenngleich mit nur mäßigen Ausbeuten und Diastereoselektivitäten (Schema 4b). Das chirale Sulfid **15** erwirkte in Cyclopropanierungen höhere Ausbeuten als das Sulfid **14**.^[23]

Eine solche Reaktion zur Bildung von Yliden kann auch in der Synthese der Homoallylsulfide **20** oder der 2,3-Allynsulfide **21** über die [2,3]-sigmatrope Umlagerung des Ylid-Intermediats **22** eingesetzt werden (Schema 5).^[24] Yu und Barluenga et al. berichteten über die CuI-^[25] bzw. FeCl₃-katalysierte^[26] Synthese von Sulfonen aus *N*-Sulfonylhydrazonen in mäßigen bis guten Ausbeuten, die über den nukleo-



Schema 4. Asymmetrische Epoxidierungen, Cyclopropanierungen und Aziridinierungen.



Schema 5. Rh-katalysierte Reaktionen mit Sulfiden.

philen Angriff des Sauerstoffatoms des Sulfonylanions am sp²-Kohlenstoffatom des Metallcarben-Intermediats erfolgte.

2.1.4. Migratorische Insertionen

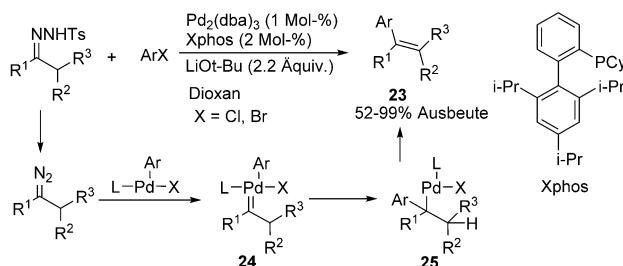
Barluenga beobachtete 2007, dass Arylpalladiumhalogenide Dediazotierungen einer in situ erzeugten Diazoverbindung hervorrufen können, bei der das Pd-Carben-Intermediat **24** gebildet wurde, das dann über eine intramolekulare migratorische Insertion der Carbeneinheit ($R^1CHR^2R^3C=$) in



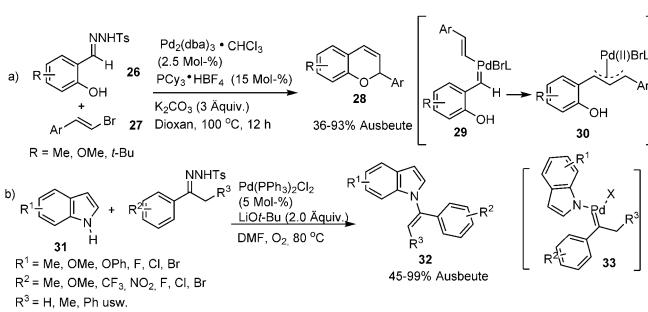
Minqiang Jia wurde 1986 in Henan, China, geboren. Er studierte Chemie an der Zhengzhou University (MS bei Prof. Moping Song) und promovierte 2013 am Shanghai Institute of Organic Chemistry bei Prof. Shuli You. Nach einem Postdoktorat an der Universität Bologna bei Prof. Marco Bandini wurde er 2014 Associate Professor in der Arbeitsgruppe von Professor Shengming Ma an der Fudan University. Sein Hauptforschungsgebiet ist die Metallkatalyse.



Shengming Ma wurde 1965 in Zhejiang, China, geboren. Er promovierte am Shanghai Institute of Organic Chemistry (SIOC) und wurde dort 1991 zum Assistant Professor berufen. Nach Postdoktoraten an der ETH Zürich bei Prof. Venanzi und an der Purdue University bei Prof. Negishi kehrte er 1997 an das SIOC zurück und übte dort von 2003 bis 2007 eine Professur aus. Nach einer weiteren Professur an der East China Normal University wechselte er 2014 an die Fudan University. Er wurde mit dem Mr. & Mrs. Sun Chan Memorial Award, dem OMCOS Springer Award sowie dem National Award for Research in Natural Science in China ausgezeichnet.



Schema 6. Pd-katalysierte Reaktionen mit Arylhalogeniden.

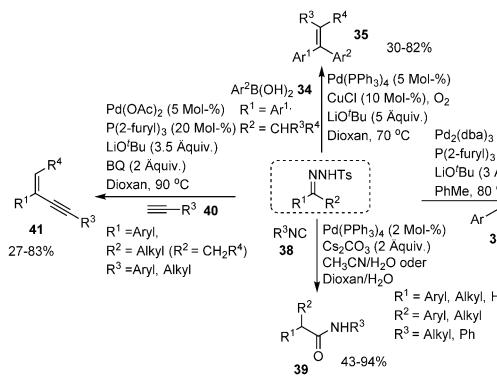


Schema 7. Pd-katalysierte migratorische Insertionen.

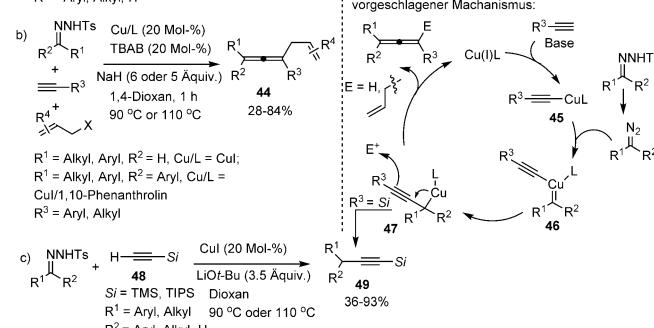
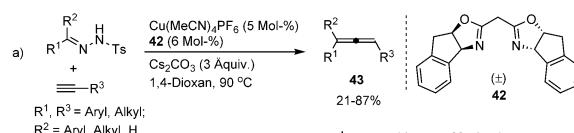
die Ar-Pd-Einfachbindung zu **25** reagierte. Eine abschließende β -H-Eliminierung lieferte das Olefin **23** (Schema 6).^[27]

Mit β -Bromstyrolen **27** erzeugte eine solche migratorische Insertion ein Allylpalladium-Intermediat **30**, der eine intramolekulare nukleophile Substitution zu den $2H$ -Chromenen **28** folgte (Schema 7a).^[28] Solche Reaktionen wurden auch mit den Arylmetallspezies erhalten, die durch eine C-H-Funktionalisierung mit CuI ^[29,30] und $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ ^[31] als Katalysator erhalten wurden. Außerdem wurde eine Insertion in die Pd-N-Bindung des Palladiumcarben-Intermediats **33** vermerkt, die mit hoher Stereoselektivität *N*-vinylische Indole **32** ergab (Schema 7b).^[32]

Verschiedene Kupplungspartner wie Arylboronsäuren **34**,^[33] Benzylhalogenide **36**,^[34] Isocyanide **38**^[35] und terminale Alkine **40**^[36] wurden alle erfolgreich zu den unterschiedlichen Produkten **35**, **37**, **39** und **41** umgesetzt (Schema 8).^[37]



Schema 8. Pd-katalysierte migratorische Insertionen.



Schema 9. Cu-katalysierte Synthese von Allenen aus Hydrazonen.

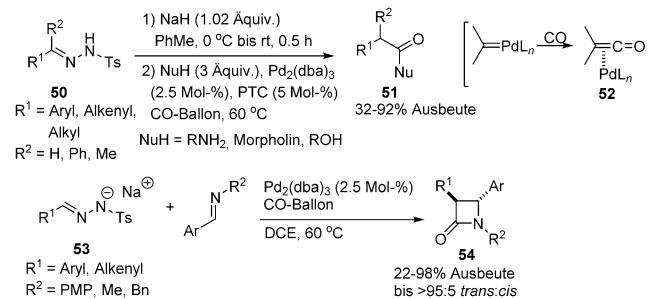
Darüber hinaus gelang mit CuI als Katalysator die Bildung des Alkinylkupfercarben-Intermediats **46** über die Alkinylkupferverbindung **45**.^[38] Eine migratorische Insertion sollte das propargyliche Kupferintermediat **47** bilden, das in der γ -Position glatt mit Protonen oder Allylhalogeniden zu den Allenen **43-44** reagiert (Schema 9a,b).^[39-41] Interessant ist, dass mit Trialkylsilylethinen aufgrund des sterischen Einflusses der Silylgruppe über eine α -Protonierung (anstelle der γ -Protonierung) 1-Alkinylsilane entstanden (Schema 9c).^[42] Außerdem wurde ausgehend von *N*-Tosylhydrazonen, terminalen Alkinen und Arylhalogeniden eine durch Pd^0 und Cu^1 kokatalysierte Bildung von Alkinen beobachtet.^[43]

2.1.5. Reaktionen mit CO

Pd-Carben-Intermediate können auch mit CO zu Keten-intermediaten **52** abgefangen werden, die leicht mit unterschiedlichen Nukleophilen wie Alkoholen, Aminen und Iminen zu Carbonylverbindungen **51** oder β -Lactamen **54** umgesetzt werden können (Schema 10).^[44]

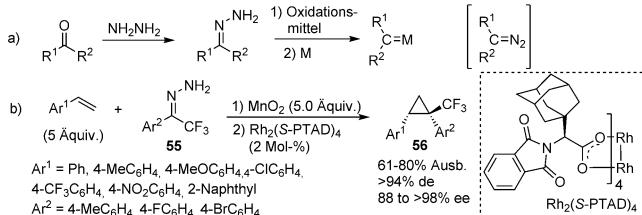
2.1.6. Intramolekulare Dimerisierungen

$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ -katalysierte intramolekulare Dimerisierungen von Carbenen wurden von Wang et al. zur Herstellung polycyclischer Verbindungen mit einem Naphthalinrest aus Bis(*N*-tosylhydrazonen) eingesetzt.^[45]

Schema 10. Pd-katalysierte Carbonylierung von *N*-Tosylhydrazonen.

2.2. Oxidation von Hydrazonen

Neben Tosylhydrazenen können auch die Hydrazone selbst unter oxidativen Bedingungen als Carbenvorstufe dienen, wodurch die Verwendung einer starken Base umgangen wird (Schema 11a).^[46] Doyle et al. wendeten diese Methode für Cyclopropanierungen in niedrigen Ausbeuten

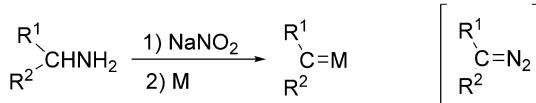


Schema 11. Herstellung von Metallcarbenen aus Hydrazonen sowie deren enantioselektive Cyclopropanierungen.

an.^[47a,b] Davies et al. gelang 2007 unter Verwendung von MnO_2 als Oxidationsmittel die Entwicklung der $Rh_2(S-PTAD)_4$ -katalysierten enantioselektiven Cyclopropanierung von Alkenen zur diastereo- und enantioselektiven Synthese Trifluormethyl-substituierter Cyclopropane **56** (Schema 11b).^[47c] Doyle et al. beobachteten außerdem Carbendimerisierungen bei der Oxidation von Hydrazonen, die mit bemerkenswerten *Z/E*-Selektivitäten abliefen.^[47b] Andere Arten von Reaktionen, wie O-H-Insertionen von Carbonsäuren, wurden ebenfalls beschrieben.^[48a,b]

3. Amine

Eine weitere Alternative für die Metallcarbensynthese sind Diazotierungen von Aminen mit Natriumnitrit unter wässrigen Bedingungen (Schema 12).

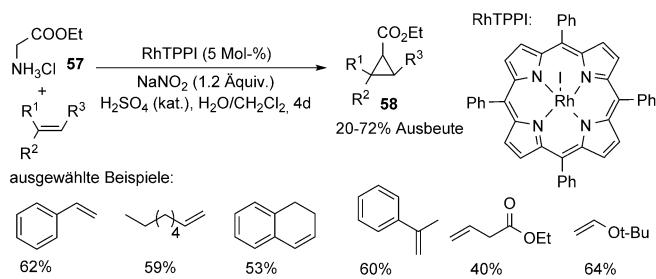


Schema 12. Bildung von Metallcarbenen aus Aminen.

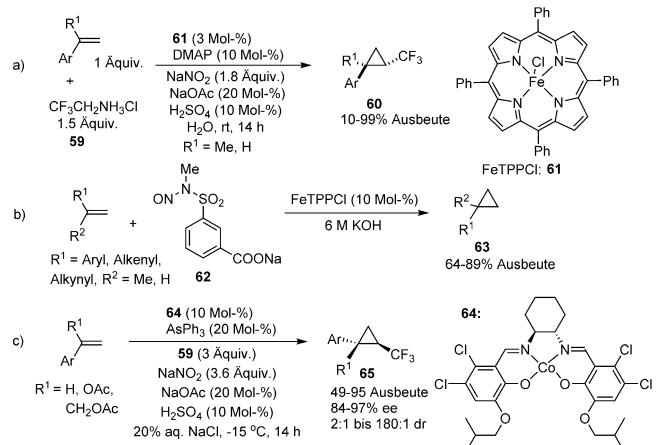
3.1. Cyclopropanierungen und verwandte Reaktionen

Die Cyclopropanierung von Alkenen mit dem Glycinesterhydrochlorid **57** (1 Äquiv.) in Gegenwart von $NaNO_2$ (1.2 Äquiv.) und Schwefelsäure (5 Mol-%) bei Umgebungs-temperatur mit RhTPPI (0.5 Mol-%) als Katalysator lief nur langsam ab (4 Tage) und erfolgte mit einer Diastereoselektivität von 1:1 (Schema 13).^[49,50]

Interessanterweise lieferte die FeTPPCl-katalysierte Cyclopropanierung substituierter Styrole mit Trifluorethylaminhydrochlorid **59** in guten Ausbeuten und hervorragenden Diastereoselektivitäten die Verbindungen **60** (Schema 14a).^[51] Der gleiche Katalysator wurde auch zur Umsetzung von terminalen Alkinen mit CuI als Katalysator



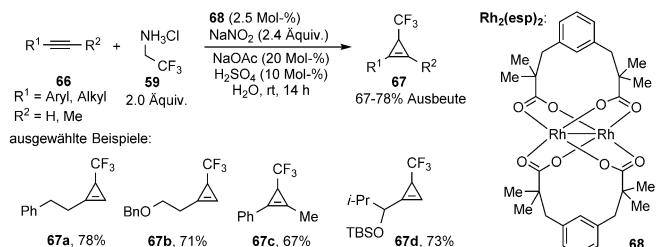
Schema 13. RhTPPI-katalysierte Cyclopropanierungen.



Schema 14. Aminbasierte Cyclopropanierungen mit preiswerten Metallkatalysatoren.

zung von Glycinethylesterhydrochlorid **57** (mit bis zu 79% Ausbeute, 10:1 d.r.)^[52] sowie eines kommerziell erhältlichen Vorstufenmoleküls **62** als sichere und anwenderfreundliche Alternative zu Diazomethan eingesetzt (Schema 14b).^[53] Dieselbe Arbeitsgruppe entwickelte auch die enantioselektive, durch den chiralen Salen-Co-Komplex **64** katalysierte Cyclopropanierung mit dem 2,2,2-Trifluorethylaminsalz **59**, die in guten Ausbeuten und Diastereoselektivitäten mit bis zu 97% ee die CF_3 -haltigen Cyclopropane **65** lieferte (Schema 14c).^[54]

Für die Cyclopropanierung von Alkinen **66**, einschließlich nichtaktivierten aliphatischen Alkinen, monosubstituierten und disubstituierten aliphatischen Alkinen sowie Phenylpropin, wurde $Rh_2(esp)_2$ **68** eingeführt (Schema 15).^[55] Bei der Umsetzung von terminalen Alkinen mit CuI als Katalysator

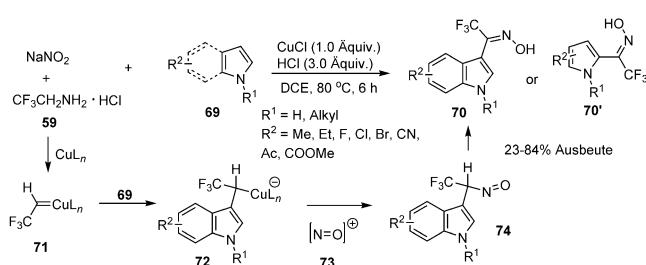


Schema 15. $Rh_2(esp)_2$ -katalysierte Cyclopropanierungen mit 2,2,2-Trifluorethylamin.

wurden indes über die Insertion des Metallcarbens in die sp-C-H-Bindung der terminalen Alkine in 80–97% Ausbeute Alkine als Produkte gebildet.^[56]

3.2. Reaktionen mit Nukleophilen

Die Reaktion von Indolen/Pyrrolen **69** mit **59** in Gegenwart von NaNO₂ verlief über einen nukleophilen Angriff des C3-Atoms des Indols am Kupfercarben-Intermediat **71** unter Bildung von **72**, das mit einer Nitrosoniumspezies **73** zu **74** reagierte. Eine Isomerisierung der N=O-Bindung lieferte die (E)-3-Indolyl/2-Pyrrolyl-substituierten Trifluormethylketoxime **70** und **70'** (Schema 16).^[57]

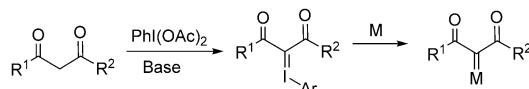


Schema 16. Cu-katalysierte Reaktionen mit Indolen/Pyrrolen.

4. Phenyliodonium- und Sulfoniumylide

4.1. Phenyliodoniumylide

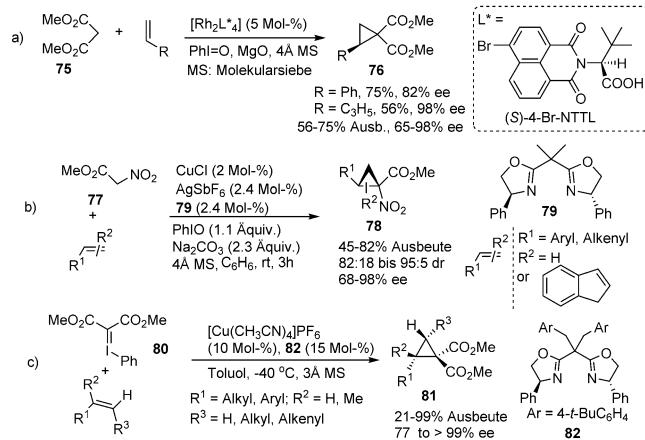
Phenyliodoniumylide,^[58,59] die einfach durch die Reaktion von Verbindungen mit einer aciden Methylengruppe mit PhIO oder PhI(OAc)₂ zugänglich sind,^[60] können ebenfalls mit Metallkomplexen zu Metallcarbenen reagieren (Schema 17) – es wurde allerdings auch ein durch ein elektrophiles Iodionzentrum initierter Mechanismus vorgeschlagen.^[61] Da es bereits detaillierte Abhandlungen zu diesem Thema gibt,^[59] werden wir nur einige der wichtigsten neuen Fortschritte vorstellen.



Schema 17. Bildung von Metallcarbenen aus Phenyliodoniumyliden.

4.1.1. Cyclopropanierungen

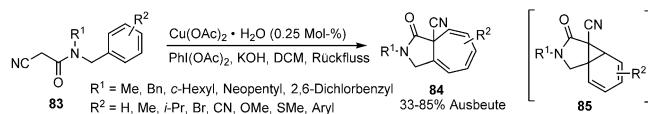
Basierend auf ihren früheren Cyclopropanierungen mit in situ erzeugten Phenyliodoniumyliden^[62a] entwickelten Müller et al. eine enantioselektive Cyclopropanierung von terminalen Alkenen mit dem Malonat **75** und PhIO, bei der mit guten bis hervorragenden Enantionerüberschüssen die Cyclopropane **76** entstanden (Schema 18a).^[62b] Charette et al. erarbeiteten ebenfalls eine solche Cyclopropanierung von mono- oder disubstituierten Alkenen mit Nitroessigsäure-



Schema 18. Enantioselektive Cyclopropanierungen mit Phenyliodoniumyliden.

methylester **77** und PhIO (Schema 18b).^[63] Darüber hinaus gelang Tang et al. die Cyclopropanierung zahlreicher multi-substituierter Olefine mit dem Phenyliodoniumylid **80** in Gegenwart eines chiralen dibenzylsubstituierten Bisoxazolin **82**/Cu^I-Komplexes in hohen Ausbeuten und mit hervorragenden Enantioselektivitäten (Schema 18c).^[64]

Sogar Benzol kann intramolekular unter Bildung des tricyclischen Intermediats **85** cyclopropaniert werden. Eine nachfolgende Ringerweiterung ergab unterschiedlich anellierte Cyclohepta-1,3,5-triene **84** in Ausbeuten von bis zu 85% (Schema 19).^[65]



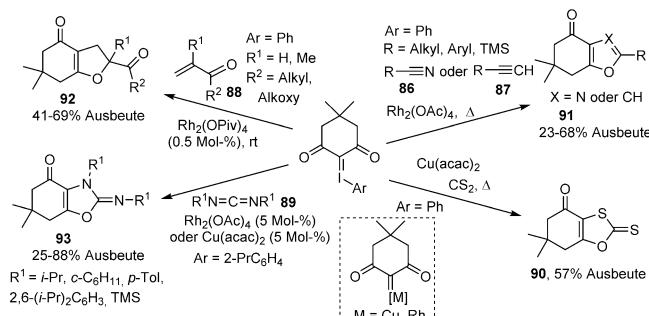
Schema 19. Cu-katalysierte intramolekulare Buchner-Reaktion.

4.1.2. Cycloadditionen

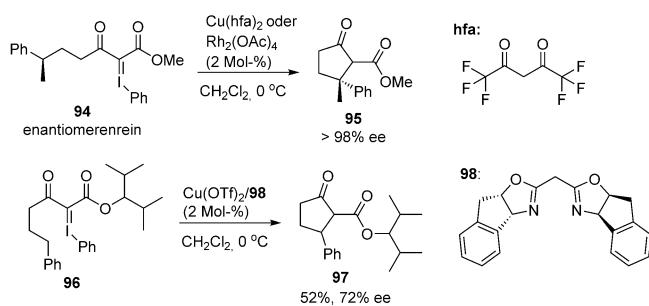
Phenyliodoniumylide kamen auch in einer Reihe von Cycloadditionen zum Einsatz, wie [3+2]-Cycloadditionen mit Kohlenstoffdisulfid,^[66] Nitrilen **86** oder terminalen Alkinen **87**,^[67] Alkenen **88**^[68] und Carbodiimiden **89**,^[69] bei denen die Heterobicyclen **90–93** gebildet wurden (Schema 20).

4.1.3. X-H-Insertionen

Die intramolekulare Insertion enantiomerenreiner Substrate **94** erfolgte unter vollständiger Retention der Konfiguration; die Cu-katalysierte Durchführung solcher enantioselektiven C-H-Insertionen in Gegenwart des chiralen Bisoxazolin-Liganden **98** gelang allerdings lediglich mit mäßigen Enantiomerenüberschüssen (Schema 21).^[70]



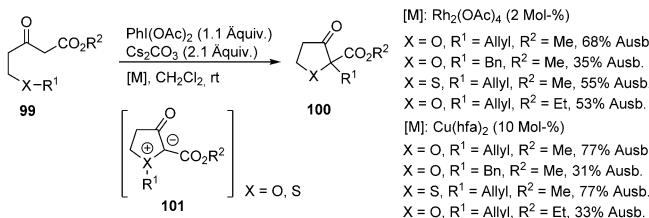
Schema 20. Metallkatalysierte Cycloadditionen mit Phenylodoniumyliden.



Schema 21. Auf Phenylodoniumyliden basierende C-H-Insertionen.

4.1.4. Reaktionen mit Nukleophilen

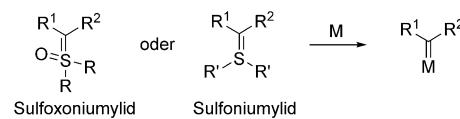
Bei der intramolekularen Rh₂(OAc)₄- oder Cu(hfa)₂-katalysierten (hfa: Hexafluoracetetylacetone) Reaktion der Acylacetate **99** mit etherischem Sauerstoff oder Schwefel als Nukleophil entstanden die Sulfoniumylide **101**, die in einer 1,2-R¹-Übertragung zu den cyclischen Ketonen **100** weiterreagierten (Schema 22).^[71]



Schema 22. Rh- und Cu-katalysierte Herstellung von Yliden und deren Umlagerung.

4.2. Sulfonium- und Sulfoxoniumylide

Gleichermaßen können auch Sulfonium- und Sulfoxoniumylide in metallkatalysierten Reaktionen (Schema 23)^[59a,72] oder unter metallfreien Bedingungen^[73] als Carbenvorstufen dienen. Im Unterschied zu Phenylodoniumyliden, die für eine isolierbare Form zwei elektronenziehende Substituenten am Ylidzentrum benötigen (R¹, R² in Schema 23), reicht im

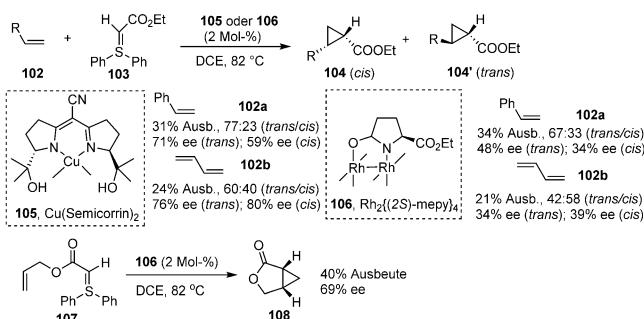


Schema 23. Bildung von Metallcarbenen aus Sulfoxonium- oder Sulfoniumyliden.

Falle von Sulfonium- oder Sulfoxoniumyliden ein (oder sogar kein) Substituent aus.

4.2.1. Cyclopropanierungen

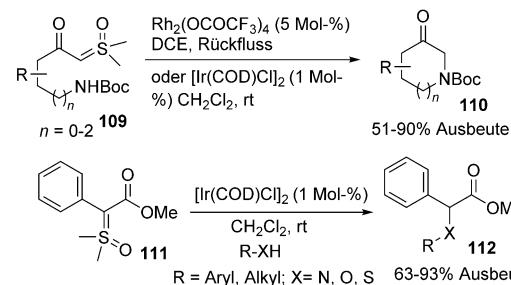
Obwohl bereits 1966 das erste Beispiel für die Erzeugung eines Metallcarbens aus Schwefelyliden mit CuSO₄ als Katalysator beschrieben wurde,^[74] verliefen inter- und intramolekulare Cyclopropanierungen von Schwefelyliden in Gegenwart chiraler Rhodium- oder Kupferkatalysatoren zu **104**^[75,76] und **108** bisher wenig erfolgreich (Schema 24).^[75,76]



Schema 24. Cu- und Rh-katalysierte Cyclopropanierungen.

4.2.2. X-H-Insertionen

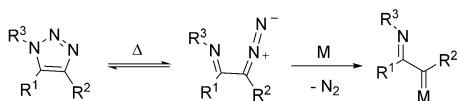
Eine intramolekulare Insertion der Sulfoxoniumylide **109** mit polaren N-H-Bindungen gelang mit [Rh₂(OCOCF₃)₄] oder [Ir(COD)Cl]₂ als Katalysator und ergab die Lactame **110** (Schema 25).^[77,78] Außerdem wurden durch [Ir(COD)Cl]₂ katalysierte intermolekulare Insertionen unter Beteiligung von X-H-Bindungen (NH, OH, SH) und Sulfoxoniumyliden **111** beschrieben (Schema 25).^[78]



Schema 25. Rh- oder Ir-katalysierte X-H-Insertionen von Sulfoxoniumyliden.

5. Triazole

Unterschiedliche 1,2,3-Triazole, die im Gleichgewicht mit ihrem Diazoimin-Tautomer vorliegen und passende Substituenten an den N1-, C4- und C5-Positionen aufweisen, können als stabile Vorstufenmoleküle für α -Imino-substituierte Metallcarbene in metallkatalysierten Reaktionen fungieren (Schema 26).^[79]

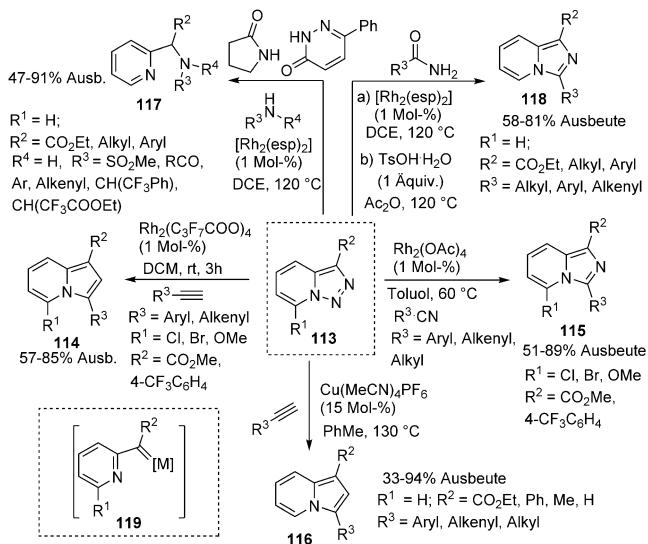


Schema 26. Bildung von Metallcarbenen aus 1,2,3-Triazolen.

5.1. Pyridotriazole und Triazoloindole

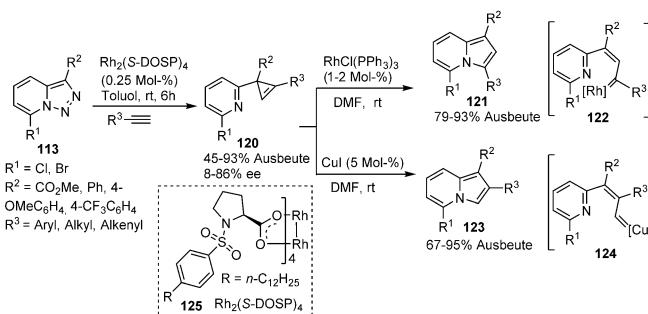
5.1.1. Pyridotriazole

7-Substituierte Pyridotriazole **113** wurden als praktische Vorstufen für Rh-Carbene **119** eingeführt, die bereitwillig Cycloadditionen mit Alkinen und Nitrilen zur Bildung der Indolizine **114** bzw. der Imidazole **115** eingehen.^[80] Vor kurzem wurden Cu-katalysierte Cycloadditionen von Pyridotriazolen und terminalen Alkinen zu den Indolizinen **116** entwickelt, die sich durch aerobe Bedingungen sowie eine höhere Substratbreite auszeichnen und keine aktivierenden Gruppen R¹ erfordern. Aliphatische Alkine sind ebenfalls geeignete Reaktionspartner.^[81] Es wurden N-H-Insertionen von Pyridylcarbenen **119** mit Carbamaten, Amiden, Harnstoffen, Oxazolidin-2-onen und 3(2-H)-Pyridazinonen, aromatischen und aliphatischen Aminen realisiert, die in guten bis hervorragenden Ausbeuten zu den Pyridinylmethylamiden **117** führten. Die Autoren entwickelten außerdem ein Eintopfverfahren für die [Rh₂(esp)₂]-katalysierte N-H-Insertion/Cyclisierung der Pyridotriazole **113** mit primären Amiden zu den Verbindungen **118** (Schema 27).^[82]



Schema 27. Rh- oder Cu-katalysierte Reaktionen der Pyridotriazole **113**.

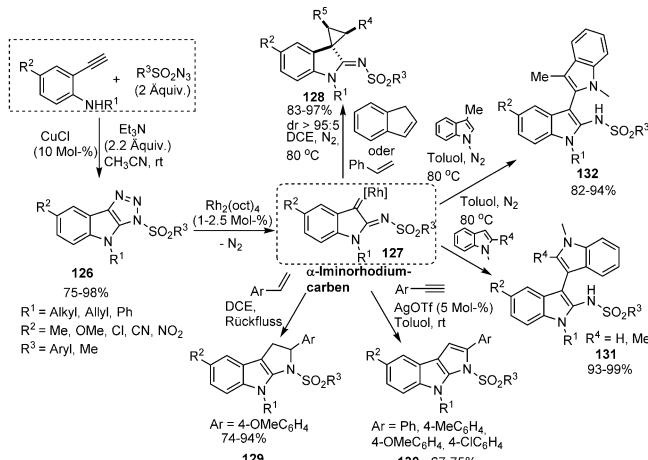
Indes lieferte die Rh₂(S-DOSP)₄-katalysierte Cyclopropenierung der 7-substituierten Pyridotriazole **113** mit terminalen Alkinen die Cyclopropene **120** nur mit niedrigen bis mäßigen Enantioselektivitäten. Interessanterweise kann sich der Cyclopropenring in Gegenwart von RhCl(PPh₃)₃ oder CuI auf unterschiedliche Weise öffnen und zu den 1,3-disubstituierten Indolizinen **121** bzw. den 1,2-disubstituierten *N*-anellierte Pyrrolen **123** umlagern (Schema 28).^[83]



Schema 28. Rh-katalysierte Cyclopropenierungen und anschließende Cyclisierungen.

5.1.2. Triazoloindole

Triazoloindole **126** dienten als Vorstufen für α -Iminorhodiumcarbene **127** mit einem Indolgerüst. Mit diesen wurden diverse Reaktionen verwirklicht, einschließlich Cyclopropanierungen von Alkenen unter Bildung der Verbindungen **128**, Cycloadditionen mit elektronenreichen terminalen Arylalkenen oder Alkinen zu den tricyclischen Produkten **129** oder **130** sowie C-H-Insertionen von 1,2- oder 1,3-disubstituierten Indolen zur Herstellung von **131** oder **132** (Schema 29).^[84]



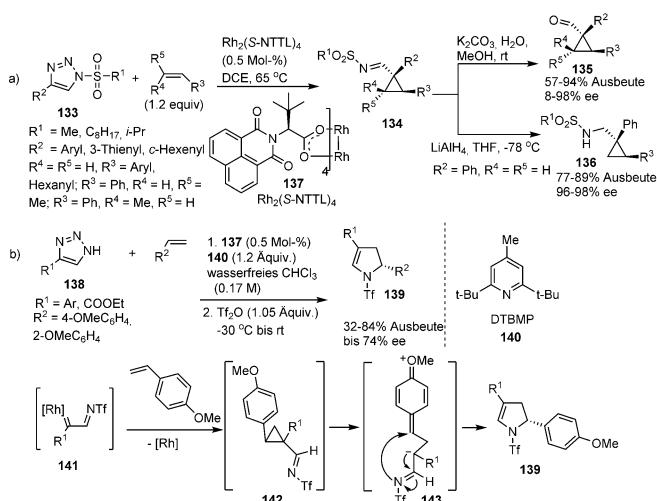
Schema 29. Synthese und Reaktionen der Triazoloindole **126**.

5.2. Einfache Triazole

Einfache 1,2,3-Triazole sind leicht aus Alkinen und Aziden zugänglich^[85] und erwiesen sich in Gegenwart von Metallen (Rh, Ni) als geeignete Vorstufen für Metallcarbene.

5.2.1. Cyclopropanierungen und ähnliche Reaktionen

Die Gruppe von Fokin entwickelte 2009 eine enantioselektive Cyclopropanierung von Olefinen mit einfachen 1,2,3-Triazolen **133**, bei der Cyclopropane **134** mit Sulfonyliminogruppen entstanden (Schema 30a).^[86] Die Rh^{II}-katalysierte asymmetrische formale [3+2]-Cycloaddition von NH-1,2,3-



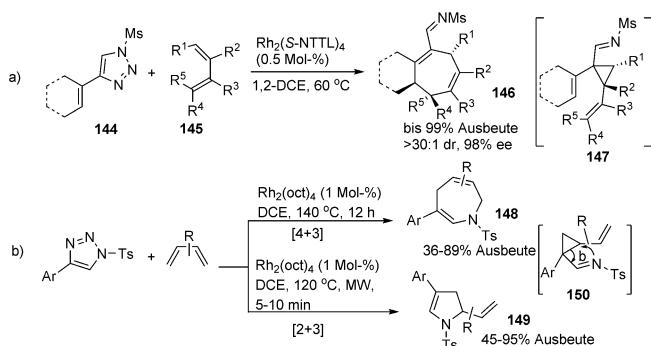
Schema 30. Rh-katalysierte Cyclopropanierungen und ähnliche Reaktionen.

Triazolen **138** an 2-Methoxy- oder 4-Methoxy-substituierte Styrole lieferte in mäßigen bis guten Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen 2,3-Dihydropyrrole **139** (Schema 30b). Die Öffnung des Cyclopropanrings im Intermediat **142** wurde in diesem Fall durch die OMe-Gruppe ausgelöst.^[87]

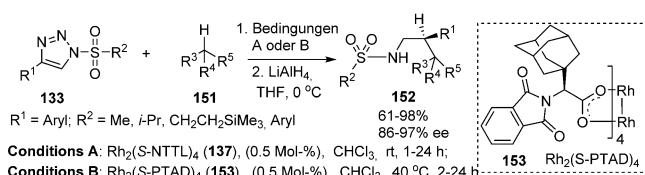
Cyclopropanierungen der niedriger substituierten C=C-Bindung in konjugierten 1,3-Dienen **145** mit alkenylsubstituierten 1-Sulfonyl-1,2,3-triazolen **144** konnten mit einer Cope-Umlagerung kombiniert werden, wodurch die Produkte **146** in akzeptablen Ausbeuten und mit hervorragender Kontrolle der Diastereo- und Enantioselektivität gebildet wurden (Schema 31 a).^[88] Mit arylsubstituierten Triazolen sollten die Cyclopropanierungsprodukte **150** in einer Aza-Cope-Umlagerung zu den Produkten **148** einer formalen [4+3]-Cycloaddition reagieren (Reaktionsweg a) oder, unter anderen Reaktionsbedingungen, über eine Cyclopropylimin-Umlagerung die Produkte **149** einer [3+2]-Cycloaddition bilden (der Stickstoff des Imins greift am Cyclopropan an, Reaktionsweg b) (Schema 31 b).^[89]

5.2.2. X-H-Insertionen

Die enantioselektive Insertion von *in situ* erzeugten iminosubstituierten Rh-Carbenen in nichtaktivierte Alkane, den



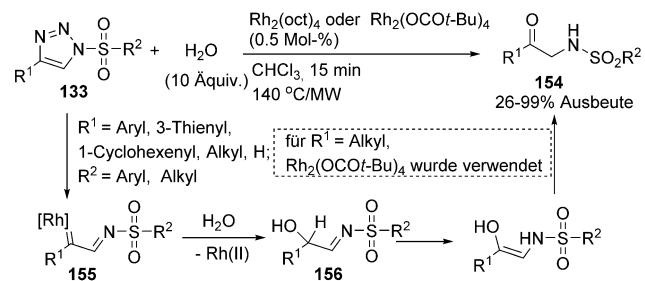
Schema 31. Formale [4+3]- und [3+2]-Cycloadditionen der Triazole
144



Schema 32. Rh-katalysierte C-H-Insertionen mit den Triazolen 133.

C-H-Verbindungen **151**, ergab nach der Aufarbeitung mit LiAlH_4 eine Reihe an optisch hochaktiven Sulfonamiden **152** (Schema 32).^[90]

Derartige Insertionen führen bei der Umsetzung mit Wasser über eine O-H-Insertion mit anschließender Tautomerisierung zu den α -Aminoketonen **154** (Schema 33).^[91]

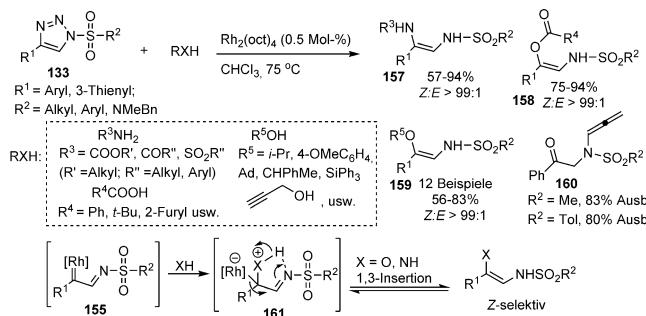


Schema 33. Rh-katalysierte O-H-Insertionen.

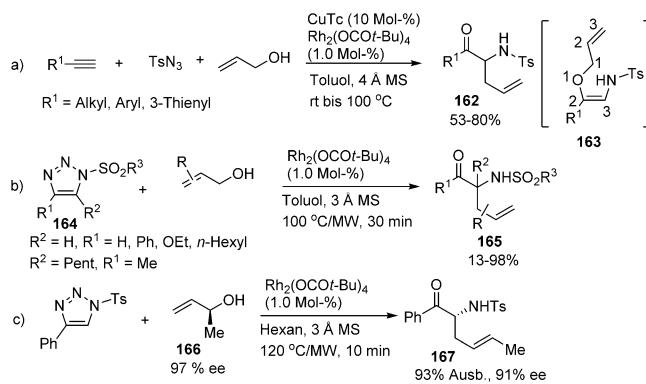
Primäre Amide, sterisch anspruchsvolle Carbonsäuren, aromatische Carbonsäuren und sterisch anspruchsvolle Alkohole erwiesen sich ebenfalls als geeignet und ergaben mit sehr hoher Stereoselektivität die Produkte **157–159** einer X-H-Insertion. Mit Propargylalkoholen fand zunächst eine O-H-Insertion statt, der eine 3,3-Umlagerung folgte, die in 72–87 % Ausbeute die Allene **160** ergab (Schema 34).^[92]

Gleichermaßen führten solche Reaktionen mit Allylalkoholen und Cu^I- oder Rh^{II}-Katalysatoren mit akzeptablem Chiralitätstransfer zu den Amiden **162**, **165** und **167** (Schema 35).^[93]

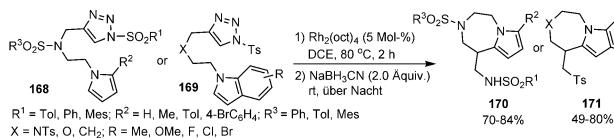
Bei intramolekularen Insertionen unter Beteiligung von C-H-Bindungen von Pyrrolen oder Indolen entstanden auf



Schema 34. Rh-katalysierte X-H-Insertionen mit Triazolen.



Schema 35. Rh-katalysierte O-H-Insertionen und Umlagerung von Allylalkoholen.

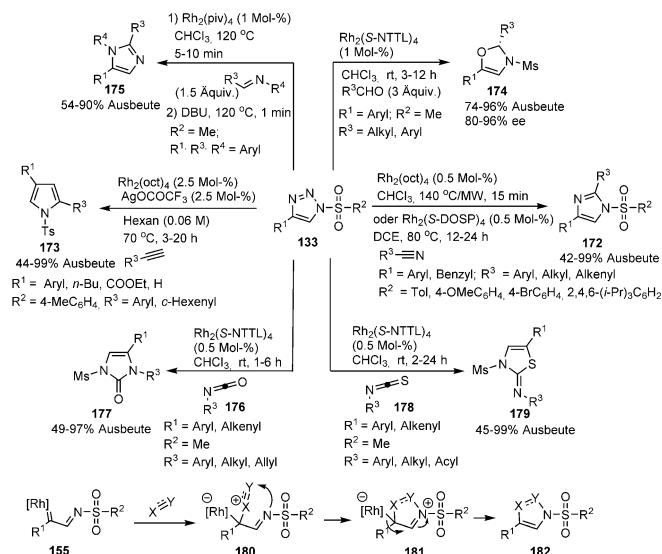


Schema 36. Rh-katalysierte intramolekulare C-H-Insertionen von Pyrrolen und Indolen.

effiziente Weise die polycyclischen Azepinderivate **170** und **171** (Schema 36).^[94]

5.2.3. Reaktionen mit Nukleophilen

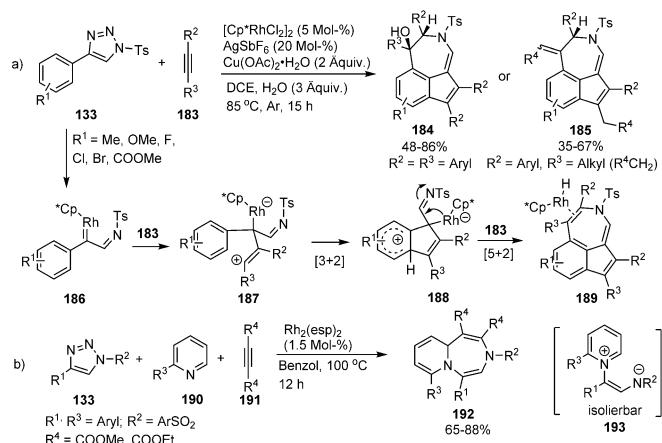
Die iminosubstituierten Rh-Carbene **155** konnten außerdem mit verschiedenen ungesättigten Verbindungen umgesetzt werden, beispielsweise mit Nitrilen zu Imidazolen **172**, mit terminalen Alkinen zu Pyrrolen **173**,^[96,97] mit Aldehyden oder Aldimininen unter Eliminierung eines Moleküls Sulfinsäure unter basischen Bedingungen zu Oxazolinen **174** bzw. Imidazolen **175**^[98] sowie mit Isocyanaten **176** und Isothiocyanaten **178** zu Imidazolonen **177** bzw. Thiazolen **179** (Schema 37).^[99] Mechanistisch ausgedrückt wurde das erzeugte Rhodiumcarben **155** nukleophil von der ungesättigten Verbindung angegriffen, wodurch die zwitterionische Spezies **180** entstand. Eine nachfolgende *N*-initiierte Cyclisierung ergab das zwitterionische Intermediat **181**, das über eine



Schema 37. Rh-katalysierte Cycloadditionen von Triazolen an ungesättigte Verbindungen.

Eliminierung des Rh-Katalysators zu den Produkten **182** reagierte.

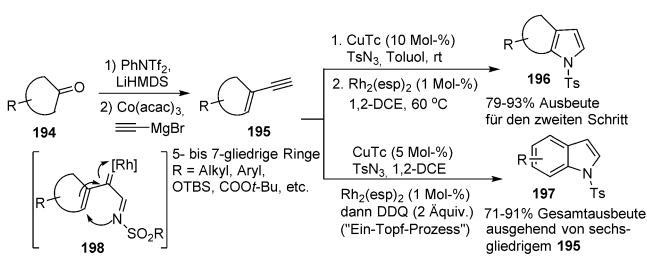
Eine Rh^{III}-katalysierte [3+2]/[5+2]-Cycloaddition der Aryltriazole **133** an interne Alkine **183** hatte die Bildung der Indeno[1,7-cd]azepin-1-ole **184** oder der 1-Methylenindeno[1,7-cd]azepine **185** in akzeptablen Ausbeuten zur Folge. Ein nukleophiler Angriff des Rhodiumcarben-Intermediats **186** durch die Alkine **183** gefolgt von einer Cyclisierung entsprechend einer Friedel-Crafts-Reaktion sollte infolge einer [3+2]-Addition die bicyclischen Intermediate **188** ergeben. Eine zweite [5+2]-Cycloaddition mit einem Alkin sollte zu dem Cp*(H)Rh-koordinierten tricyclischen Intermediat **189** führen. Schließlich wurde durch die Reaktion von Wasser mit der koordinierten C=C-Bindung das Produkt **184** zur Verfügung gestellt; eine hochregioselektive Hydrometallierung gefolgt von einer β -H-Eliminierung sollte zu **185** führen (Schema 38a).^[100] In Gegenwart substituierter Pyridine und aktivierter Alkine **191** konnten die 1,4-Diazepinprodukte **192** isoliert werden (Schema 38b).



Schema 38. Rhodium-katalysierte [3+2]- und [5+2]-Cycloadditionen.

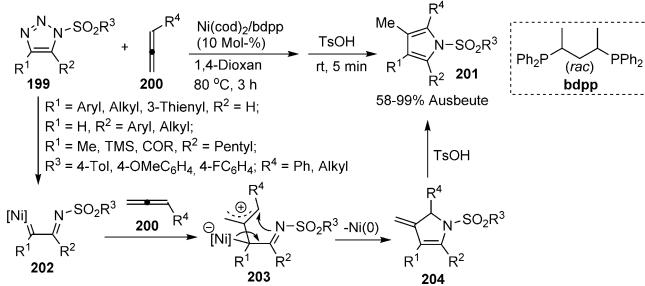
einer [5+2]-Cycloaddition in guten Ausbeuten über isolierbare 1,5-Dipole **193** erhalten werden (Schema 38b).^[101]

Eine effiziente Synthese von 2,3-disubstituierten Pyrrolen **196** oder Indolen **197** gelang ausgehend von den Eninen **195** über eine Rhodium-katalysierte intramolekulare Cyclisierung von in situ erzeugten 4-Alkenyl-1-sulfonyl-1,2,3-triazothen. Durch die vorhandene zusätzlich C=C-Bindung wurde die Michael-Addition des Imin-Stickstoffs an die konjugierten Metall-Alkenylcarbene **198** herbeigeführt (Schema 39).^[102]



Schema 39. Synthese von Pyrrolen und Indolen aus Eninen **195**.

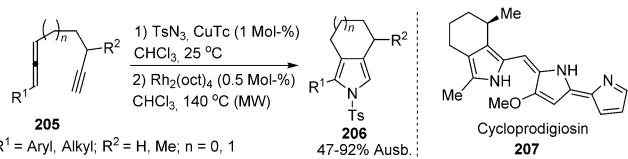
Die Allene **200** erwiesen sich als effiziente Reaktionspartner in der Ni^0 -katalysierten [3+2]-Cycloaddition mit 1-Sulfonyl-1,2,3-triazothenen **199** zur Herstellung der Pyrrole **201** über das zwitterionische Intermediat **203**, das durch einen nukleophilen Angriff an dem Nickelcarben **202** durch das Allen **200** gebildet wurde. Im Anschluss erfolgte eine durch den Imin-Stickstoff ausgelöste allylische Cyclisierung zu den Isopyrrolen **204**, die durch eine Aromatisierung zu den polysubstituierten Pyrrolen **201** weiterreagierten (Schema 40).^[103]



Schema 40. Ni-katalysierte Cycloadditionen von Triazolen an Allene.

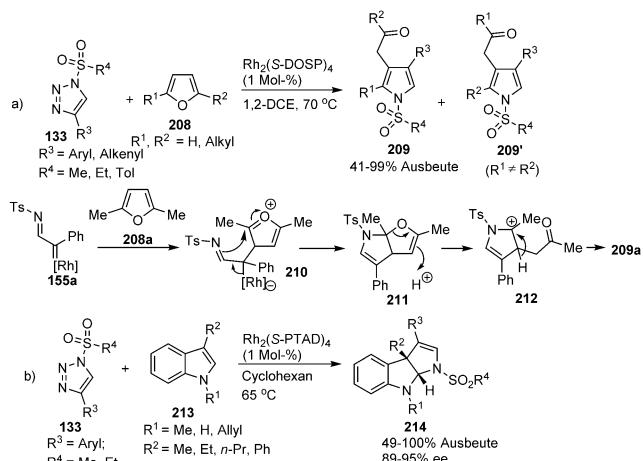
Eine intramolekulare Reaktion von Allenen **205** mit einer terminalen Alkingruppe wurde von Sarpong et al. für die leistungsfähige Synthese 2-substituierter 3,4-anellierter Pyrrole **206** im Eintopfverfahren entwickelt und für die effiziente Synthese des Naturstoffs Cycloprodigiosin **207** eingesetzt (Schema 41).^[104]

Diese iminosubstituierten Rhodiumcarbene können sogar mit 2,5-disubstituierten Furanen **208** reagieren, was die Herstellung der substituierten Pyrrole **209** (und **209'**) erlaubt. Hierbei wurde das erzeugte Metallcarben **155a** vom C-3-



Schema 41. Cu/Rh-katalysierte Synthese bicyclischer Pyrrole.

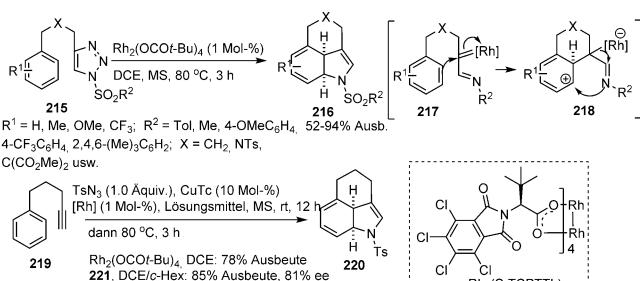
Kohlenstoffatom des Furans angegriffen, wodurch das Zwitterion **210** entstand, und es folgte ein Ringschluss zum Halbaminprodukt **211** einer formalen [3+2]-Cycloaddition. Die Ringöffnung von **211** unter milden sauren Bedingungen und Rearomatisierung lieferten die Pyrrole **209a** mit einer Aldehyd- oder Ketonfunktion. Im Falle von unsymmetrisch 2,5-disubstituierten Furanen **208** wurde eine niedrige Selektivität vermerkt (Schema 42a).^[105] Durch eine hocheffiziente enantioselektive Reaktion von Indolen gelang der Aufbau tricyclischer Pyrroloindoline **214** in mäßigen bis guten Ausbeuten unter hervorragender Kontrolle der Enantioselektivität (Schema 42 b).^[106]



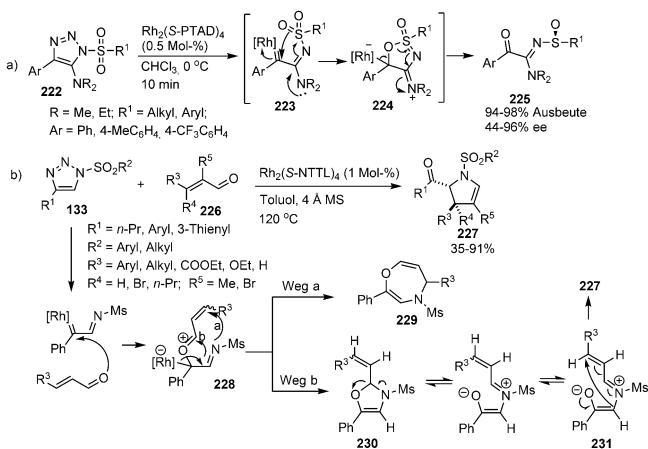
Schema 42. Synthese von Pyrrolen und Pyrroloindolinen.

Es wurde sogar eine intramolekulare dearomatisierende [3+2]-Cycloaddition von arylsubstituierten Triazolen **215** beschrieben, die unter Verwendung von $\text{Rh}(\text{OCO}t\text{Bu})_4$ 3,4-anellierte Dihydroindole **216** ergab. Bei der Reaktion mit $\text{Rh}_2(\text{S-TCPTT})_4$ **221** wurde mit 81% ee die Verbindung **220** gebildet (Schema 43).^[107]

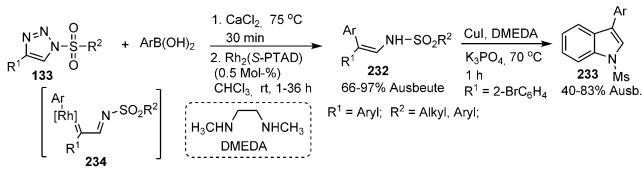
Die Gruppe von Fokin beobachtete, dass das Sauerstoffatom der im Allgemeinen als inert angesehenen *N*-Sulfonamidgruppe ebenfalls als Nukleophil reagieren und enantioselektiv das in situ erzeugte Rhodiumcarben **223** angreifen kann, um optisch aktive Sulfinylamidine **225** zu bilden (Schema 44a).^[108] Murakami et al. erkannten 2013, dass auch der Sauerstoff in der Carbonylgruppe von α,β -ungesättigten Enalen **226** als Nukleophil wirken kann, um die zwitterionischen Intermediate **228** zu generieren. Aufgrund der vorhandenen C=C-Bindung sind zwei mögliche Reaktionswege realisierbar: Ein Angriff an der β -Position lieferte das Ne-



Schema 43. Cycloadditionen von Rhodiumcarbenen mit Benzolringen.



Schema 44. Reaktionen von Rhodiumcarbenen mit Sauerstoff-Nukleophilen.



Schema 45. Rh-katalysierte migratorische Insertionen von Triazolen mit Boronsäuren.

benprodukt 4,5-Dihydro-1,4-oxazepin **229** (Reaktionsweg a); der Angriff an dem Carbonylkohlenstoff erzeugte das 4-Oxazolinintermediat **230** (Reaktionsweg b). Die C-O-Bindung der *N*,*O*-Aminofunktion in **230** wurde dann selektiv gebrochen und führte zu dem stabileren (*E*)-Isomeren des Enolat-Iminium-Intermediats **231**. Eine nachfolgende konjugierte Addition des Enolat-Kohlenstoffatoms führte zu den 2,3-Dihydropyrrolen **227** (Schema 44b).^[109] Eine Cu- oder Rh-katalysierte Reaktion mit Allylsulfiden als Nukleophile ermöglichte über eine [2,3]-sigmatrope Umlagerung die Herstellung von Homoallylsulfiden.^[110]

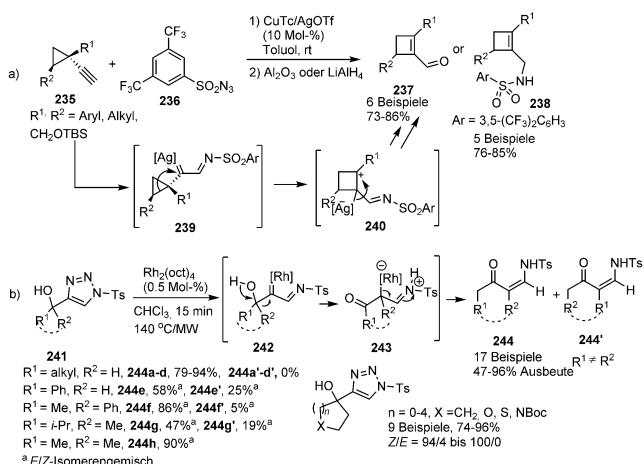
5.2.4. Migratorische Insertionen

Stereoselektive Arylierungen von in situ erzeugten iminosubstituierten Rh^{II}-Carbenen **234** mit Arylboronsäuren

lieferten mit hoher *cis*-Selektivität bezogen auf die gekupelte Ar-Gruppe (5:1 bis >10:1) 2,2-Diarylenamine **232** (Schema 45).^[111]

5.2.5. 1,2-Migrationen

Das Intermediat **239**, das ein Metallcarben in Nachbarschaft zu einem hochgespannten Cyclopropanring aufweist, kann unter Ringerweiterung zu **240** weiterreagieren, aus dem mit hervorragender Regioselektivität (>20:1) die multisubstituierten Cyclobutene **237** oder **238** entstehen (Schema 46a).

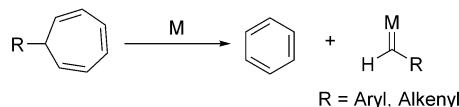


Schema 46. Katalysierte 1,2-Migrationen.

ma 46a).^[112] Wurde der dreigliedrige Ring durch eine Alkoholfunktion ersetzt, lieferte eine solche Reaktion über eine Sequenz aus 1,2-Migration und Ringexpansion (Pinakol-Umlagerung) in guten bis hervorragenden Ausbeuten (47–96%) die β -Aminoenone **244** und/oder **244'**. Die Migrationsneigung hängt vom Substituenten ab und folgt der Reihenfolge H > Phenyl > primäres Alkyl > sekundäres Alkyl (Schema 46b).^[113]

6. 1,3,5-Cycloheptatriene

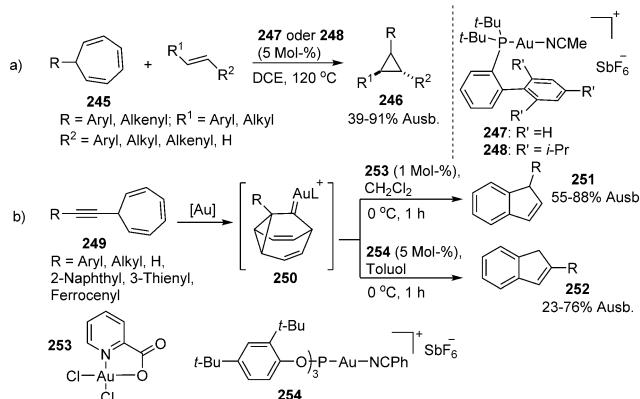
Bei der Retro-Buchner-Reaktion von 7-substituierten 1,3,5-Cycloheptatrienen können unter Freisetzung eines Moleküls Benzol Metallcarbene gebildet werden (Schema 47).



Schema 47. Bildung von Metallcarbenen aus Cycloheptatrienen.

6.1. Cyclopropanierungen und ähnliche Reaktionen

Echavarren et al. berichteten 2011, dass aus den Cycloheptatrienen **245** erzeugte Au^I-Carbene von monosubstituierten oder disubstituierten Alkenen zu den Cyclopropanen **246** abgefangen werden können (Schema 48a).^[114] Unter Gold(I)- oder Gold(III)-katalysierten Bedingungen verhiel-



Schema 48. Au-katalysierte Cyclopropanierungen und Cycloisomerisierungen.

ten sich 7-Alkinyl-1,3,5-cycloheptatriene **249** anders und bildeten die flüssigen Barbaralyl-substituierten Goldcarbenkationen **250**. Mit verschiedenen Katalysatoren cycloisomerisierten diese auf zwei Arten und bildeten die unterschiedlichen Indenprodukte **251** bzw. **252** (Schema 48b).^[115]

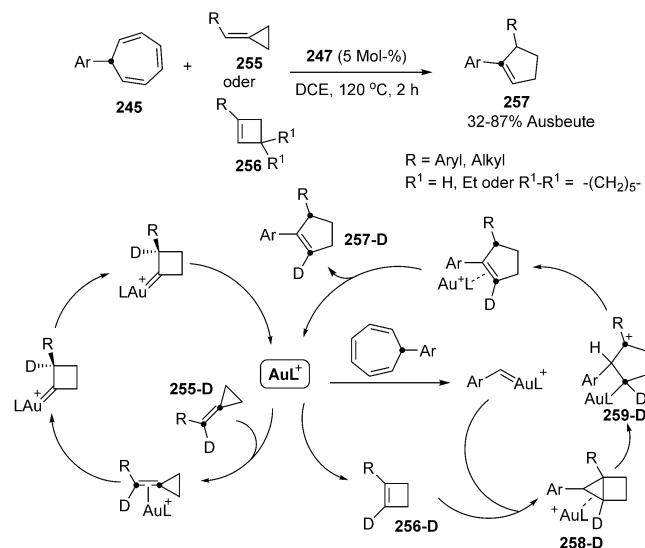
Mit Methylencyclopropanen **255** oder Cyclobutenen **256** wurden [4+1]-Cycloadditionen zu den Cyclopentenen **257** beobachtet. Hierbei wurden zunächst aus den Methylencyclopropanen **255-D** die Cyclobutene **256-D** gebildet. Einer anschließenden Cyclopropanierung zu den bicyclischen Intermediaten **258-D** folgte eine selektive Erweiterung des dreigliedrigen Rings unter Bildung eines Cyclopentyl-substituierten Goldintermediats **259-D** mit einem carbokationischen Zentrum in Position 3. Eine konzertierte 1,2-H-Vertauschung/Gold(I)-Eliminierung lieferte das Endprodukt **257-D** (Schema 49).^[116]

6.2. Reaktionen mit nukleophilen Olefinen oder Arenen

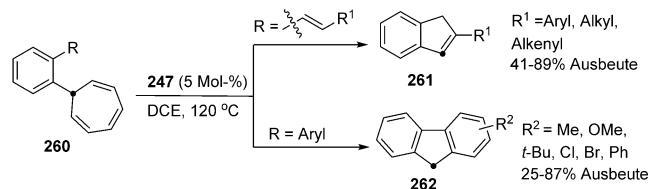
Bei der intramolekularen Reaktion von *ortho*-Alkenyl- oder *ortho*-Aryl-substituierten 7-Aryl-1,3,5-cycloheptatrienen **260** entstanden die Indene **261** und die Fluorene **262** (Schema 50).^[117]

7. Cyclopropene

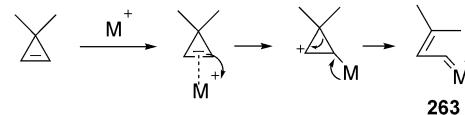
Cyclopropene können aufgrund der intrinsischen Ringspannung unter relativ milden Bedingungen Metallcarben-Intermediate **263** bilden (Schema 51). Die Doppelbindung in **263** kann einfach zu einer Aldehydfunktion oxidiert werden, und infolgedessen können Cyclopropene als Surrogate für α -



Schema 49. Au-katalysierte [4+1]-Cycloadditionen.



Schema 50. Au-katalysierte Reaktion der *ortho*-substituierten Substrate 260.



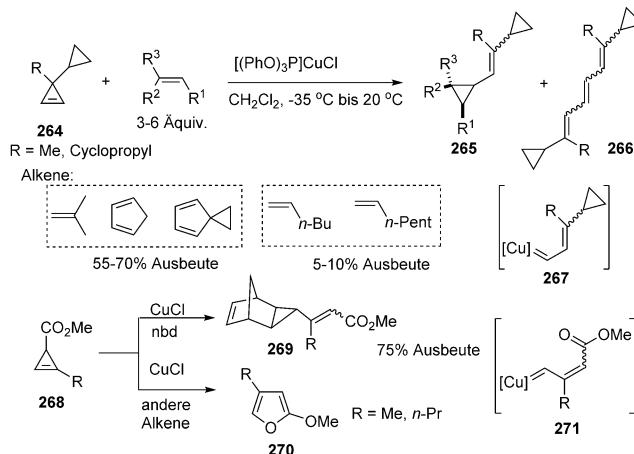
Schema 51. Bildung von Metallcarbenen **263** aus Cyclopropenen.

Diazoaldehyde/ α -Diazoketone in Betracht gezogen werden.^[118]

7.1. Cyclopropanierungen

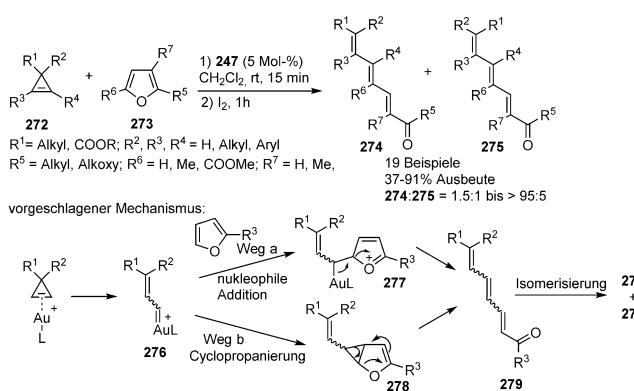
Binger und McMeeking berichteten 1974 über die erste intermolekulare Cyclopropanierung von Olefinen sehr niedriger Elektronendichte mit Nickelcarbenspezies, die durch die Ringöffnung von 3,3-Dimethylcyclopropen hergestellt wurden.^[119] Die intermolekulare Cyclopropanierung nicht-aktivierter interner Olefine mit Cyclopropenen **264** in Gegenwart eines Cu^I-Katalysators wurde 1982 von Nefedov et al. beschrieben.^[120] Im Fall von Methoxycarbonyl-substituierten Cyclopropenen **268** wurde das vorgeschlagene Vinylcarben-Intermediate **271** mit Norbornadien (nbd) abgefangen, wodurch die Monocyclopropanierungsprodukte **269** entstanden. Im Gegensatz dazu fand an im Vergleich zu Norbornadien weniger reaktiven Alkenen keine solche Re-

aktion statt, vielmehr wurden über einen nukleophilen Angriff des Esters und Isomerisierung die Furane **270** gebildet (Schema 52).^[121]



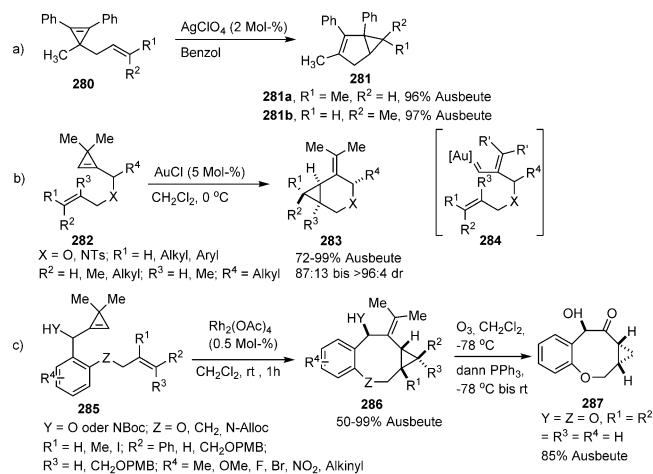
Schema 52. Cu-katalysierte Cyclopropanierungen und Cycloisomerisierungen.

Toste et al. schlugen 2009 ein Au-Carben-Intermediate für die Au^I-katalysierte Ringöffnung/Cyclopropanierung von Cyclopropenen mit *cis*-1,2-Diphenylethen vor,^[122] es ist allerdings auch ein Carbenoid-Intermediate denkbar (siehe auch Abschnitt 12). Dies wurde außerdem von Lee et al. anhand der intermolekularen Reaktion der Cyclopropene **272** mit Furanen **273** gezeigt, bei der bei Umgebungstemperatur mit 0.01 Mol-% des Katalysators **247** die konjugierten Trienylcarbonylverbindungen **274** und **275** entstehen. In diesem Beispiel kann sowohl ein Mechanismus entsprechend einer Friedel-Crafts-Reaktion (über **277**) als auch eine Cyclopropanierung mit Furanen (über **278**) ablaufen (Schema 53).^[123]



Schema 53. Au-katalysierte Reaktionen von Cyclopropenen mit Furanen.

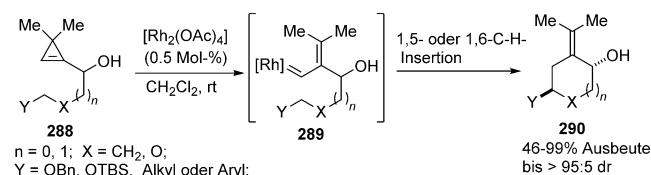
Es wurden sogar intramolekulare Cyclopropanierungen von Alkenen vermerkt, bei der auf effiziente Weise die gespannten bicyclischen Produkte **281**, **283** und **286** gebildet wurden (Schema 54).^[124-126]



Schema 54. Auf Cyclopropenen basierende intramolekulare Cyclopropanierungen.

7.2. X-H-Insertionen

Eine intramolekulare sp³-C-H-Insertion der Cyclopropane **288** verlief über das Carben-Intermediate **289** zu den cyclischen Produkten **290** (Schema 55).^[127]



Schema 55. Rh-katalysierte intramolekulare Insertionen in C-H-Bindungen.

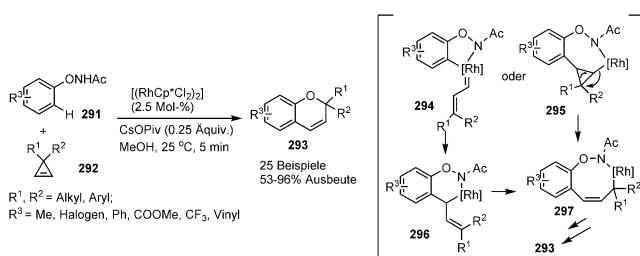
7.3. Reaktionen mit Nukleophilen

Rhodiumcarben-Intermediate können auch mit Allylsulfiden oder Propargylsulfiden abgefangen werden, wodurch in guten bis hervorragenden Ausbeuten 1,5-Dienyl- oder 1,2,5-Trienylsulfide entstehen. Mit enttäuschenden Ergebnissen wurde zudem eine enantioselektive Version dieser Reaktion versucht.^[128] Unter Verwendung von Alkoholen als Nukleophile erfolgte in mäßigen bis guten Ausbeuten eine konjugierte Addition zu den entsprechenden terminalen *tert*-Allylthern. Infolge einer Oxidation wurden mit niedriger Stereoselektivität die entsprechenden 2-Enale gebildet.^[129] Außerdem wurde eine konjugierte Addition mit einem Benzolring beschrieben, trotzdem ist auch ein Mechanismus entsprechend einer Friedel-Crafts-Reaktion denkbar.^[130]

7.4. Migratorische Insertionen

Die Herstellung der 2H-Chromene **293** gelang mit $[(\text{RhCp}^*\text{Cl}_2)_2]$ als Katalysator über eine Cyclisierungs- und Ringöffnungsreaktion ausgehend von den *N*-Phenoxyacet-

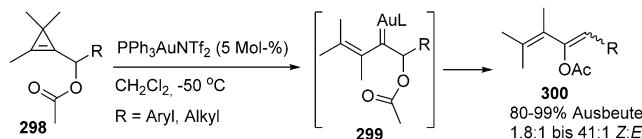
amiden **291** und den Cyclopropenen **292**. Die Reaktion verlief über eine migratorische Insertion der Carbene **294** unter Erzeugung der allylischen Rh-Intermediate **296**, die in einer Allylumlagerung und einer reduktiven Eliminierung zu den Verbindungen **293** reagierten (Schema 56).^[131]



Schema 56. Rh-katalysierte Cyclisierungen basierend auf einer migratorischen Insertion.

7.5. 1,2-Migrationen

(Z)-Acetoxydiene **300** können über eine Gold-katalysierte Umlagerung von Cyclopropenylmethylacetaten **298** durch eine 1,2-Acetoxy-Migration des Carben-Intermediats **299** hergestellt werden (Schema 57).^[132]



Schema 57. Au-katalysierte 1,2-OAc-Migration.

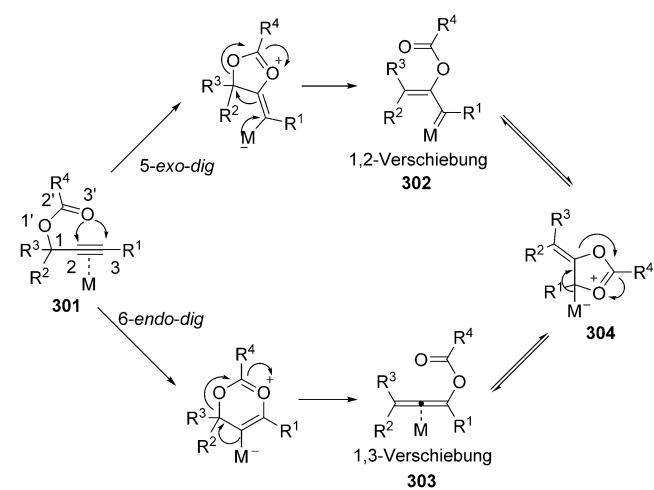
8. Propargylester und Propargylalkohole

8.1. Propargylester

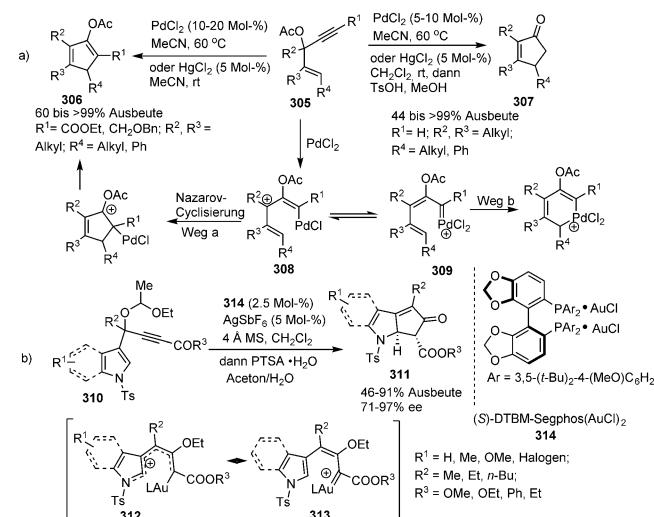
Übergangsmetallkatalysierte Umlagerungen von Propargylestern wurden mit Blick auf die Bildung unterschiedlicher Metallcarbene mit Pd, Pt, Au, Ru, Rh usw.^[133] über zwei mögliche Reaktionswege umfangreich erforscht: Eine 5-exo-dig-Cyclisierung ergab über eine 1,2-Verschiebung das Metallcarben-Intermediate **302**; alternativ kann über eine 6-endo-dig-Cyclisierung eine 1,3-Verschiebung zu dem Allen **303** erfolgen, aus dem über ein cyclisches Intermediat **304** ebenfalls **302** entstehen würde (Schema 58).^[134]

8.1.1. Rautenstrauch-Umlagerung/Pentanellierung

Rautenstrauch beschrieb 1984 erstmals die PdCl_2 -(MeCN)₂-katalysierte Cyclisierung von 1-Ethynyl-2-propenylacetaten zu 2-Cyclopentenonen über ein mögliches Pd-Carben-Intermediate.^[135] Später untersuchten Frontier et al. diese Reaktion sorgfältig an unterschiedlich substituierten Propargylacetaten **305** unter Verwendung von PdCl_2 oder HgCl_2 als Katalysator. Als wahrscheinlichster Reaktionsweg wurde ein Mechanismus entsprechend einer Nazarov-Cycli-



Schema 58. Migration der Acetoxygruppe von Propargylestern.



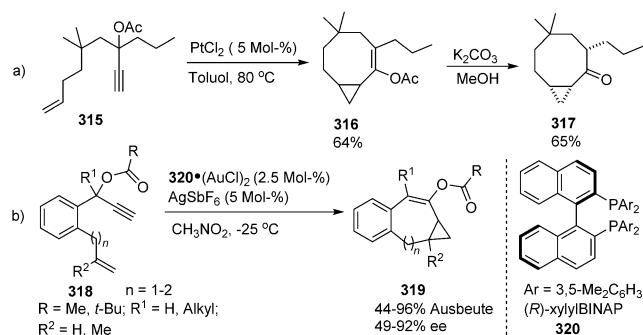
Schema 59. Übergangsmetallkatalysierte Rautenstrauch-Umlagerungen.

sierung (über das Intermediat **308**, Reaktionsweg a) vorgeschlagen. Ein Mechanismus über ein Metallcarben (entsprechend dem Intermediat **309**, Reaktionsweg b) kann allerdings nicht vollständig ausgeschlossen werden (Schema 59 a).^[136] Sarpong et al. beschrieben eine analoge $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ -katalysierte Cyclisierung.^[137] Mit einer Indol- oder Pyrrolfunktion anstelle der C=C-Bindung gelang Toste et al. in Gegenwart von (S)-DTBM-Segphos(AuCl)₂/AgSbF₆ als Katalysator eine hohenantioselektive Rautenstrauch-Umlagerung (Schema 59 b).^[138]

8.1.2. Cyclopropanierungen und ähnliche Reaktionen

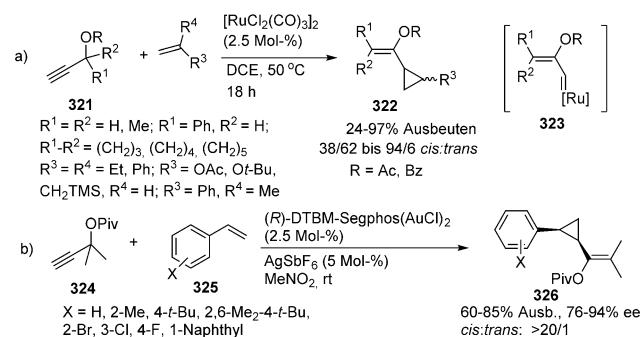
Eine verlängerte Kette zwischen der Propargylesterfunktion und der C=C-Bindung ermöglichte die Durchführung intramolekularer Cyclopropanierungen zu den bicyclischen Produkten **316**.^[139-141] Eine enantioselektive intramolekulare Cyclopropanierung wurde mithilfe des (R)-Xy-

lylBINAP(AuCl)₂/AgSbF₆-Systems verwirklicht, bei der auf effiziente Weise die tricyclischen Produkte **319** entstanden (Schema 60).^[142]



Schema 60. Intramolekulare Cyclopropanierungen.

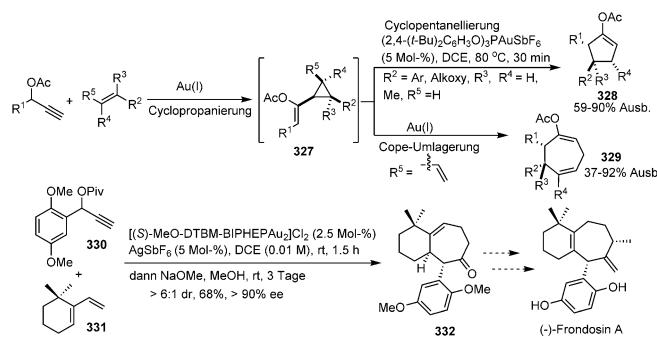
Intermolekulare Cyclopropanierungen wurden mit Ru- oder Au-Katalysatoren realisiert.^[143] Au¹-katalysierte Cyclopropanierungen erfolgten mit Ausnahme von einigen cyclischen Substraten für gewöhnlich mit geringen *cis/trans*-Selektivitäten. Interessanterweise kann der chirale DTBM-Segphos-Au¹-Komplex diese Reaktion katalysieren und so die Produkte **326** mit hohen Stereoselektivitäten zur Verfügung stellen (Schema 61).^[144]



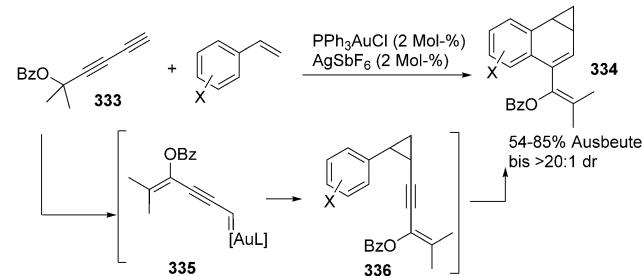
Schema 61. Ru- und Au-katalysierte intermolekulare Cyclopropanierungen.

Die Cyclopropanierungsprodukte **327** können über eine Cyclopentanellierung oder eine Cope-Umlagerung zu den fünf- oder siebengliedrigen Ringen **328** bzw. **329** weiterreagieren. Dieses Prinzip wurde erfolgreich im Rahmen der formalen enantioselektiven Synthese der marinischen Norsesquiterpenoide Frondosin A und B angewendet (Schema 62).^[145]

Interessanterweise hatte die Reaktion des 2-Methyl-3-*h*-hexadiin-2-ylbenzoats **333** mit der zusätzlichen terminalen C≡C-Dreifachbindung nach einer 1,2-Migration der OBz-Gruppe die Bildung des Eninyl-substituierten Goldcarbens **335** zur Folge, das mit Styrolen zu den Cyclopropanierungsprodukten **336** weiterreagierte. Durch eine anschließende effiziente metallvermittelte *endo*-Cyclisierung wurden die tricyclischen Endprodukte **334** erzeugt (Schema 63).^[146]



Schema 62. Über eine Cyclopropanierung verlaufende Au-katalysierte [3+2]- und [4+3]-Cycloadditionen.



Schema 63. Au-katalysierte Cyclopropanierungen von Diinylestern.

8.1.3. Cyclopropenierungen und ähnliche Reaktionen

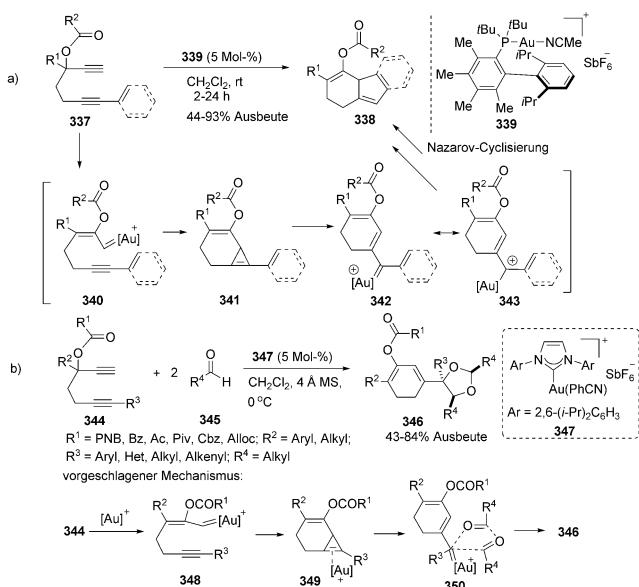
Die durch den Au¹-Komplex **339** katalysierten Cyclopropenierungen von 1,6-Diin-3-ylcarbonaten oder -estern **337** wurden durch eine 1,2-Migration der Acyloxygruppe initiiert, durch die das Au-Carben **340** entstand. Eine Cyclopropenierung ergab dann die Cyclopropene **341**, die über eine Ringöffnung zu den zweiten Au-Carbenen **342** umgewandelt wurden, die mit dem Goldcarbokation **343** in Resonanz stehen. Eine Nazarov-Cyclisierung von **343** lieferte die Endprodukte **338** (Schema 64 a).^[147] Ein auf analoge Weise gebildete Goldcarben **350** kann außerdem mit zwei Molekülen des Aldehyds **345** in einer [2+2+1]-Cycloaddition zu den Produkten **346** reagieren (Schema 64 b).^[148]

In Anlehnung an einen solchen Prozess wurden aus *o*-Acetylenylphenyl-substituierten terminalen Propargylacetaten gebildete 1-Naphthylmethylen-Gold-Intermediate in einer intermolekularen Cyclopropanierung mit unterschiedlich substituierten Alkenen zu 1-Naphthylcyclopropanen umgesetzt.^[149]

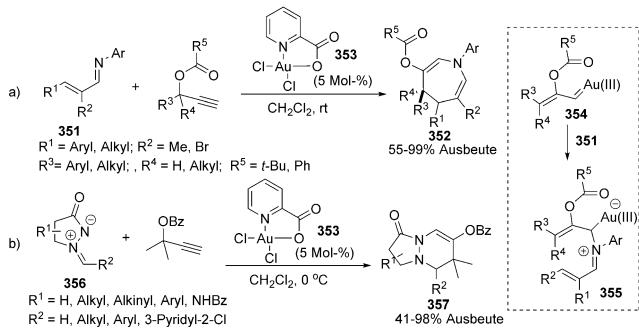
8.1.4. Formale Cycloadditionen

8.1.4.1. Au-katalysierte Reaktionen

Die Azepine **352** wurden über eine durch den Au^{III}-Komplex **353** katalysierte intermolekulare [4+3]-Cycloaddition von Propargylestern mit 2-Alkenyliminen **351** synthetisiert. Das Schlüsselintermediat dieser Reaktion, die Iminiumyl-substituierte Allylgoldverbindung **355**, wurde durch einen nukleophilen Angriff des Imin-Stickstoffs am Goldcarben-Intermediate **354** gebildet (Schema 65 a).^[150] Ähnliche

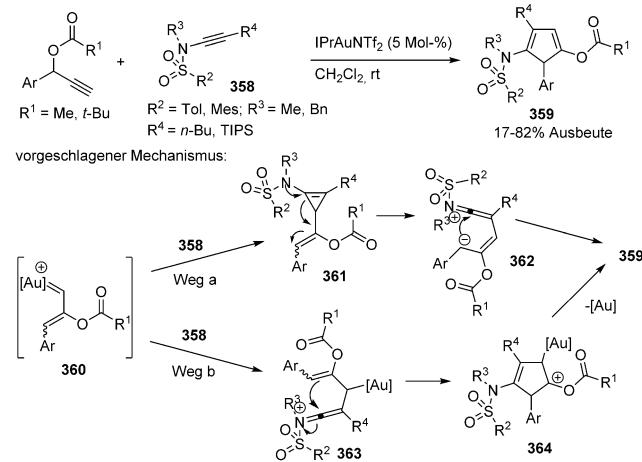


Schema 64. Au-katalysierte Cyclopropenierungen und Cycloisomerisierungen.



Reaktionen mit Azomethiniminen **356** erlaubten die Herstellung der Tetrahydropyridazine **357** (Schema 65b).^[151]

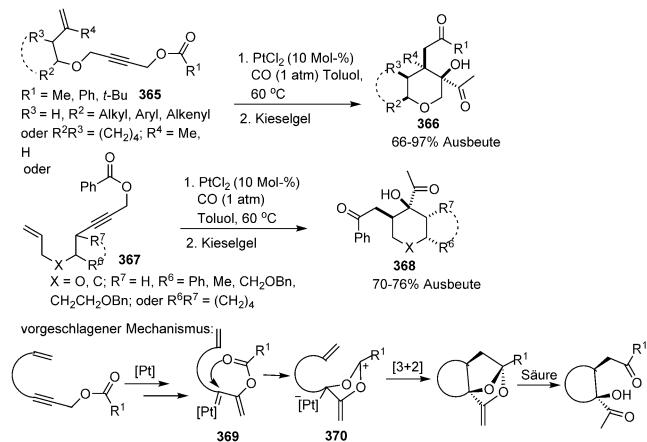
Hashmi et al. fanden, dass die Inamide **358** ebenfalls geeignete Verbindungen für Au¹-katalysierte formale [3+2]-Cycloadditionen mit Propargylestern sind, die zur Herstellung der Cyclopentadiene **359** eingesetzt werden können (Schema 66). Die Cyclopropenierung der Inamide **358** mit den Goldcarbenen **360** sollte die Cyclopropenierungsprodukte **361** erzeugen, und deren Ringöffnung liefert dann die zwitterionischen Intermediate **362**. Durch einen nachfolgenden anionischen Ringschluss sollten die Cyclopentadiene **359** gebildet werden (Reaktionsweg a). Alternativ kann das Carben-Kohlenstoffatom in **360** vom nukleophilen Kohlenstoffatom der Inamide angegriffen werden, wodurch die Ketennium-Intermediate **363** entstehen. Ein anschließender Ringschluss sowie die Eliminierung der [Au]⁺-Spezies ergibt die Endprodukte **359** (Reaktionsweg b).^[152]



Schema 66. Au-katalysierte [3+2]-Cycloadditionen mit den Inamiden 358.

8.1.4.2. Pt-katalysierte Reaktionen

Die Propargylesterfunktion der Eninylester **365** oder **367** bildete über eine 1,2-Migration der Acyloxygruppe zunächst das Platincarben-Intermediat **369**, das über eine nachfolgende nukleophile intramolekulare Addition der Carbonylgruppe zum 1,3-dipolaren Intermediat **370** weiterreagierte. Eine anschließende intramolekulare [3+2]-Cycloaddition mit der Alkenfunktion und Hydrolyse ergaben die Pyranderivate **366** bzw. **368** (Schema 67).^[153]

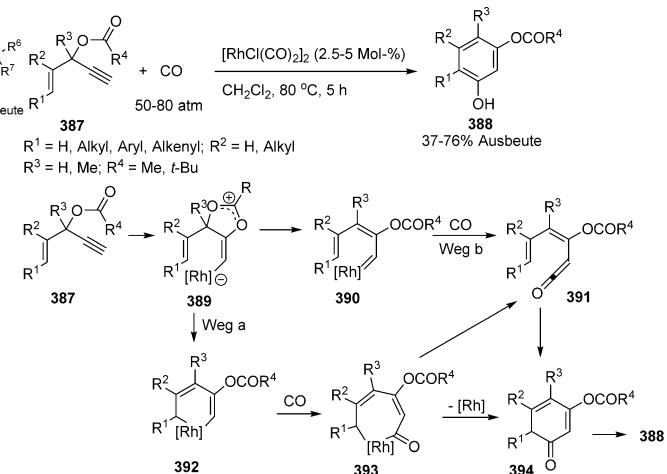
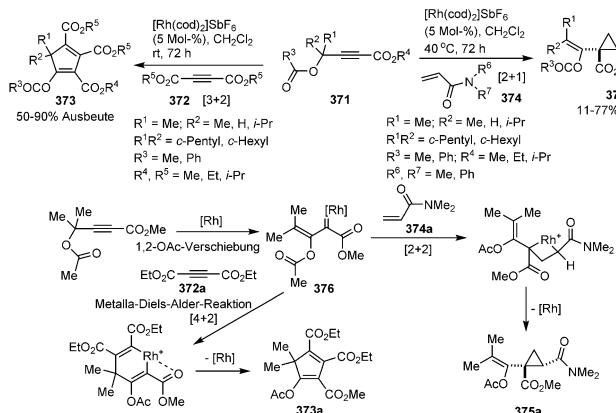


Schema 67. Pt-katalysierte [3+2]-Cycloadditionen von Eninylestern.

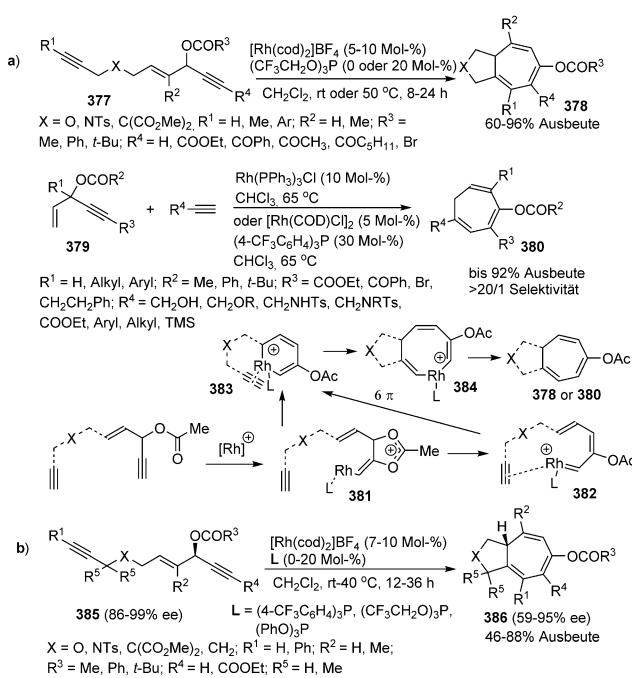
8.1.4.3. Rh-katalysierte Reaktionen

Rh-Carben-Intermediate **376** können in [4+2]-Metalla-Diels-Alder-Reaktionen mit **372** oder in [2+2]-Cycloadditionen mit **374** und nachfolgender reduktiver Eliminierung zu den Endprodukten **373** bzw. **375** reagieren (Schema 68).^[154]

Aus 3-Acyloxy-4-en-1,9-dienen **377** oder **379** gebildete Rhodiumcarbene **382** gingen 6 π -Cyclisierungen zu den Schlüsselintermediaten **383** mit einem 6-gliedrigen Ring ein.



Schema 68. Rh-katalysierte [3+2]- und [2+1]-Cycloadditionen.



Schema 69. Rh-katalysierte [5+2]-Cycloadditionen.

Eine Insertion sowie eine reduktive Eliminierung ergaben die Triene **378** oder **380** (Schema 69a).^[155] In dieser Reaktion wurde ein mittelmäßiger bis guter Chiralitätstransfer beobachtet (Schema 69b).^[156]

Das aus den 3-Acyloxy-1,4-eninen **387** hergestellte Rhodiumcarben-Intermediat **390** kann mit CO zum Keten **391** reagieren. Eine nachfolgende 6π-Elektrocyclisierung würde schließlich die Phenole **388** ergeben, ein Mechanismus mit einer Umwandlung der Verbindungen **392** zu **394** ist aber ebenfalls denkbar (Schema 70).^[157]

8.1.5. 1,2-Migrationen

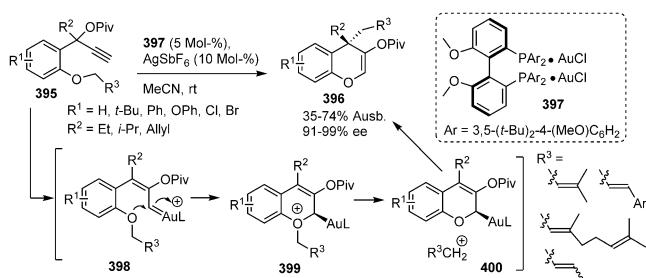
Eine stereoselektive Synthese von (1Z,3E)-2-Pivaloxy-1,3-dienen aus Pivalinsäurepropargylestern über eine irre-

Schema 70. Rh-katalysierte [5+1]-Cycloadditionen mit 3-Acyloxy-1,4-eninen.

versible 1,2-Hydrid-Migration der hierbei gebildeten Goldcarbenen wurde ebenfalls beschrieben.^[158]

8.1.6. Reaktionen mit nukleophilen Spezies

Die Oxonium-Intermediate **399** sollten durch einen intramolekularen Angriff eines Ethersauerstoffatoms an den Goldcarbenen **398** aus dem Propargylestern **395** mit einer Arylethergruppe gebildet werden. Im Anschluss wurde ein allylisches Gold(I)-Intermediat **400** zusammen mit kationischen R³CH₂-Spezies erzeugt, die durch die chirale allylische Gold(I)-Funktion wieder eingefangen wurden und so mit hervorragenden Enantioselektivitäten die Benzopyrane **396** mit einem quartären Stereozentrum bildeten (Schema 71).^[159]



Schema 71. Au-katalysierte enantioselektive Synthese von Benzopyranen.

Darüber hinaus wurde über die Oxidation von aus terminalen 1-Phenyl-2-propinylpivalaten gebildeten Metallcarben-Intermediaten mit Diphenylsulfoxid berichtet, die mit hoher Z-Selektivität zu Aldehyden führte.^[160]

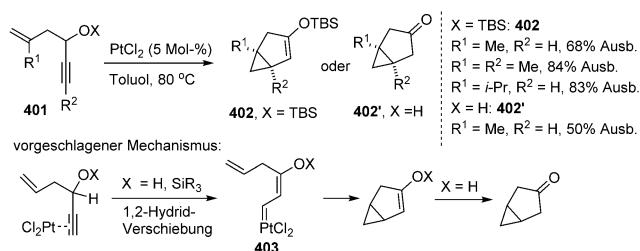
8.1.7. Carbendimerisierung

Die Ru-katalysierte Heterodimerisierung solcher Metallcarbene mit Diazoverbindungen lieferte in guten Ausbeuten die konjugierten Diene bei der Zugabe von Styrol,

wobei die koordinativ ungesättigte Rutheniumcarbenspezies wahrscheinlich temporär in geschützter Form vorlag. Die Bildung einer TMS-verknüpften *cis*-C=C-Bindung ist attraktiv.^[161]

8.2. Propargylalkohole

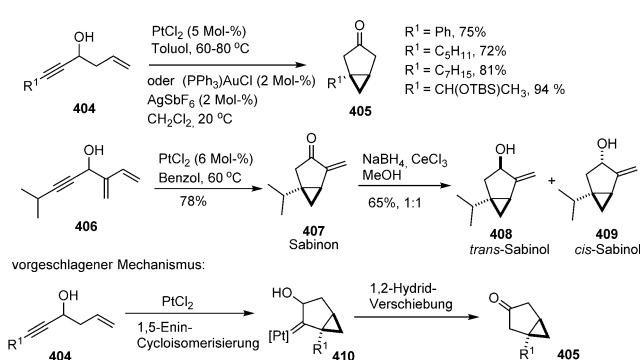
Fensterbank, Malacria, Marco-Contelles et al. führten die 1,5-Enine **401** mit einer freien Hydroxygruppe oder einer OTBS-Gruppe ein, die in Gegenwart von PtCl_2 in guten Ausbeuten zu den Cyclopropanierungsprodukten **402** oder **402'** reagierten. Für die Bildung des Pt-Carben-Intermediats **403** wurde ein Mechanismus über eine 1,2-Verschiebung vorgeschlagen (Schema 72).^[140a]

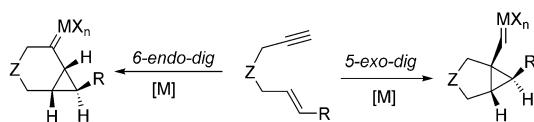


Schema 72. Pt-katalysierte intramolekulare Cyclopropanierungen der Verbindungen **401**.

Fürstner et al. schlugen allerdings für die PtCl_2 - oder $(\text{PPh}_3)\text{AuCl}/\text{AgSbF}_6$ -katalysierte intramolekulare Cyclopropanierung der Propargylalkohole **404** einen anderen Mechanismus vor: Das Platincarben **410** wurde über den Mechanismus einer Enin-Cyclisierung gebildet (siehe Abschnitt 9), und es folgte eine 1,2-Hydrid-Verschiebung zu dem Keton-Endprodukt **405** (Schema 73). Dieses Protokoll wurde effizient für die kurze Totalsynthese der Terpene Sabinon **407** und Sabinol eingesetzt (**408** und **409**).^[141a]

Eine durch den Rutheniumkomplex **413** katalysierte Reaktion der ω -Alken-2-inole **411** wurde 2011 von Trost et al. beschrieben.^[162a,b] Es wurde vorgeschlagen, dass das reaktive β -Oxorutheniumcarben **414** über eine 1,2-Hydrid-Verschiebung erzeugt wird und von einem Alken effizient intramolekular abgefangen werden konnte (Schema 74a).^[162c,d] Dar-



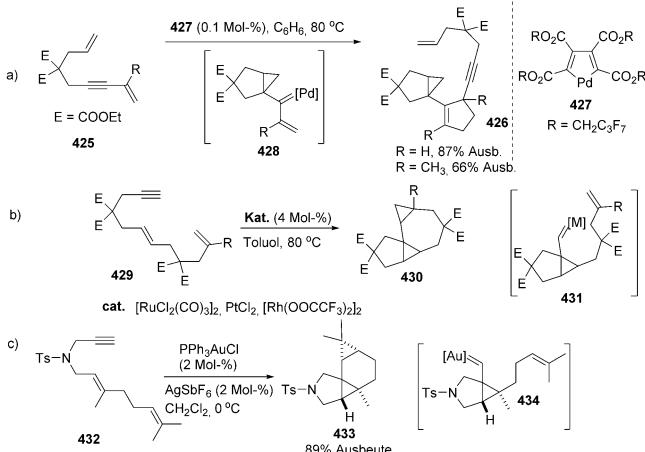


Schema 76. Bildung verschiedener Metallcarbene aus 1,6-Eninen.

erhalten werden, die ausgehend von Diazoverbindungen schwer zugänglich sind.

9.1.1. 5-exo-dig-Cyclisierungen

In einer frühen Untersuchung von Trost et al. zu Palladium-katalysierten Gerüstumlagerungen von 1,6-Eninen, bei denen in guten Ausbeuten die dimeren Produkte **426** gebildet wurden, wurde angemerkt, dass dieser Reaktion ein Palladiumcarbenintermediat **428** zugrunde liegen könnte (Schema 77 a).^[166] Murai et al. berichteten 1994 über eine effiziente

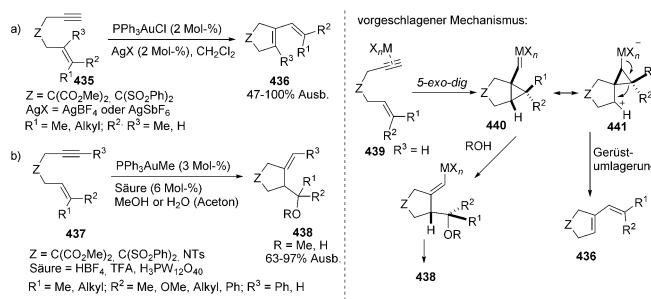


Schema 77. Auf Dieninen basierende Cyclopropanierungen.

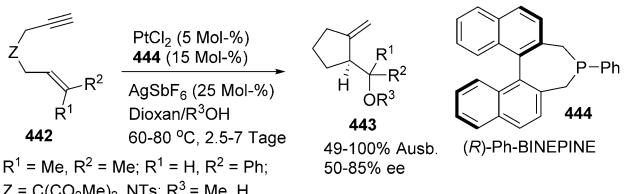
[RuCl₂(CO₃)₂]-katalysierte Cycloisomerisierung von 1,6- und 1,7-Eninen.^[167] Sie stellten außerdem fest, dass Ru-, Rh- und Pt-Komplexe intramolekulare Cycloisomerisierungen der Verbindungen **429** katalysieren können. Das vorgeschlagene Metallcarben-Intermediat **431** konnte von einem Alken intramolekular abgefangen werden, wobei die Verbindung **430** entstand (Schema 77 b).^[168] Später offenbarten detaillierte Untersuchungen, dass PtCl₂ als durchaus erfolgreicher Katalysator für Cycloisomerisierungen von Eninen eingesetzt werden kann.^[169] Echavarren (Schema 77c), Genêt et al. schlugen außerdem Pd-, Pt- und Au-Carben-Intermediate für Enincyclisierungen vor.^[170-172]

Kationische Au¹-Komplexe erwiesen sich als effiziente und selektive Katalysatoren für Cycloisomerisierungen einfacher 1,6-Enine zu Vinylcyclopentenen **436** oder den Produkten **438** einer Alkoxycyclisierung über die Intermediate **441** bzw. **440** (Schema 78).^[171]

Eine enantioselektive Version der Alkoxycyclisierung von 1,6-Eninen wurde von Michelet, Gladiali und Genêt et al. mit



Schema 78. Au¹-katalysierte Cycloisomerisierungen von 1,6-Eninen.



Schema 79. Pt-katalysierte enantioselektive Alkoxycyclisierungen von 1,6-Eninen.

PtCl₂ und (*R*)-Ph-BINEPINE **444** als optimales Katalysator-System ausgearbeitet (Schema 79).^[173]

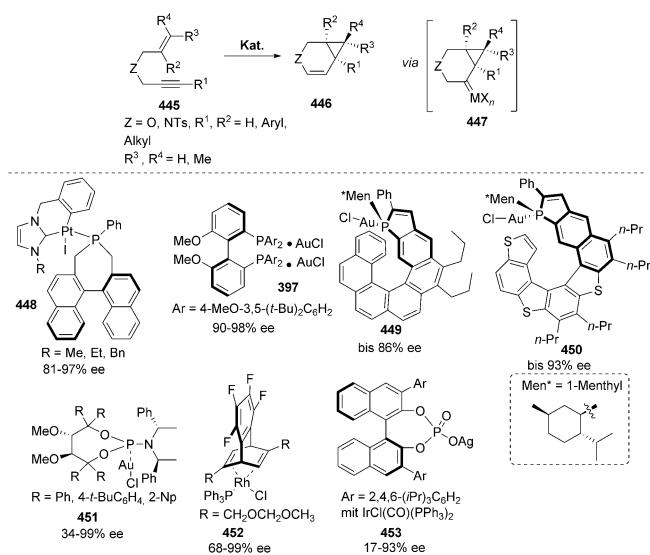
Ein Reaktionsverlauf entsprechend der Au¹-katalysierten Reaktion von 1,6-Eninen wurde auch in den 1,5-,^[174] 1,7-Eninen^[167,175] sowie höheren Analoga mit einem längeren Henkel beobachtet.^[176] Zudem gelangen Echavarren et al. intermolekulare Reaktionen zwischen Alkinen und Alkenen zur Herstellung von Cyclobutenprodukten.^[177] Seitdem sind zwei Aufsätze zu Au¹-katalysierten Cycloisomerisierungen und Cyclopropyl-substituierten Goldcarben-Intermediaten erschienen. Diese Thematik wird hier nicht detailliert erläutert.^[133e, 165d, 178]

9.1.2. 6-endo-dig-Cyclisierung

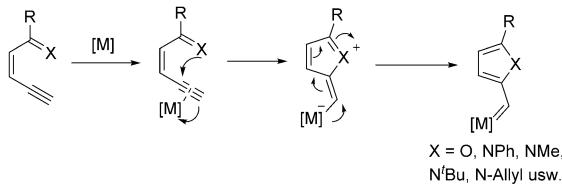
Die aus dem Metallcarben-Intermediat **447** mit PtCl₄ hergestellten Produkte wurden erstmals 1995 von Blum und Mitarbeitern entdeckt.^[179] Seitdem wurde die Verwendung zahlreicher weiterer π -acider Übergangsmetallkatalysatoren wie Pt, Au, Rh, Ir usw. für diese Reaktion beschrieben.^[180] Die erste enantioselektive Version einer solchen Reaktion wurde 2009 nahezu zeitgleich und unabhängig voneinander in den Arbeitsgruppen von Marinetti und Michelet entwickelt.^[181,182] Es folgten Beiträge von Fürstner,^[183] Voituriez und Marinetti,^[184] Hayashi^[185] sowie Fensterbank und Gandon^[186] (Schema 80).

9.2. Eninylketone oder -imine

Darüber hinaus können Eninyl-substituierte Ketone oder Imine metallkatalysiert über eine 5-exo-Cyclisierung 2-Furyl- oder 2-Pyrrolyl-substituierte Metallcarbene bilden (Schema 81).^[187]



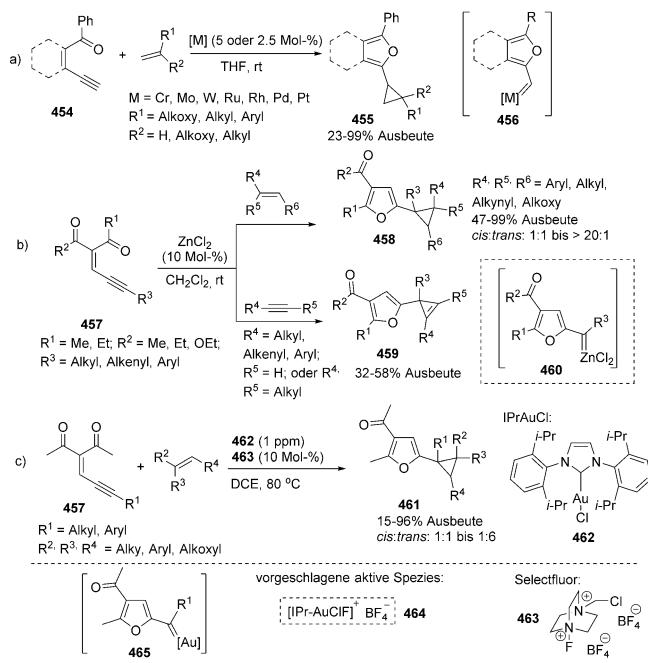
Schema 8o. Enantioselektive 6-endo-Cycloisomerisierungen von 1,6-Eninen.



Schema 81. Erzeugung von Metallcarbenen aus Eninketonen oder Iminen.

9.2.1. Cyclopropanierungen und ähnliche Reaktionen

Ohe und Uemura et al. berichteten, dass Chromcarben-Intermediate **456** effizient von elektronenreichen Alkenen abgefangen werden können, wobei die Cyclopropanierungsprodukte **455** entstanden. Andere Übergangsmetalle wie $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})$, $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$, $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$, PdCl_2 und PtCl_2 erwiesen sich ebenfalls als wirkungsvoll (Schema 82 a).^[188] Außerdem wurden Gold-katalysierte intramolekulare Cyclopropanierungen^[189] und deren Anwendungen in der Synthese von Furylcyclopropanen und Furyliden-haltigen Polymeren beschrieben.^[190] Interessanterweise beobachteten Vicente und López 2012 mit 10 Mol-% ZnCl_2 sogar eine effiziente Bildung von 2-Furylsubstituierten Zinkcarbenen **460** aus Eninketonen **457**. Darauffolgende Cyclopropanierungen/Cyclopropenierungen mit Alkenen^[191] sowie terminalen und internen Alkinen^[192] funktionierten effizient bei Umgebungstemperatur und ergeben die Verbindungen **458** und **459**. Hervorragende Diastereoselektivitäten können für **458** nur dann erzielt werden, wenn es sich bei R^3 um eine Alkylgruppe handelt (Schema 82b). Zudem wurde ein hocheffektives $\text{IPrAuCl}/\text{Selectfluor}$ -System für Cyclopropanierungen über die Au-Carbene **465** beschrieben, die allerdings mit nur geringen Diastereoselektivitäten abliefern (Schema 82c).^[193] Gleichermaßen

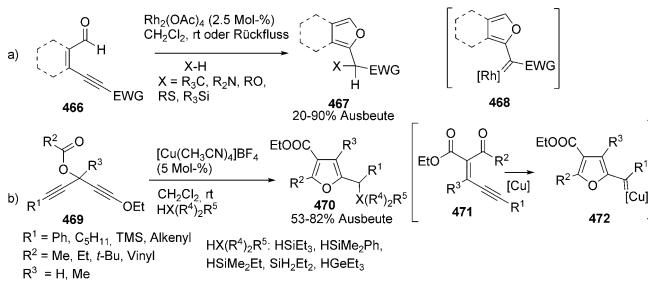


Schema 82. Katalytische Cyclopropanierungen/Cyclopropenierungen von Eninketonen.

können aus konjugierten 3-Alkin-2-enyliminen mit $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$ 2-Pyrrolyl-susbtituierter Metallcarbene hergestellt werden, die in mäßigen bis guten Ausbeuten zu den bi- oder tricyclischen Cyclopropanierungsprodukten weiterreagieren.^[194]

9.2.2. X-H-Insertionen

Rh-Carbene **468** können in C-H-, N-H-, O-H-, Si-H- und S-H-Bindungen insertieren und so die Verbindungen **467** zur Verfügung stellen (Schema 83a).^[195] Barluenga et al. beschrieben zudem Insertionen von in situ erzeugten 2-Furylsubstituierten Kupfercarbene **472** in Si-H- und Ge-H-Bindungen, denen die effektive Freisetzung der Verbindungen **470** folgte (Schema 83b).^[196] Darüber hinaus wurden ZnCl_2 -katalysierte Si-H-Insertionen der gebildeten 2-Furyl-substituierten Zinkcarbene realisiert.^[191, 197] $\text{IPrAuCl}/\text{Selectfluor}$ kann effiziente O-H-, N-H- oder Si-H-Insertionen über das Au-Carben **465** katalysieren.^[193]



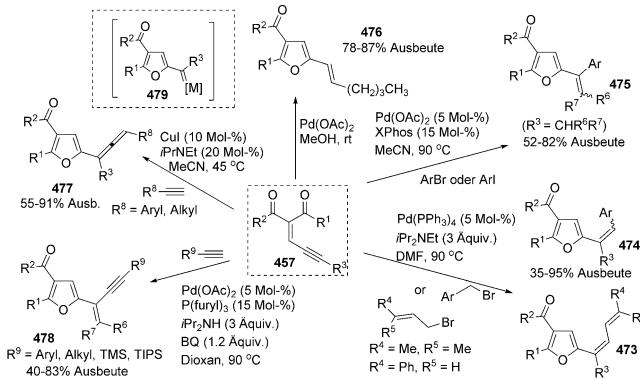
Schema 83. X-H-Insertionen mit 2-Furyl-substituierten Metallcarbenen.

9.2.3. Reaktionen mit Nukleophilen

Außerdem wurden ähnliche Reaktionen mit Allylsulfiden demonstriert, bei denen Furan-haltige Homosulfide entstehen. Mit Diallylsulfiden führte eine zusätzliche Diels-Alder-Reaktion zu polycyclischen Produkten.^[198] Auch eine Au- oder Cu-katalysierte Oxidation zu 2-Acylfuranen wurde vermerkt.^[199] Das Furanyl-substituierte Zinkcarben kann mit Diazoverbindungen zu Alkenen reagieren, die mit einer sehr attraktiven Stereoselektivität gebildet werden.^[200]

9.2.4. Migratorische Insertionen

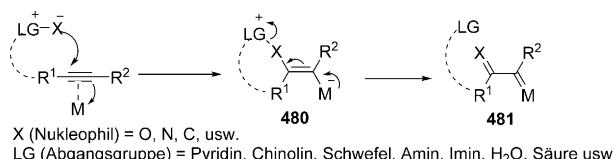
Darüber hinaus lieferten Palladium-katalysierte migratorische Carbeninsertionen mit Benzyl-, Aryl- oder Allyl bromiden diverse 2-Alkenyl-substituierte Furane **473–475**.^[201] Zeitgleich beschrieben Cao et al. eine Palladium-katalysierte Synthese der 2-Vinylfurane **476** über einen Prozess mit einer abschließenden 1,2-H-Verschiebung des Palladiumcarben-Intermediats **479**.^[202] Wang et al. berichteten über eine CuI-katalysierte Kupplung von konjugierten Inenketonen **457** mit terminalen Alkinen zu den furansubstituierten Allenen **477**.^[203] Vor kurzem wurde außerdem die Palladium-katalysierte oxidative Kupplung der konjugierten Eninketone **457** mit terminalen Alkinen beschrieben, bei der mit hoher Selektivität (>20:1) die konjugierten *trans*-konfigurierten Enine **478** entstanden (Schema 84).^[204]



Schema 84. Metallkatalysierte migratorische Insertionen der Metallcarbene **479**.

10. Alkine

Der Angriff von Alkinen durch nukleophile Verbindungen mit einer Abgangsgruppe bildet eine weitere zuverlässige Vorgehensweise zur Erzeugung von Metallcarbenen, bei der intermedial die Vinylmetallspezies **480** mit einer negativen Ladung am Metallzentrum entstehen, die die Eliminierung der Abgangsgruppe unter Bildung der Metallcarbene **481** mit einer α -C=X-Gruppe auslösen (Schema 85).^[205]

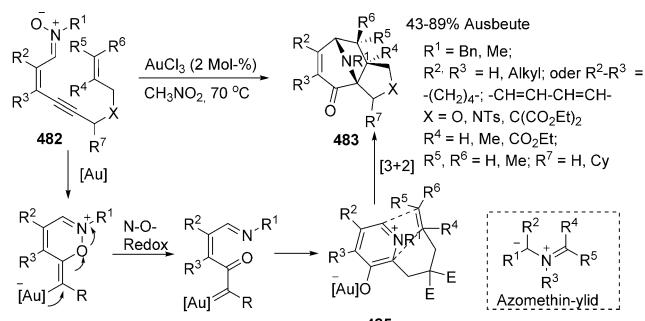


Schema 85. Bildung von Metallcarbenen aus Alkinen.

10.1. Intramolekulare Reaktionen mit Alkinen

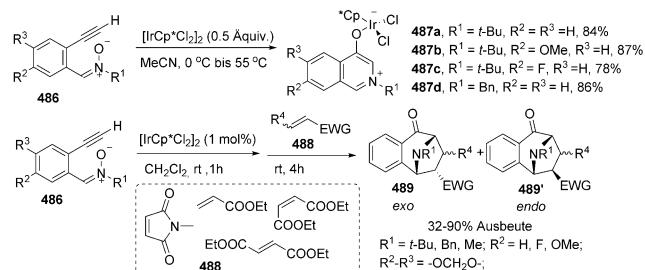
10.1.1. Cycloadditionen

Dienine **482** mit einem anhängenden Nitron reagieren zu den Goldcarben-Intermediaten **484**, die durch den Angriff eines in situ erzeugten Imins zu den Azomethin-Äquivalenten **485** weiterreagieren, die anschließend über eine intramolekulare [3+2]-Cycloaddition mit einem Alken zu den Endprodukten **483** umgewandelt werden (Schema 86).^[206]



Schema 86. Intramolekulare Redoxreaktionen mit Nitronen **482**.

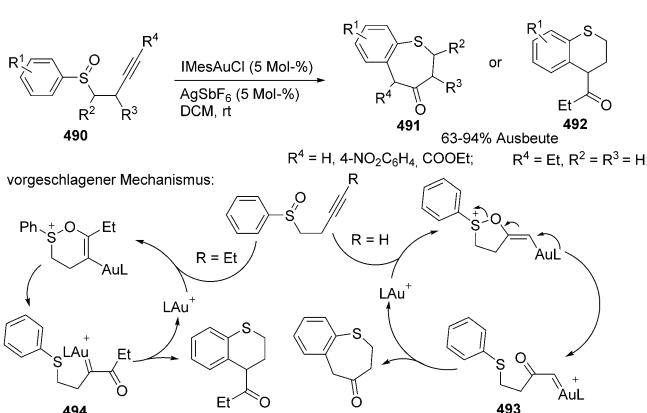
Das Iridium-Azomethinylid-Äquivalent **487a** wurde nach einer Redoxcyclisierung des Alkinynitrons **486** in Gegenwart von $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ röntgenkristallographisch bestätigt. Auch $[\text{Ru}(\text{p-Cymol})\text{Cl}_2]_2$ konnte mit einer Katalysatorbeladung von 1–2 Mol-% effizient solche intermolekularen [3+2]-Cycloadditionen katalysieren. Die in situ erzeugten Azomethine **487** reagierten glatt mit den aktivierten Alkenen **488** zu den diastereomeren Produkten **489** und **489'** (Schema 87).^[207] Darüber hinaus wurde mithilfe eines chiralen *N*-(1-(4-Nitrophenyl)ethyl)hydroxylamins als chiralem Auxiliar eine Auxiliar-kontrollierte intramolekulare [3+2]-dipolare Cycloaddition verwirklicht, die mit hervorragenden Diastereoselektivitäten und Enantioselektivitäten die Endprodukte erbrachte.^[208]



Schema 87. Isolierung und Reaktionen von Iridiumazomethinylidenen.

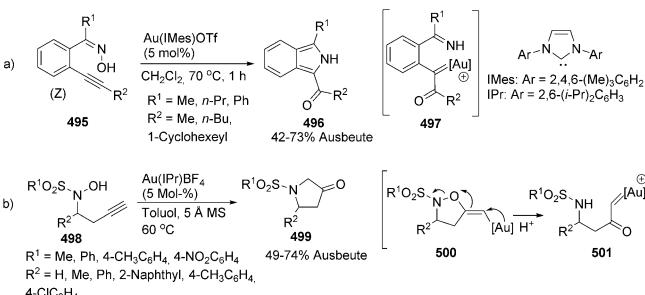
10.1.2. X-H-Insertionen

In Au^{I} -katalysierten Umlagerungen der Alkinylsulfoxide **490** wirkte die Sulfoxidfunktion als Oxidationsmittel zur Bildung der Goldcarben-Intermediate **493** und **494**, aus denen die Benzothiepinone **491** oder die Benzothiopine **492** entstanden (Schema 88). Alternativ ist auch ein Mechanismus über eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung für diese Reaktion denkbar.^[209]



Schema 88. Au^{I} -katalysierte Umlagerung von Alkinylsulfoxiden.

Ebenso können Ketoxime zur Synthese der Isoindole **496** über die α -Oxogoldcarben-Intermediate **497** eingesetzt werden, deren Bildung eine N-H-Insertion und eine Eliminierung von Gold folgen (Schema 89a).^[210] Shin et al. vermerkten außerdem eine Gold-katalysierte N-H-Insertion der *N*-Sulfonylhydroxylamine **498** über das Carbenintermediat **501**, bei der die 3-Pyrrolidinone **499** entstanden (Schema 89b).^[211]

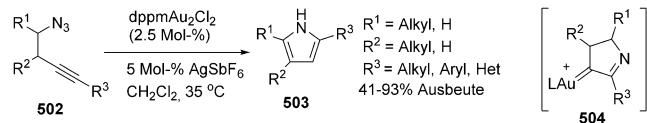


Schema 89. N-H-Insertionen von Goldcarbenen.

10.1.3. 1,2-Migration

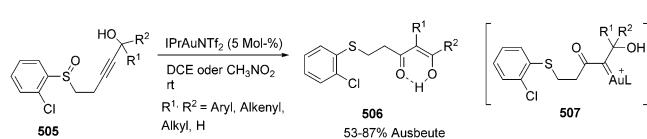
Toste et al. setzten die Homopropargylazide **502** Au^{I} -katalysiert um, und über eine 1,2-H-Verschiebung des Au-Carben-Intermediats **504** entstanden so die multisubstituierten Pyrrole **503** (Schema 90).^[212]

Zhang et al. gelang 2007 die Au^{I} -katalysierte Synthese der 1,3-Diketone **506** durch eine intramolekulare Reaktion der Sulfinylalkine **505** mit einer zusätzlichen Hydroxygruppe



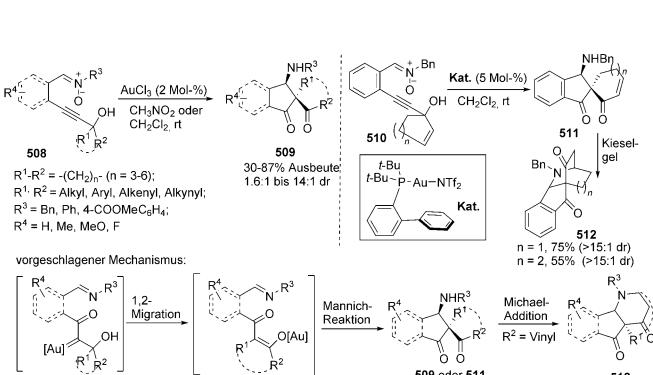
Schema 90. Herstellung von Au-Carbenen aus Homopropargylaziden.

über ein α -Oxogoldcarben-Intermediat **507** (Schema 91). Die 1,2-Migration im Carbenintermediat **507** erfolgte hochselektiv: Eine Arylgruppe wanderte gegenüber einer Alkylgruppe oder einem Wasserstoffrest bevorzugt; eine Alkenylgruppe wanderte im Vergleich zu einem Wasserstoffrest bevorzugt.^[213]



Schema 91. Herstellung von Au-Carbenen und deren 1,2-Migration.

Shin et al. entwickelten eine aus einer 1,2-Migration gefolgt von einer Mannich(Michael)-Reaktion bestehende Kaskadenreaktion der Nitronen **508** und **510**, bei der diverse synthetisch bedeutende Gerüste gebildet wurden, wie Spirocyclen, 1-Aminoindane und 5,6-anellierte Azacyclen. Die Reaktion wurde von einer intramolekularen Oxidation eines Alkins durch das Nitron zu einem Goldcarben ausgelöst, an die sich eine 1,2-Migration zum Metallenolat anschloss. Eine Mannich(Michael)-Reaktion ergab schließlich die Endprodukte **509**, **511** und **512** (Schema 92).^[214]



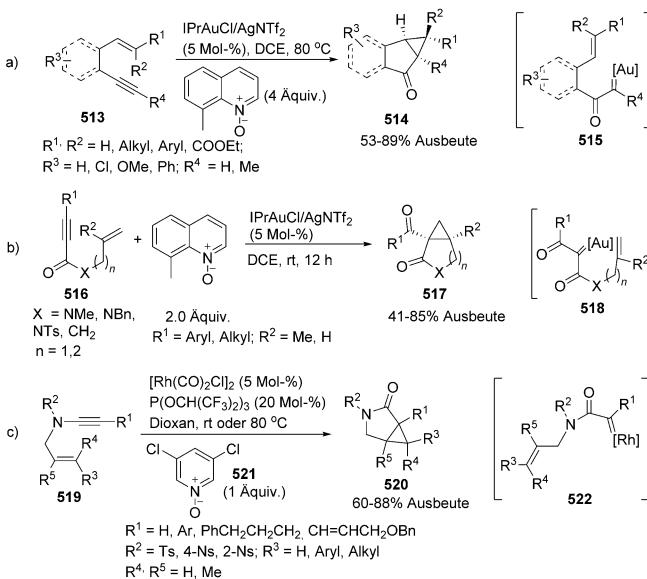
Schema 92. Au-katalysierte intramolekulare Kaskadenreaktionen.

10.2. Intermolekulare Reaktionen mit Alkinen

Die Anwendungsbreite solcher intramolekularen Oxidationen ist verhältnismäßig gering, weswegen Reaktionen mit einem externen Oxidationsmittel entwickelt wurden.

10.2.1. Cyclopropanierungen

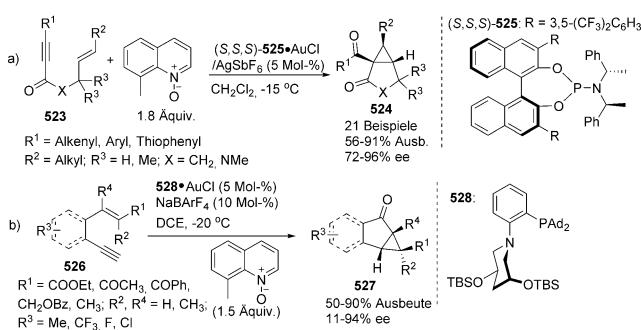
Liu et al. beschrieben 2012 Au^{I} -katalysierte intramolekulare Cyclopropanierungen der 1,5-Enine **513** mit Chinolin-N-oxid als Oxidationsmittel, die über die α -Oxogoldcarben-Intermediate **515** zu den Cyclopropylindanonen **514** führten (Schema 93 a).^[215] Zhang et al. gelangen die Cyclopropanie-



Schema 93. Intramolekulare Cyclopropanierungen von α -Oxogoldcarbenen.

rungen von 1,6-Eninen und 1,7-Eninen **516** über das α -Oxogoldcarben-Intermediate **518**, bei denen zahlreiche Carbo- und Hetero[n.1.0]bicyclen **517** entstanden (Schema 93b).^[216] Aus einer effizienten Synthese der α -Oxo-Rh-Carbene **522** aus den Inamiden **519** mit Pyridin-N-oxid **521** und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2/\text{P}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_2$ als Katalysator gingen die Cyclopropanierungsprodukte **520** hervor (Schema 93c).^[217]

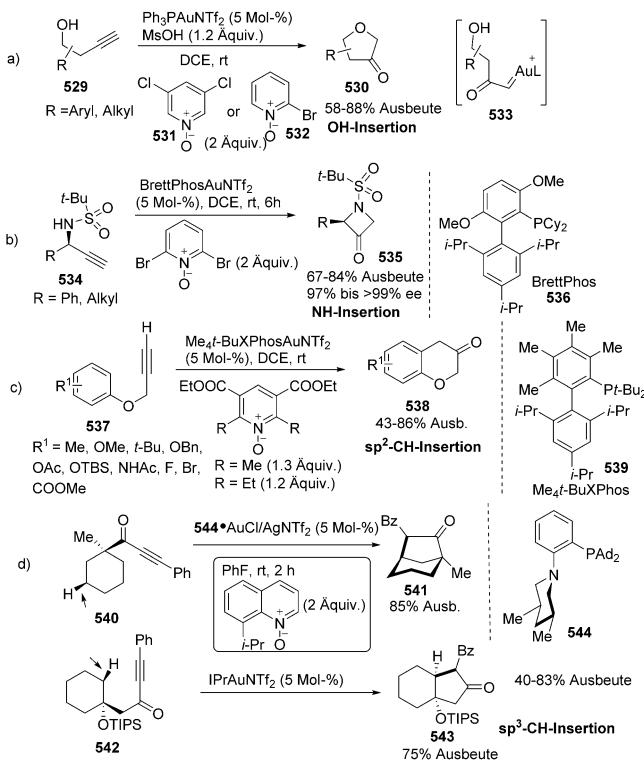
Eine entsprechende enantioselektive Au^{I} -katalysierte Cyclopropanierung wurde unter Verwendung des chiralen Phosphoramidit-Liganden **525** und des zweizähnigen P,N-Liganden **528** entwickelt (Schema 94).^[218,219]



Schema 94. Enantioselektive Cyclopropanierungen mit α -Oxogoldcarbenen.

10.2.2. X-H-Insertionen

Ein mithilfe von Pyridin-N-oxid **531** oder **532** hergestelltes α -Oxogoldcarben-Intermediate **533** konnte intramolekular durch eine Hydroxygruppe abgefangen werden und so die substituierten Dihydrofuranone **530** bilden (Schema 95a).^[220]

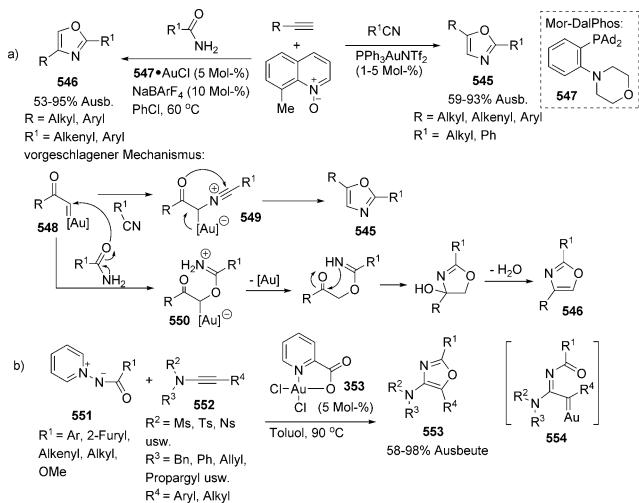


Schema 95. X-H-Insertionen von α -Oxogoldcarbenen.

Gleichermaßen erwiesen sich Pyridin-N-oxide in Kombination mit optimierten Liganden für verschiedene intramolekulare X-H-Insertionen, einschließlich N-H-Insertionen (Schema 95b),^[221] $\text{sp}^2\text{-CH}$ -Insertionen (Schema 95c)^[222] sowie $\text{sp}^3\text{-CH}$ -Insertionen (Schema 95d)^[223] als effiziente Oxidationsmittel zur Herstellung von Metallcarbenen aus terminalen Alkinen. Die erzeugten α -Oxogoldcarbene konnten außerdem intermolekular mit Carbonsäuren^[224] oder MsOH abgefangen werden.^[225]

10.2.3. Reaktionen mit Nukleophilen

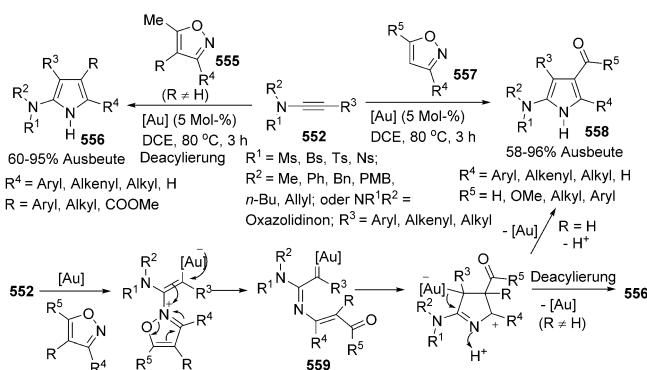
Carbenintermediate können außerdem von Allylsulfiden abgefangen werden, um Homoallylsulfide mit einer Acylgruppe zu bilden.^[226] Durch die Oxidation von terminalen Alkinen gebildete α -Oxogoldcarben-Intermediate **548** können intermolekular mit einem als Lösungsmittel dienenden Nitril unter Bildung der 2,5-disubstituierten Oxazole **545** abgefangen werden^[227] oder mit Amiden zu den 2,4-disubstituierten Oxazolen **546** reagieren (Schema 96a).^[228] Eine von der Au^{III} -Verbindung **353** katalysierte hochselektive intermolekulare [3+2]-Cycloaddition der von Pyridin abgeleiteten N-Ylide **551** und Inamide **552** ergab in guten bis hervorra-



Schema 96. Reaktion von Au-Carbenen mit unterschiedlichen Nukleophilen.

genden Ausbeuten die substituierten 1,3-Oxazole **553** (Schema 96b).^[229]

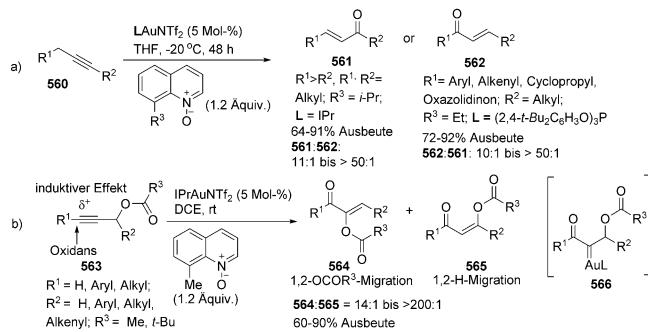
Elektronenreiche Alkinamide können ebenfalls intermolekular mit Nitronen oder Nitrosobenzolen reagieren, wobei über Goldcarben-Intermediate die Produkte einer Oxoamierung bzw. diverse 2-Oxoiminyamide entstehen.^[230] Weiterhin ermittelten Ye et al. die Isoxazole **555** und **557** als optimale Oxidationsmittel für die oxidative Synthese der α -Imino-substituierten Goldcarbene **559** aus den Inamiden **552**. Deren formale [3+2]-Cycloadditionen wurden ebenfalls verwirklicht und ergaben in mäßigen bis hervorragenden Ausbeuten die polysubstituierten 2-Aminopyrrole **556** und **558** (Schema 97).^[231]



Schema 97. Intermolekulare Reaktionen von Isoxazolen mit Inamiden.

10.2.4. 1,2-Migrationen

Reaktionen interner Alkine können regioselektiv verlaufen: Falls ein Ende der C≡C-Dreifachbindung sterisch beeinflusst wird, können mit einem sperrigeren Oxidationsmittel, z. B. 8-Isopropylchinolin-N-oxid, mit guter Selektivität die Verbindungen **561** oder **562** gebildet werden (Schema 98a).^[232] Eine induktive Polarisierung der C≡C-Dreifachbindung hatte ebenfalls eine gute Regioselektivität zur Folge. Propargylester, in denen aufgrund einer elektronenziehenden Carboxylgruppe eine elektronisch unausgewogene Dreifachbindung vorliegt, bildeten regioselektiv die Goldcarbene **566**, und durch nachfolgende hochselektive 1,2-OAc-Migration entstanden als Hauptprodukte die Verbindungen **564** (Schema 98b).^[233,234]



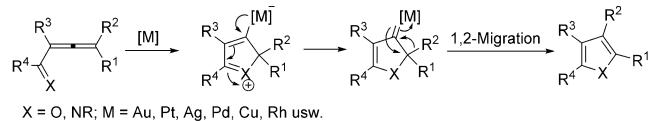
Schema 98. 1,2-Migrationen von α -Oxogoldcarbenen.

fachbindung hatte ebenfalls eine gute Regioselektivität zur Folge. Propargylester, in denen aufgrund einer elektronenziehenden Carboxylgruppe eine elektronisch unausgewogene Dreifachbindung vorliegt, bildeten regioselektiv die Goldcarbene **566**, und durch nachfolgende hochselektive 1,2-OAc-Migration entstanden als Hauptprodukte die Verbindungen **564** (Schema 98b).^[233,234]

11. Allen

11.1. Allenylketone und -imine

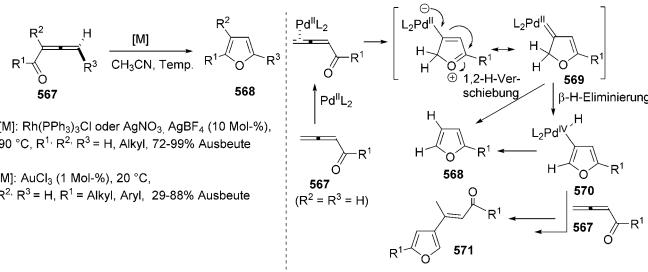
Allenylketone und -imine können ebenfalls als Vorstufen zur Erzeugung von Metallcarbenen für die Herstellung von Furanen oder Pyrrolen über eine 1,2-Migration dienen (Schema 99). Marshall et al. berichteten über eine effiziente Rh¹- und Ag¹-katalysierte Umsetzung von Allenylketonen zur



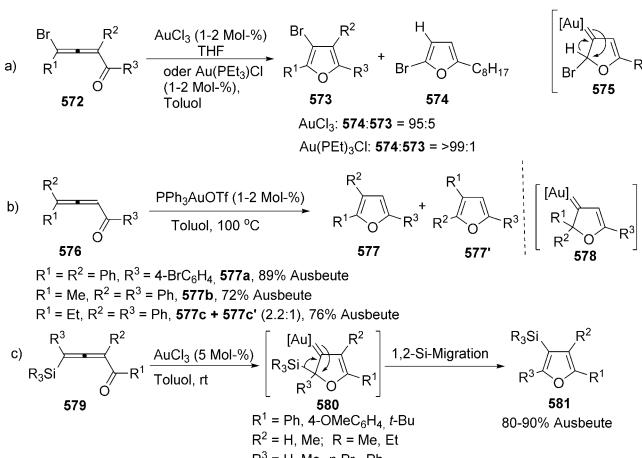
Schema 99. Herstellung von Metallcarbenen aus Allenylketonen und -iminen.

Synthese der Furanderivate **568** in guten bis hervorragenden Ausbeuten.^[235] Hashmi et al. zeigten außerdem, dass Pd^{II} und AuCl₃ als effiziente Katalysatoren für die Synthese von Furanen fungieren, wenngleich unter Palladiumkatalyse als Hauptprodukt das Dimer **571** gebildet wurde. Für die Entstehung des Furans **568** und des Dimerisierungsprodukts **571** wurde ein möglicher Mechanismus über ein Palladiumcarben-Intermediate **569** gefolgt von einer 1,2-Hydridverschiebung vorgeschlagen (Schema 100).^[236]

Die Gruppe von Gevorgyan beschrieb AuCl₃- oder Au(PEt₃)Cl-katalysierte 1,2-Hydridverschiebungen von halogensubstituierten Allenylketonen zu den 2-Halogenfuranen **574**, die über das Au-Carben-Intermediate **575** verliefen.^[237] In diesen Reaktionen wurde zudem ein dramatischer Einfluss des Gegenions beobachtet.^[238] Eine solche 1,2-Migration von Alkyl- oder Silylgruppen wurde auch im Laufe der Synthese der Furane **577** (**577'**) und **581** beobachtet (Schema 101).^[239]

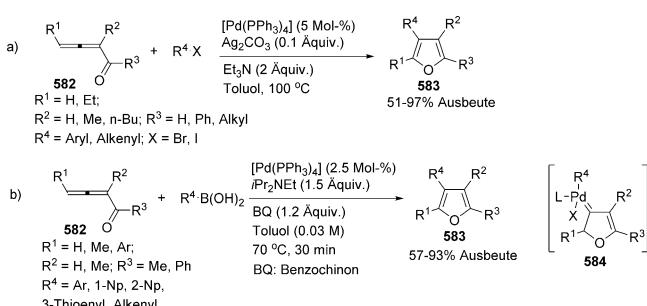


Schema 100. Synthese von Furanen aus Allenylketonen.



Schema 101. Au-katalysierte selektive 1,2-Migrationen von H-, Alkyl- und Silylgruppen.

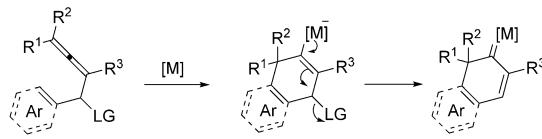
Unser Arbeitskreis und die Gruppe von Wang berichteten außerdem über die Reaktion von Aryl- oder 1-Alkenylhalogeniden bzw. der entsprechenden Boronsäuren mit 1,2-Allenylketonen **582** zu den polysubstituierten Furanen **583**, die möglicherweise über das Metallcarben **584** verläuft (Schema 102).^[240,241]



Schema 102. Pd-katalysierte migratorische Insertionen mit Allenylketonen.

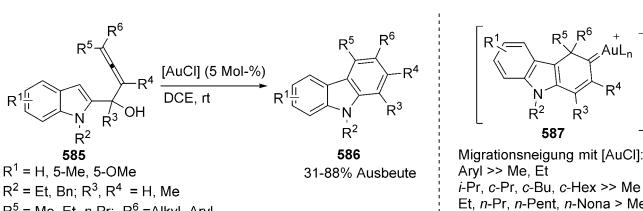
11.2. 2,3-Allenole und Derivate

Durch die Einführung eines elektronenziehenden aromatischen Rings in 2,3-Allenole als Nukleophile gelang die Synthese von Carbazol- und Naphthalin-Produkten über ein



Schema 103. Bildung von Metallcarbenen aus 2,3-Allenolen und deren Derivaten.

Carbenintermediat (Schema 103). Unsere Gruppe berichtete 2009 über eine PtCl_2 -katalysierte Reaktion von 1-(Indol-2-yl)-2,3-allenolen zu diversen substituierten Carbazolen in guten Ausbeuten, die über ein Platincarben-Intermediat verlief.^[242,243] Mit aryl- oder methylsubstituierten Substraten gelang die selektive Synthese von Produkten einer 1,2-Aryl-Migration, was den bevorzugten Ablauf einer 1,2-Migration von Arylgruppen offenbart.^[244] AuCl konnte mit einer deutlich höheren Substratbreite und Selektivität weitaus erfolgreicher eingesetzt werden und kam in der Synthese einer Reihe an Carbazol-haltigen Alkaloiden zum Einsatz (Schema 104).^[245,246] Die Indolfunktion kann zudem durch



Schema 104. Au/Pt-katalysierte Synthese von Carbazolen.

elektronenreiche Benzol-, Thiophen-, Furan- und Benzofurangruppen ersetzt werden, um Polyarene hervorzu bringen; die Reaktion verläuft über gemischte Mechanismen unter Beteiligung von sowohl Goldcarben- als auch Allenylgold-Intermediaten.^[247] Darüber hinaus wurde eine Sequenz bestehend aus der In-situ-Erzeugung von Allensubstraten durch 1,3-Migration einer Benzoatgruppe in 4-Benzoxyl-1-(indol-2-yl)-2-alkinolen und einer Au^{I} -katalysierten Cyclisierung zur Herstellung von Carbazolen entwickelt, die im Rahmen der ersten Totalsynthese des Carbazol-Alkaloids Karapinchamin A angewendet wurde.^[248]

12. Zusammenfassung und Ausblick

Es sollte erwähnt werden, dass ein weiterer Weg zur Herstellung von Übergangsmetallcarbenkomplexen die Transmetallierung eines vorgebildeten Metallcarbenkomplexes ist.^[249] Das erste Beispiel einer Transmetallierung wurde 1970 von Fischer et al. vorgestellt,^[250] die Molybdäncarbenkomplexe durch Bestrahlung mit UV-Licht erfolgreich in Eisencarbenkomplexe umwandeln. Aznar et al.^[251] und Fürstner et al.^[252,253] stellten durch Transmetallierungen von Chrom- oder Rhodiumcarbenkomplexen mit Goldverbindungen kationische Alkenen- Au^{I} -Komplexe entsprechend

den Fischer-Komplexen her. Röntgenkristallographische Untersuchungen deuten auf eine typische C-Au-Einfachbindung hin, und in Cyclopropanierungsreaktionen verhielten sich die Komplexe wie Au-Carbenspezies; sie wurden entsprechend als „Carbenoide“ bezeichnet.^[8d,e,122,252,253] Darüber hinaus wurden viele Cycloadditionen^[249] mit Alkenen,^[254] Alkinen,^[255] Allenen^[256] und Alkylidencyclopropanen^[257] unter Beteiligung solcher Transmetallierungen berichtet.

Die Entwicklung von neuen Surrogaten für Diazoverbindungen ist vor dem Hintergrund der reichhaltigen und nützlichen Chemie der Metallcarbene ein dynamisches Gebiet der organischen Synthese. Hydrazone und Amine werden für die In-situ-Synthese von Diazoverbindungen genutzt. Die Erzeugung von Metallcarbenen aus Hydrazonen unter basischen Bedingungen ist gut etabliert und kann auf perfekte Weise mit einem zweiten Reaktionspartner wie Arylboronsäuren, Alkinen, Halogeniden, Nukleophilen (ROH, R₂NH usw.) oder sogar dritten Partnern wie CO und Allylhalogeniden kombiniert werden. Phenylodoniumylide und Sulfoniumylide sind weitere, wenn auch weniger häufig verwendete Alternativen, was zumindest teilweise auf Schwierigkeiten im Zusammenhang mit der Stabilität und Aufreinigung zurückzuführen ist. Ein weiteres vor kurzem entwickeltes Surrogat sind Triazole, die in Cyclopropanierungen, Cycloadditionen, X-H-Insertionen und Reaktionen mit verschiedenen Nukleophilen (Sulfiden, Aldehyden usw.) zum Einsatz kommen, in denen hauptsächlich Rhodium-Katalysatoren benutzt werden. Zwei ebenfalls interessante Methoden, die auf weitere Anwendungen warten, basieren auf 1,3,5-Cycloheptatrienen und Cyclopropenen. Unterschiedliche Alkinderivate, wie Propargylester und Propargylalkohole, Enine und einfache Alkine wurden als Surrogate für den effizienten Aufbau komplexer Molekülstrukturen gut erforscht. Auch Allene sind vielversprechende Substrate zur Herstellung von Metallcarbenen, die im Vergleich zu den Alkinen deutlich weniger erforscht wurden. Verschiedene Übergangsmetalle wie Au, Pt, Rh, Ru, Cu, Ir, Ni, Pd, Fe, Zn usw. wurden erfolgreich zur Bildung von Metallcarbenen eingesetzt. Mittlerweile spielen Liganden eine wichtige Rolle bei der Einstellung der Reaktivitäten und Selektivitäten der unter Beteiligung dieser Metallcarbene ablaufenden Reaktionen.

Die zukünftigen Herausforderungen in diesem Forschungsgebiet sind: 1) Die Nutzung kostengünstiger Metalle wie Fe, Ru, Co, Ni, Cu und Zn anstelle von Rh, Ir und Au als Katalysatoren; 2) eine gezielte Abstimmung und Kontrolle der Reaktivität und Enantioselektivität durch die Verwendung spezifisch entworfener Liganden; 3) eine umfassende Aufklärung der Reaktionsmechanismen, um zu einem Verständnis der Reaktivitäten unterschiedlicher Surrogate zu gelangen; 4) Anwendungen in der effizienten und hoch stereoselektiven Synthese biologisch interessanter Moleküle mit chiralen Zentren.

Danksagung

Wir danken der NSF of China (grant no. 21502020) und dem Ministry of Science and Technology of China (Grant No.

2015CB856600) für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten auf diesem Gebiet.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 9134–9166
Angew. Chem. **2016**, *128*, 9280–9313

- [1] Übersichtsartikel: a) M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919–939; b) T. Ye, M. A. McKervey, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091–1160; c) M. P. Doyle, D. C. Forbes, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 911–936; d) Z. Zhang, J. Wang, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6577–6605; e) Y. Zhang, J. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 5350–5361.
- [2] X. Xu, M. P. Doyle, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1396–1405.
- [3] Übersichtsartikel: a) H. M. L. Davies, R. E. J. Beckwith, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2861–2904; b) H. M. L. Davies, J. R. Manning, *Nature* **2008**, *451*, 417–424; c) M. P. Doyle, R. Duffy, M. Ratnikov, L. Zhou, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 704–724; d) H. M. L. Davies, D. Morton, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1857–1869.
- [4] a) S.-F. Zhu, Q.-L. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1365–1377; b) D. Gillingham, N. Fei, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4918–4931.
- [5] a) X. Guo, W. Hu, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2427–2440; b) Y. Zhang, J. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 941–953.
- [6] M. P. Doyle, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9253–9260.
- [7] X. Zhao, Y. Zhang, J. Wang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10162–10173.
- [8] Übersichtsartikel: a) D. Qian, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 677–698; ausgewählte Beispiele: b) J. F. Briones, H. M. L. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11916–11919; c) Z.-Y. Cao, X. Wang, C. Tan, X.-L. Zhao, J. Zhou, K. Ding, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8197–8200; d) Z. Yu, B. Ma, M. Chen, H.-H. Wu, L. Liu, J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6904–6907; e) Y. Xi, Y. Su, Z. Yu, B. Dong, E. J. McClain, Y. Lan, X. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9817–9821; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9975–9979.
- [9] Y. Zhang, J. Wang, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1015–1026.
- [10] S.-F. Zhu, Q.-L. Zhou, *Natl. Sci. Rev.* **2014**, *1*, 580–603.
- [11] G. Maas, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 183–190.
- [12] Ausgewählte Beispiele: a) Y. Chen, J. V. Ruppel, X. P. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12074–12075; b) J. D. White, S. Shaw, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3880–3883.
- [13] Ausgewählte Beispiele: a) B. J. Anding, A. Ellern, L. K. Woo, *Organometallics* **2012**, *31*, 3628–3635; b) J.-C. Wang, Y. Zhang, Z.-J. Xu, V. K.-Y. Lo, C.-M. Che, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1144–1148.
- [14] Z. Li, C. He, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4313–4322.
- [15] a) X. Creary, *Org. Synth.* **1990**, *7*, 438–443; b) H. W. Davies, M. Schwarz, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1242–1244; c) D. G. Farnum, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 870–872.
- [16] Übersichtsartikel: a) J. R. Fulton, V. K. Aggarwal, J. de Vicente, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1479–1492; für metallfreie Beispiele siehe: b) J. Barluenga, M. Tomás-Gamasa, F. Aznar, C. Valdés, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 494–499; c) J. Barluenga, M. Tomás-Gamasa, F. Aznar, C. Valdés, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4993–4996; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5113–5116; d) M. C. Pérez-Aguilar, C. Valdés, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5953–5957; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6055–6059; e) J. Barluenga, M. Tomás-Gamasa, C. Valdés, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5950–5952; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6052–6054; f) H. Li, L. Wang, Y. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2943–2946; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2997–3000; g) Y. Xia, P. Qu, Z. Liu, R. Ge, Q. Xiao, Y. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2543–2546; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2603–2606; h) M. C. Pérez-Aguilar, C. Valdés, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7219–7223; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7360–7364; i) H. Li, X. Shangguan, Z. Zhang, S. Huang, Y. Zhang, J. Wang, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 448–451; j) Z. Liu, H. Tan, L. Wang, T. Fu, Y. Xia, Y. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3056–3060; *Angew. Chem.* **2015**, *127*,

3099–3103; k) W. Xiong, C. Qi, H. He, L. Ouyang, M. Zhang, H. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3084–3087; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3127–3130.

[17] a) V. K. Aggarwal, J. de Vicente, R. V. Bonnert, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2785–2788; siehe auch: b) L. A. Adams, V. K. Aggarwal, R. V. Bonnert, B. Bressel, R. J. Cox, J. Shepherd, J. de Vicente, M. Walter, W. G. Whittingham, C. L. Winn, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9433–9440.

[18] J. L. Zhang, P. W. H. Chan, C.-M. Che, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8733–8737.

[19] E. Cuevas-Yañez, J. M. Serrano, G. Huerta, J. M. Muchowski, R. Cruz-Almanza, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9391–9396.

[20] A. Hamze, B. Tréguier, J.-D. Brion, M. Alami, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 6200–6204.

[21] a) L. Wu, X. Zhang, Q.-Q. Chen, A.-K. Zhou, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 7859–7862; b) W. Miao, Y. Gao, X. Li, Y. Gao, G. Tang, Y. Zhao, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2659–2664.

[22] a) V. K. Aggarwal, E. Alonso, G. Hynd, K. M. Lydon, M. J. Palmer, M. Porcelloni, J. R. Studley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1430–1433; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1479–1482; siehe auch: b) V. K. Aggarwal, I. Bae, H.-Y. Lee, J. Richardson, D. T. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3274–3278; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3396–3400; c) V. K. Aggarwal, E. Alonso, I. Bae, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10926–10940; d) V. K. Aggarwal, J. Charmant, L. Dudin, M. Porcelloni, J. Richardson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 5467–5471; für ähnliche Reaktionen siehe den Aufsatz e) V. K. Aggarwal, C. L. Winn, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 611–620, zit. Lit.

[23] a) V. K. Aggarwal, E. Alonso, G. Y. Fang, M. Ferrara, G. Hynd, M. Porcelloni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1433–1436; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1482–1485; für die Anwendung einer Aziridierungsreaktion siehe: b) V. K. Aggarwal, J.-L. Vasse, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3987–3990; mechanistische Untersuchungen: c) S. L. Riches, C. Saha, N. F. Filgueira, E. Grange, E. M. McGarrigle, V. K. Aggarwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7626–7630.

[24] Y. Li, Z. Huang, X. Wu, P.-F. Xu, J. Jin, Y. Zhang, J. Wang, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 5234–5240.

[25] X.-W. Feng, J. Wang, J. Zhang, J. Yang, N. Wang, X.-Q. Yu, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4408–4411.

[26] J. Barluenga, M. Tomás-Gamasa, F. Aznar, C. Valdés, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 1520–1526.

[27] J. Barluenga, P. Moriel, C. Valdés, F. Aznar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5587–5590; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5683–5686.

[28] Y. Xia, Y. Xia, Y. Zhang, J. Wang, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 9333–9336.

[29] X. Zhao, G. Wu, Y. Zhang, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3296–3299.

[30] Q. Xiao, L. Ling, F. Ye, R. Tan, L. Tian, Y. Zhang, Y. Li, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 3879–3885.

[31] F. Hu, Y. Xia, F. Ye, Z. Liu, C. Ma, Y. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1364–1367; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1388–1391.

[32] X. Zeng, G. Cheng, J. Shen, X. Cui, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3022–3025.

[33] X. Zhao, J. Jing, K. Lu, Y. Zhang, J. Wang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1724–1726.

[34] Q. Xiao, J. Ma, Y. Yang, Y. Zhang, J. Wang, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4732–4735.

[35] F. Zhou, K. Ding, Q. Cai, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12268–12271.

[36] L. Zhou, F. Ye, J. Ma, Y. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3510–3514; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3572–3576.

[37] Übersichtsartikel: a) Q. Xiao, Y. Zhang, J. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 236–247; b) J. Barluenga, C. Valdés, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7486–7500; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7626–7640; c) Z. Shao, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 560–572.

[38] a) Q. Xiao, Y. Xia, H. Li, Y. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1114–1117; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1146–1149; für ein aktuelles Beispiel siehe: b) Y. Tang, Q. Chen, X. Liu, G. Wang, L. Lin, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9512–9516; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9648–9652.

[39] a) M. L. Hossain, F. Ye, Y. Zhang, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1236–1241; b) F. Ye, C. Wang, X. Ma, M. L. Hossain, Y. Xia, Y. Zhang, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 647–652.

[40] F. Ye, M. L. Hossain, Y. Xu, X. Ma, Q. Xiao, Y. Zhang, J. Wang, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1404–1407.

[41] M. L. Hossain, F. Ye, Z. Liu, Y. Xia, Y. Shi, L. Zhou, Y. Zhang, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8689–8699.

[42] F. Ye, X. Ma, Q. Xiao, H. Li, Y. Zhang, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5742–5745.

[43] a) L. Zhou, F. Ye, Y. Zhang, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13590–13591; siehe auch: b) F. Hu, Y. Xia, Z. Liu, C. Ma, Y. Zhang, J. Wang, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 3590–3593; für einen Aufsatz siehe: c) Y. Xia, Y. Zhang, J. Wang, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2586–2598.

[44] Z. Zhang, Y. Liu, L. Ling, Y. Li, Y. Dong, M. Gong, X. Zhao, Y. Zhang, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4330–4341.

[45] Y. Xia, Z. Liu, Q. Xiao, P. Qu, R. Ge, Y. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5714–5717; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5812–5815.

[46] a) T. C. Sharma, A. Lal, V. Saksena, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 2881–2882; b) K.-H. Lee, K.-Y. Ko, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 185–186.

[47] a) M. P. Doyle, M. Yan, *ARKIVOC* **2002**, 180–185; b) M. P. Doyle, M. Yan, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 602–604; c) J. R. Denton, D. Sukumaran, H. M. L. Davies, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2625–2628; für ein Beispiel einer metallfreien Reaktion siehe: d) N. M. Roda, D. N. Tran, C. Battilocchio, R. Labes, R. J. Ingham, J. M. Hawkins, S. V. Ley, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 2550–2554.

[48] a) C. Perusquía-Hernández, G. R. Lara-Issasi, B. A. Frontana-Uribe, E. Cuevas-Yañez, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3302–3305; b) D. N. Tran, C. Battilocchio, S.-B. Lou, J. M. Hawkins, S. V. Ley, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1120–1125.

[49] A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, I. Lenoir, H. Tone, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8260–8263.

[50] R. P. Wurz, A. B. Charette, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4531–4533.

[51] B. Morandi, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 938–941; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 950–953.

[52] a) B. Morandi, A. Dolva, E. M. Carreira, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2162–2163; für Cyclopropanierungen mit Dienen und Eninen siehe: b) B. Morandi, J. Cheang, E. M. Carreira, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3080–3081.

[53] B. Morandi, E. M. Carreira, *Science* **2012**, *335*, 1471–1474.

[54] a) B. Morandi, B. Mariampillai, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1101–1104; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1133–1136; siehe auch: b) I. S. del Villar, A. Gradiñas, J. Pérez-Castells, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 5850–5862.

[55] B. Morandi, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4294–4296; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4390–4392.

[56] C.-B. Liu, W. Meng, F. Li, S. Wang, J. Nie, J.-A. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6227–6230; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6331–6334.

[57] S. Wang, J. Nie, Y. Zheng, J.-A. Ma, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1606–1609.

[58] Compendium of Chemical Terminology, 2. Ausg., Gold Book, IUPAC, **1997**, DOI: 10.1351/goldbook.Y06728.

[59] Übersichtsartikel: a) P. Müller, D. Fernandez, P. Nury, J.-C. Rossier, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 321–333; b) P. Müller, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 243–251.

[60] a) K. Schank, C. Lick, *Synthesis* **1983**, 392–395; b) S. R. Goudreau, D. Marcoux, A. B. Charette, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 470–473.

[61] a) R. M. Moriarty, O. Prakash, R. K. Vaid, L. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6443–6444; b) R. M. Moriarty, E. J. May, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4333–4336; c) R. M. Moriarty, E. J. May, L. Guo, O. Prakash, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 765–766; d) R. M. Moriarty, S. Tyagi, M. Kinch, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5801–5810.

[62] a) P. Müller, D. Fernandez, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 947–958; b) P. Müller, A. Ghanem, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4347–4350.

[63] B. Moreau, A. B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18014–18015.

[64] C. Deng, L.-J. Wang, J. Zhu, Y. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11620–11623; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11788–11791.

[65] S. Mo, X. Li, J. Xu, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9186–9195.

[66] A. Asouti, L. P. Hadjiarapoglou, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9073–9076.

[67] E. P. Gogonas, L. P. Hadjiarapoglou, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9299–9303.

[68] Y. R. Lee, S. H. Yoon, Y. Seo, B. S. Kim, *Synthesis* **2004**, 2787–2798.

[69] C. Zhu, A. Yoshimura, P. Solntsev, L. Ji, Y. Wei, V. N. Nemykin, V. V. Zhdankin, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10108–10110.

[70] a) P. Müller, C. Boléa, *Molecules* **2001**, *6*, 258–266; b) P. Müller, C. Boléa, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 483–494; für C-H-Insertionen von Iodoniumyliden in Pyrrole siehe: c) C. Batsila, E. P. Gogonas, G. Kostakis, L. P. Hadjiarapoglou, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1511–1514.

[71] G. K. Murphy, F. G. West, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4359–4361.

[72] Übersichtsartikel: A. C. B. Burtoloso, R. M. P. Dias, I. A. Leonarczyk, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5005–5016.

[73] Übersichtsartikel: a) A.-H. Li, L.-X. Dai, V. K. Aggarwal, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2341–2372; b) E. M. McGarrigle, E. L. Meyers, O. Illa, M. A. Shaw, S. L. Riches, V. K. Aggarwal, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5841–5883.

[74] B. M. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1587–1588.

[75] P. Müller, D. Fernandez, P. Nury, J.-C. Rossier, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 935–945.

[76] Für Gold-katalysierte Reaktionen von Sulfoniumyliden über ionische Mechanismen siehe: a) S. Kramer, T. Skrydstrup, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4681–4684; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4759–4762; b) X. Huang, B. Peng, M. Luparia, L. F. R. Gomes, L. F. Veiros, N. Maulide, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8886–8890; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9016–9020; c) X. Huang, S. Klimczyk, L. F. Veiros, N. Maulide, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1105–1110; d) J. Sabbatani, X. Huang, L. Veiros, N. Maulide, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10636–10639; für DFT-Rechnungen und eine Diskussion des Mechanismus siehe: e) S. Klimczyk, X. Huang, H. Kahlig, L. F. Veiros, N. Maulide, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5719–5729.

[77] J. E. Baldwin, R. M. Adlington, C. R. A. Gudfrey, D. W. Golllinsa, J. G. Vaughan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1434–1435; für ein Beispiel einer C-H-Insertion siehe Lit. [75].

[78] a) I. K. Mangion, I. K. Nwamba, M. Shevlin, M. A. Huffman, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3566–3569; für weitere Beispiele siehe: b) I. K. Mangion, R. T. Ruck, N. Rivera, M. A. Huffman, M. Shevlin, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5480–5483; c) C. Molinaro, P. G. Bulger, E. E. Lee, B. Kosjek, S. Lau, D. Gauvreau, M. E. Howard, D. J. Wallace, P. D. O'Shea, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2299–2309.

[79] Übersichtsartikel: a) B. Chattopadhyay, V. Gevorgyan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 862–872; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 886–896; b) A. V. Gulevich, V. Gevorgyan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1371–1373; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1411–1413; c) H. M. L. Davies, J. S. Alford, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5151–5162.

[80] S. Chuprakov, F. W. Hwang, V. Gevorgyan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4757–4759; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4841–4843.

[81] V. Helan, A. V. Gulevich, V. Gevorgyan, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1928–1931.

[82] Y. Shi, A. V. Gulevich, V. Gevorgyan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14191–14195; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14415–14419.

[83] S. Chuprakov, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4463–4466.

[84] a) Y. Xing, G. Sheng, J. Wang, P. Lu, Y. Wang, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1244–1247; siehe auch: b) G. Sheng, K. Huang, Z. Chi, H. Ding, Y. Xing, P. Lu, Y. Wang, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5096–5099.

[85] a) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056–2075; b) J. E. Hein, V. V. Fokin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1302–1315; c) L. Ackermann, H. K. Potukuchia, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4503–4513; d) G. de Miguel, M. Wielopolski, D. I. Schuster, M. A. Fazio, O. P. Lee, C. K. Haley, A. L. Ortiz, L. Echegoyen, T. Clark, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13036–13054; e) B. T. Worrell, J. A. Malik, V. V. Fokin, *Science* **2013**, *340*, 457–460; f) B. Schulze, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2522–2571.

[86] a) S. Chuprakov, S. W. Kwok, L. Zhang, L. Lercher, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18034–18035; für in situ erzeugte 1-Triflyl-4-substituierte Triazole siehe: b) N. Grimster, L. Zhang, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2510–2511; siehe auch: c) J. C. Culhane, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4578–4580; d) M. Zibinsky, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4870–4872; für eine Cyclopropanierung und Umlagerung siehe: e) T. Miura, T. Nakamuro, C.-J. Liang, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15905–15908.

[87] S. W. Kwok, L. Zhang, N. P. Grimster, V. V. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3452–3456; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3520–3524.

[88] B. T. Parr, H. M. L. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10044–10047; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10228–10231.

[89] H. Shang, Y. Wang, Y. Tian, J. Feng, Y. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5662–5666; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5768–5772.

[90] S. Chuprakov, J. A. Malik, M. Zibinsky, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10352–10355.

[91] T. Miura, T. Biyajima, T. Fujii, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 194–196.

[92] a) S. Chuprakov, B. T. Worrell, N. Selander, R. K. Sit, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 195–202; für eine Insertion von Silanolen siehe: b) T. Miura, T. Nakamuro, K. Hiraga, M. Murakami, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10474–10477.

[93] a) T. Miura, T. Tanaka, T. Biyajima, A. Yada, M. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3883–3886; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3975–3978; b) für Propargylalkohole siehe: T. Miura, T. Tanaka, K. Matsumoto, M. Murakami, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16078–16082.

[94] a) J.-M. Yang, C.-Z. Zhu, X.-Y. Tang, M. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5142–5146; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5242–5246; siehe auch: b) R. Rajagopal, C.-H. Chou, C.-C. Chung, P.-C. Lin, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3752–3755; c) S. Park, W.-S. Yong, S. Kim, P. H. Lee, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4468–4471; d) B. Seo, W. H. Jeon, J. Kim, S. Kim, P. H. Lee, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 722–732.

[95] T. Horneff, S. Chuprakov, N. Chernyak, V. Gevorgyan, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14972–14974.

[96] a) B. Chattopadhyay, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3746–3749; für eine intramolekulare Reaktion siehe: b) Y. Shi, V. Gevorgyan, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5394–5396.

[97] T. Miura, M. Yamauchi, M. Murakami, *Chem. Commun.* **2009**, 1470–1471.

[98] M. Zibinsky, V. V. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1507–1510; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1547–1550.

[99] a) S. Chuprakov, S. W. Kwok, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4652–4655; für Cycloadditionen mit Thionsäuretern zur Herstellung von Thiazolen siehe: b) T. Miura, Y. Funakoshi, Y. Fujimoto, J. Nakahashi, M. Murakami, *Org. Lett.*

2015, *17*, 2454–2457; siehe auch: c) X. Ma, S. Pan, H. Wang, W. Chen, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4554–4557; d) F. Medina, C. Besnard, J. Lacour, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3232–3235.

[100] Y. Yang, M.-B. Zhou, X.-H. Ouyang, R. Pi, R.-J. Song, J.-H. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6595–6599; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6695–6699.

[101] D. J. Lee, H. S. Han, J. Shin, E. J. Yoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11606–11609.

[102] J. S. Alford, J. E. Spangler, H. M. L. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11712–11175.

[103] T. Miura, K. Hiraga, T. Biyajima, T. Nakamuro, M. Murakami, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3298–3301.

[104] E. E. Schultz, R. Sarpong, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4696–4699.

[105] B. T. Parr, S. A. Green, H. M. L. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4716–4718.

[106] a) J. E. Spangler, H. M. L. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6802–6805; für Verweise siehe: b) Y. Lian, H. M. L. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 440–441.

[107] T. Miura, Y. Funakoshi, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2272–2275.

[108] N. Selander, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2477–2480.

[109] a) T. Miura, T. Tanaka, K. Hiraga, S. G. Stewart, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13652–13655; siehe auch mit Formamiden: b) T. Miura, Y. Funakoshi, T. Tanaka, M. Murakami, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2760–2763.

[110] a) T. Miura, T. Tanaka, A. Yada, M. Murakami, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1308–1310; siehe auch: b) D. Yadagiri, P. Anbarasan, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15115–15119; c) A. Boyer, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1660–1663; d) A. Boyer, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5878–5881; e) H.-D. Xu, Z.-H. Jia, K. Xu, H. Zhou, M.-H. Shen, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 66–69.

[111] N. Selander, B. T. Worrell, S. Chuprakov, S. Velaparthi, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14670–14673.

[112] R. Liu, M. Zhang, G. Winston-McPherson, W. Tang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4376–4378.

[113] a) T. Miura, Y. Funakoshi, M. Morimoto, T. Biyajima, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17440–17443; siehe auch: b) N. Selander, B. T. Worrell, V. V. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13054–13057; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13231–13234; c) R. Pellicciari, R. Fringuelli, P. Ceccherelli, E. Sisani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 959; d) F. Xiao, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5789–5791.

[114] a) C. R. Solorio-Alvarado, Y. Wang, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11952–11955; siehe auch: b) C. R. Solorio-Alvarado, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11881–11883.

[115] P. R. McGonigal, C. de León, Y. Wang, A. Homs, C. R. Solorio-Alvarado, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13093–13096; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13270–13273.

[116] Y. Wang, M. E. Muratore, Z. Rong, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14022–14026; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14246–14250.

[117] Y. Wang, P. R. McGonigal, B. Herle, M. Besora, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 801–809.

[118] Übersichtsartikel: a) M. Rubin, M. Rubina, V. Gevorgyan, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3117–3179; b) Z.-B. Zhu, Y. Wei, M. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5534–5563; c) F. Miege, C. Meyer, J. Cossy, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 717–734; d) A. Archambeau, F. Miege, C. Meyer, J. Cossy, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1021–1031.

[119] P. Binger, J. McMeeking, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 466–467; *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 518–519.

[120] Y. V. Tomilov, V. G. Borkadov, N. M. Tsvetkova, I. E. Dolgii, O. M. Nefedov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1982**, *31*, 2129.

[121] a) Y. V. Tomilov, E. A. Shapiro, M. N. Protopopova, A. I. Ioffe, I. E. Dolgii, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1985**, 631.

[122] D. Benitez, N. D. Shapiro, E. Tkatchouk, Y. Wang, W. A. Goddard III, F. D. Toste, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 482–486.

[123] M. S. Hadfield, A.-L. Lee, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1333–1335.

[124] A. Padwa, T. J. Blacklock, R. Loza, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2404–2405.

[125] a) F. Miege, C. Meyer, J. Cossy, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4144–4147; b) F. Miege, C. Meyer, J. Cossy, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7810–7822.

[126] F. Miege, C. Meyer, J. Cossy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5932–5937; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6054–6059.

[127] a) A. Archambeau, F. Miege, C. Meyer, J. Cossy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11540–11544; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11708–11712; b) P. Müller, N. Pautex, M. P. Doyle, V. Bagheri, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1233–1241; c) P. Müller, C. Gränicher, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 521–534; d) P. Müller, C. Gränicher, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 129–144.

[128] H. Zhang, B. Wang, H. Yi, Y. Zhang, J. Wang, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3322–3325.

[129] a) J. T. Bauer, M. S. Hadfield, A.-L. Lee, *Chem. Commun.* **2008**, 6405–6407; siehe auch: b) M. S. Hadfield, J. T. Bauer, P. E. Glen, A.-L. Lee, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4090–4095.

[130] a) Z.-B. Zhu, M. Shi, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10219–10222; Übersichtsartikel: b) C. Li, Y. Zeng, J. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2956–2959; c) A. Padwa, J. M. Kassir, S. L. Xu, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6971–6972; siehe auch Lit. [80].

[131] H. Zhang, K. Wang, B. Wang, H. Yi, F. Hu, C. Li, Y. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13234–13238; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13450–13454.

[132] E. Seraya, E. Slack, A. Arifafard, B. F. Yates, C. J. T. Hyland, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4768–4771.

[133] Übersichtsartikel: a) R. K. Shiroodi, V. Gevorgyan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4991–5001; b) X.-Z. Shu, D. Shu, C. M. Schienebecka, W. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7698–7711; c) J. Marco-Contelles, E. Soriano, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1350–1357; d) N. Marion, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2750–2752; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2806–2809; e) R. Dorel, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9028–9072.

[134] D. G. Oelberg, M. D. Schiavelli, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1804–1806.

[135] V. Rautenstrauch, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 950–952.

[136] a) P. A. Caruana, A. J. Frontier, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 10646–10656; für einen Au-katalysierten Prozess mit einem Au-Carben-Intermediat siehe: b) X. Shi, D. J. Gorin, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5802–5803; c) O. N. Faza, C. S. López, R. Alvarez, A. R. de Lera, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2434–2437.

[137] a) B. A. Bhanu Prasad, F. K. Yoshimoto, R. Sarpong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12468–12469; siehe auch: b) B. G. Pujanauksi, B. A. B. Prasad, R. Sarpong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6786–6787; c) J. Zhao, D. A. Clark, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1668–1671.

[138] W. Zi, H. Wu, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3225–3228.

[139] a) E. Mainetti, V. Mouriés, L. Fensterbank, M. Malacria, J. Marco-Contelles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2132–2135; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2236–2239; für detaillierte Untersuchungen siehe: b) J. Marco-Contelles, N. Arroyo, S. Anjum, E. Mainetti, N. Marion, K. Cariou, G. Lemière, V. Mouriès, L. Fensterbank, M. Malacria, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4618–4633; für eine Diskussion des Mechanismus siehe: c) N. Marion, G. Lemière, A. Correa, L. Cavallo, L. Fensterbank, M. Malacria, S. P. Nolan, et al., *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3243–3260; für die Synthese tricyclischer Produkte mit cyclischen Sub-

straten siehe: d) X. Moreau, J.-P. Goddard, M. Bernard, G. Lemière, J. M. López-Romero, E. Mainetti, N. Marion, V. Mouriès, S. Thorimbert, L. Fensterbank, M. Malacria, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 43–48; e) F.-D. Boyer, X. L. Goff, I. Hanna, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5163–5166.

[140] a) Y. Harrak, C. Blaszykowski, M. Bernard, K. Cariou, E. Mainetti, V. Mouriès, A. Dhimane, L. Fensterbank, M. Malacria, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8656–8657; siehe auch: b) C. Blaszykowski, Y. Harrak, M.-H. Goncalves, J.-M. Cloarec, A.-L. Dhimane, L. Fensterbank, M. Malacria, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3771–3774.

[141] a) V. Mamane, T. Gress, H. Krause, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8654–8655; für weitere Anwendungen in der Totalsynthese siehe: b) A. Fürstner, P. Hannena, *Chem. Commun.* **2004**, 2546–2547; c) A. Fürstner, P. Hannena, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3006–3019.

[142] I. D. G. Watson, S. Ritter, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2056–2057.

[143] a) K. Miki, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8505–8513; b) K. Miki, K. Ohe, S. Uemura, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2019–2022.

[144] M. J. Johansson, D. J. Gorin, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18002–18003.

[145] a) D. Garayalde, K. Kruger, C. Nevado, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 911–915; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 941–945; für einen intramolekularen Prozess siehe: b) W. Rao, Sally, S. N. Berry, P. W. H. Chan, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13174–13180; für eine weitere [3+2]-Cycloaddition siehe: c) C. A. Sperger, J. E. Tunen, A. Fiksdahl, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3719–3722.

[146] a) D. J. Gorin, P. Dube, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14480–14481; für die Reaktion eines Enin-Substrats mit Propargylestern siehe: b) D. J. Gorin, I. D. G. Watson, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3736–3737.

[147] W. Rao, M. J. Koh, D. Li, H. Hirao, P. W. H. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7926–7932.

[148] W. Rao, P. W. H. Chan, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 713–718.

[149] a) T. Lauterbach, M. Ganschow, M. W. Hussong, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 680–686; für Migrations- oder Umlagerungsprozesse siehe: b) T. Lauterbach, S. Gatzweiler, P. Nösel, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2481–3487; c) C. H. Oh, J. H. Kim, L. Piao, J. Yu, S. Y. Kim, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10501–10505; d) T. Lauterbach, T. Higuchi, M. W. Hussong, M. Rudolph, F. Rominger, K. Mashima, A. S. K. Hashmi, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 775–781.

[150] a) N. D. Shapiro, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9244–9245; siehe auch: b) B. W. Gung, L. N. Bailey, J. Wonser, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2251–2253; für eine aktuelle [4+3]-Cycloaddition mit Furan siehe: c) J.-M. Yang, X.-Y. Tang, M. Shi, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4534–4540.

[151] N. D. Shapiro, Y. Shi, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11654–11655.

[152] a) E. Rettenmeier, A. M. Schuster, M. Ru-dolph, F. Rominger, C. A. Gade, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5880–5884; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5993–5997; für eine intramolekulare [3+2]-Cycloaddition siehe: b) J. Liu, M. Chen, L. Zhang, Y. Liu, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1009–1013.

[153] a) H. Zheng, J. Zheng, B. Yu, Q. Chen, X. Wang, Y. He, Z. Yang, X. She, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1788–1789; siehe auch: b) X. Huo, C. Zhao, G. Zhao, S. Tang, H. Li, X. Xie, X. She, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 892–895; für Anwendungen in der Synthese cyclischer Ether und Amine mittlerer Ringgröße siehe: c) C. Zhao, X. Xie, S. Duan, H. Li, R. Fang, X. She, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10789–10793; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10965–10969.

[154] Y. Shibata, K. Noguchi, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7896–7898.

[155] a) X.-Z. Shu, S. Huang, D. Shu, I. A. Guzei, W. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8153–8156; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8303–8306; b) X.-Z. Shu, X. Li, D. Shu, S. Huang, C. M. Schienebeck, X. Zhou, P. J. Robichaux, W. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5211–5221.

[156] a) X.-Z. Shu, C. M. Schienebeck, W. Song, I. A. Guzei, W. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13601–13605; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13846–13850; zum Effekt eines Esters siehe: b) C. M. Schienebeck, P. J. Robichaux, X. Li, L. Chen, W. Tang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2616–2618; für DFT-Rechnungen siehe: c) X. Xu, P. Liu, X.-Z. Shu, W. Tang, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9271–9274.

[157] a) C. Brancour, T. Fukuyama, Y. Ohta, I. Ryu, A. L. Dhimane, L. Fensterbank, M. Malacria, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5470–5472; für Untersuchungen zu ähnlichen [5+1]-Cycloadditionen siehe: b) T. Fukuyama, Y. Ohta, C. Brancour, K. Miyagawa, I. Ryu, A.-L. Dhimane, L. Fensterbank, M. Malacria, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7243–7247.

[158] G. Li, G. Zhang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3740–3741.

[159] M. Uemura, I. D. G. Watson, M. Katsukawa, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3464–3465.

[160] a) C. A. Witham, P. Mauleón, N. D. Shapiro, B. D. Sherry, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5838–5839; siehe auch: b) H. Kataoka, K. Watanabe, K. Goto, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4181–4184; siehe auch Lit. [126a].

[161] C. Vovard-Le Bray, S. Dérien, P. H. Dixneuf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1439–1442; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1467–1470.

[162] a) B. M. Trost, A. Breder, B. M. O'Keefe, M. Rao, A. W. Franz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4766–4769; für eine intramolekulare Michael-Addition mithilfe dieser Strategie siehe: b) B. M. Trost, A. Breder, B. Kai, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1708–1711; c) B. M. Trost, R. C. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11970–11978; d) B. M. Trost, R. C. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9586–9587.

[163] B. M. Trost, M. C. Ryan, M. Rao, T. Z. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17422–17425.

[164] X. Li, W. Song, W. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16797–16800; für Beispiele mit Propargylethern siehe: K. Saito, H. Sogou, T. Suga, H. Kusama, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 689–691; D. Shu, W. Song, X. Li, W. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3237–3240; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3319–3322.

[165] a) C. Aubert, O. Buisine, M. Malacria, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 813–834; b) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326–3350; c) L. Fensterbank, M. Malacria, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 953–965; d) C. Obradors, A. M. Echavarren, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 902–912.

[166] a) B. M. Trost, G. J. Tanoury, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1636–1638; b) B. M. Trost, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1085–1087; *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1130–1132.

[167] N. Chatani, T. Morimoto, T. Muto, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6049–6050.

[168] N. Chatani, K. Kataoka, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9104–9105.

[169] a) C. Fernández-Rivas, M. Méndez, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1221–1222; b) A. Fürstner, H. Szillat, F. Stelzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6785–6786.

[170] C. Nevado, L. Charrault, V. Michelet, C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, M. Méndez, M.-N. Rager, J.-P. Genêt, A. M. Echavarren, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 706–713.

[171] C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Buñuel, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2402–2406; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2456–2460.

[172] P. Pérez-Galán, E. Herrero-Gómez, D. T. Hog, N. J. A. Martin, F. Maseras, A. M. Echavarren, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 141–149.

[173] L. Charrault, V. Michelet, R. Taras, S. Gladiali, J.-P. Genêt, *Chem. Commun.* **2004**, 850–851.

[174] a) M. R. Luzung, J. P. Markham, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10858–10859; b) L. Zhang, S. Kozmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11806–11807.

[175] C. Nieto-Oberhuber, S. López, M. P. Muñoz, D. J. Cárdenas, E. Buñuel, C. Nevado, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6146–6148; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6302–6304.

[176] Y. Odabachiana, F. Gagasz, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 379–386.

[177] V. López-Carrillo, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9292–9294.

[178] Übersichtsartikel: R. Dorel, A. M. Echavarren, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7321–7332.

[179] J. Blum, H. Beer-Kraft, Y. Badrieh, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5567–5569.

[180] Übersichtsartikel: a) A. Marinetti, H. Jullien, A. Voituriez, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4884–4908; b) I. D. G. Watson, F. D. Toste, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2899–2919.

[181] D. Brissy, M. Skander, H. Jullien, P. Retailleau, A. Marinetti, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2137–2139.

[182] C.-M. Chao, D. Beltrami, P. Y. Toullec, V. Michelet, *Chem. Commun.* **2009**, 6988–6990.

[183] a) H. Teller, S. Flügge, R. Goddard, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1949–1953; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1993–1997; b) H. Teller, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7764–7767; c) H. Teller, M. Corbet, L. Mantilli, G. Gopakumar, R. Goddard, W. Thiel, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15331–15342.

[184] a) K. Yavari, P. Aillard, Y. Zhang, F. Nuter, P. Retailleau, A. Voituriez, A. Marinetti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 861–865; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 880–884; b) P. Aillard, A. Voituriez, D. Dova, S. Cauteruccio, E. Licandro, A. Marinetti, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12373–12376.

[185] a) T. Nishimura, T. Kawamoto, M. Nagaosa, H. Kumamoto, T. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1638–1641; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1682–1685; siehe auch: b) T. Nishimura, Y. Maeda, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3674–3677; c) T. Nishimura, Y. Takiguchi, Y. Maeda, T. Hayashi, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1374–1382.

[186] M. Barbazanges, M. Augé, J. Moussa, H. Amouri, C. Aubert, C. Desmarests, L. Fensterbank, V. Gandon, M. Malacria, C. Ollivier, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13789–13794.

[187] Übersichtsartikel: a) K. Miki, S. Uemura, K. Ohe, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1068–1073; b) K. Ohe, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 2153–2161.

[188] a) K. Miki, F. Nishino, K. Ohe, S. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5260–5261; für eine frühere Arbeit siehe: b) K. Miki, T. Yokoi, F. Nishino, K. Ohe, S. Uemura, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 228–234.

[189] C. H. Oh, S. J. Lee, J. H. Lee, Y. J. Na, *Chem. Commun.* **2008**, 5794–5796.

[190] K. Miki, Y. Washitake, K. Ohe, S. Uemura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1857–1860; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1893–1896.

[191] R. Vicente, J. González, L. Riesgo, J. González, L. A. López, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8063–8067; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8187–8191.

[192] M. J. González, L. A. López, R. Vicente, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5780–5783.

[193] J. Ma, H. Jiang, S. Zhu, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4472–4475.

[194] F. Nishino, K. Miki, Y. Kato, K. Ohe, S. Uemura, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2615–2617.

[195] K. Miki, Y. Kato, S. Uemura, K. Ohe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81*, 1158–1165.

[196] J. Barluenga, L. Riesgo, R. Vicente, L. A. López, M. Tomás, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13528–13529.

[197] Für $ZnCl_2$ -katalysierte Reaktionen mit X-H-Substraten (X = O, N) ohne Zinkcarben-Intermediate siehe: J. González, J. González, C. Pérez-Calleja, L. A. López, R. Vicente, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5853–5857; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5965–5969.

[198] Y. Kato, K. Miki, F. Nishino, K. Ohe, S. Uemura, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2619–2621.

[199] a) T. Wang, J. Zhang, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4270–4273; b) H. Cao, H. Zhan, J. Cen, J. Lin, Y. Lin, Q. Zhu, M. Fu, H. Jiang, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1080–1083.

[200] J. González, L. A. López, R. Vicente, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8536–8538.

[201] Y. Xia, S. Qu, Q. Xiao, Z.-X. Wang, P. Qu, L. Chen, Z. Liu, L. Tian, Z. Huang, Y. Zhang, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13502–13511.

[202] H. Zhan, X. Lin, Y. Qiu, Z. Du, P. Li, Y. Li, H. Cao, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2284–2287.

[203] F. Hu, Y. Xia, C. Ma, Y. Zhang, J. Wang, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4082–4085.

[204] a) Y. Xia, Z. Liu, R. Ge, Q. Xiao, Y. Zhang, J. Wang, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11233–11235; für Rhodium-katalysierte Reaktionen mit terminalen Alkinen siehe: b) M. J. González, E. López, R. Vicente, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 5379–5381.

[205] Übersichtsartikel: a) J. Xiao, X. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7226–7236; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7364–7375; b) L. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 877–888; c) H.-S. Yeom, S. Shin, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 966–977.

[206] H.-S. Yeom, J.-E. Lee, S. Shin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7040–7043; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7148–7151.

[207] G. Song, D. Chen, Y. Su, K. Han, C.-L. Pan, A. Jia, X. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7791–7796; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7937–7942.

[208] J. Jeong, H.-S. Yeom, O. Kwon, S. Shin, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1977–1981.

[209] a) N. D. Shapiro, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4160–4161; für diesen Prozess wurde ein Mechanismus über eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung vorgeschlagen, siehe: b) B. Lu, Y. Li, Y. Wang, D. H. Aue, Y. Luo, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8512–8524; für eine aktuelle Reaktion unter Ringexpansion, die bevorzugt nicht über ein Carben abläuft siehe: c) M. Chen, Y. Chen, N. Sun, J. Zhao, Y. Liu, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1200–1204; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1216–1220.

[210] H.-S. Yeom, Y. Lee, J.-E. Lee, S. Shin, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4744–4752.

[211] H.-S. Yeom, E. So, S. Shin, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1764–1767.

[212] a) D. J. Gorin, N. R. Davis, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11260–11261; für einen $PtCl_4$ -katalysierten Prozess siehe: b) K. Hiroya, S. Matsumoto, M. Ashikawa, K. Ogiwara, T. Sakamoto, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5349–5352; siehe auch: c) Z.-Y. Yan, Y. Xiao, L. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8624–8627; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8752–8755.

[213] G. Li, L. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5156–5159; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5248–5251.

[214] H.-S. Yeom, Y. Lee, J. Jeong, E. So, S. Hwang, J.-E. Lee, S. S. Lee, S. Shin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1611–1614; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1655–1658.

[215] D. Vasu, H.-H. Hung, S. Bhunia, S. A. Gawade, A. Das, R.-S. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6911–6914; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7043–7046.

[216] a) D. Qian, J. Zhang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11152–11154; siehe auch: b) K. Ji, L. Zhang, *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 34–38; in der Totalsynthese: c) A. Homs, M. E. Muratore, A. M. Echavarren, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 461–463.

[217] R. Liu, G. N. Winston-McPherson, Z.-Y. Yang, X. Zhou, W. Song, I. A. Guzei, X. Xu, W. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8201–8204.

[218] D. Qian, H. Hu, F. Liu, B. Tang, W. Ye, Y. Wang, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13751–13755; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13971–13975.

[219] K. Ji, Z. Zheng, Z. Wang, L. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1245–1249; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1261–1265.

[220] a) L. Ye, L. Cui, G. Zhang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3258–3259; für ein weiteres Beispiel siehe: b) L. Ye, W. He, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8550–8551; für erfolglose Versuche mit Arylsulfoxiden als externe Oxidationsmittel siehe: c) A. B. Cuenca, S. Montserrat, K. M. Hosain, G. Mancha, A. Lledós, M. Medio-Simón, G. Ujaque, G. Asensio, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4906–4909; d) C.-W. Li, K. Pati, G.-Y. Lin, S. M. A. Sohel, H.-H. Hung, R.-S. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9891–9894; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10087–10090.

[221] L. Ye, W. He, L. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3236–3239; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3294–3297.

[222] Y. Wang, K. Ji, S. Lan, L. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1915–1918; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1951–1954.

[223] a) Y. Wang, Z. Zheng, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5316–5319; für eine formale sp^3 -C-H-Insertion siehe: b) S. Bhunia, S. Ghorpade, D. B. Huple, R.-S. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2939–2942; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2993–2996.

[224] K. Ji, Y. Zhao, L. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6508–6512; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6636–6640.

[225] G. Wu, R. Zheng, J. Nelson, L. Zhang, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1229–1234.

[226] a) J. Li, K. Ji, R. Zheng, J. Nelson, L. Zhang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4130–4133; für ein weiteres Beispiel siehe: b) M. D. Santos, P. W. Davies, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6001–6004.

[227] W. He, C. Li, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8482–8485.

[228] Y. Luo, K. Ji, Y. Li, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17412–17415.

[229] P. W. Davies, A. Cremonesi, L. Dumitrescu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8931–8935; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9093–9097.

[230] A. Mukherjee, R. B. Dateer, R. Chaudhuri, S. Bhunia, S. N. Karad, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15372–15375.

[231] a) A.-H. Zhou, Q. He, C. Shu, Y.-F. Yu, S. Liu, T. Zhao, W. Zhang, X. Lu, L.-W. Ye, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1265–1271; für eine neue Pyrrolsynthese mit 2H-Azirinen siehe: b) L. Zhu, Y. Yu, Z. Mao, X. Huang, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 30–33.

[232] B. Lu, C. Li, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14070–14072; siehe auch: P. Nösel, L. N. d. S. Comprido, T. Lauterbach, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15662–15666.

[233] a) K. Ji, J. Nelson, L. Zhang, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1925–1930; b) K. Ji, B. D'Souza, J. Nelson, L. Zhang, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *770*, 142–145; c) N. Sun, M. Chen, Y. Liu, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4055–4067.

[234] C. Li, L. Zhang, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1738–1741.

[235] a) J. A. Marshall, E. D. Robinson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3450–3451; siehe auch: b) J. A. Marshall, X.-J. Wang, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 960–969; c) J. A. Marshall, X.-J. Wang, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3387–3396; d) J. A. Marshall, G. S. Bartley, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7169–7171; e) J. A. Marshall, E. M. Wallace, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 796–797.

[236] a) A. S. K. Hashmi, T. L. Ruppert, T. Knöfel, J. W. Bats, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7295–7304; b) A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2285–2288; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2382–2385; für eine effiziente [Au(TPP)]Cl-katalysierte Synthese von Furan siehe: c) C.-Y. Zhou, P. W. H. Chan, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 325–328.

[237] a) A. W. Sromek, M. Rubina, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10500–10501; für eine detaillierte Untersuchung der unterschiedlichen migrierenden Substituenten siehe: b) A. S. Dudnik, A. W. Sromek, M. Rubina, J. T. Kim, A. V. Kel'in, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1440–1452; für vergleichbare allenylsubstituierte Sulfidsubstrate siehe: L. Peng, X. Zhang, M. Ma, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1905–1908; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1937–1940.

[238] Y. Xia, A. S. Dudnik, V. Gevorgyan, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6940–6941.

[239] a) A. S. Dudnik, V. Gevorgyan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5195–5197; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5287–5289; b) A. S. Dudnik, Y. Xia, Y. Li, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7645–7655; siehe auch: R. K. Shiroodi, C. R. Vera, A. S. Dudnik, V. Gevorgyan, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 3251–3254.

[240] Y. Xia, Y. Xia, R. Ge, Z. Liu, Q. Xiao, Y. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3917–3921; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3998–4002.

[241] a) S. Ma, J. Zhang, *Chem. Commun.* **2000**, 117–118; b) S. Ma, J. Zhang, L. Lu, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2447–2456; siehe auch: c) S. Ma, Z. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1775–1778; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1853–1856; d) Y. Li, J. P. Brand, J. Waser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6743–6747; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6875–6879.

[242] W. Kong, C. Fu, S. Ma, *Chem. Commun.* **2009**, 4572–4574, für ähnliche Beispiele siehe: X. Huang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6398–6399; X. Huang, L. Zhang, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4627–4630.

[243] W. Kong, C. Fu, S. Ma, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 2164–2173.

[244] W. Kong, Y. Qiu, X. Zhang, C. Fu, S. Ma, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2339–2347.

[245] Y. Qiu, C. Fu, X. Zhang, S. Ma, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10314–10322.

[246] a) W. Kong, C. Fu, S. Ma, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13134–13137; b) Y. Qiu, D. Ma, C. Fu, S. Ma, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 1666–1671.

[247] a) W. Kong, C. Fu, S. Ma, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 6545–6555; b) Y. Qiu, D. Ma, C. Fu, S. Ma, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 6305–6312.

[248] a) Y. Qiu, J. Zhou, C. Fu, S. Ma, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14589–14593; siehe auch: b) Z. Zhang, X. Tang, Q. Xu, M. Shi, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10625–10631; c) Y. Qiu, W. Kong, C. Fu, S. Ma, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 6198–6201; d) C. Zhu, S. Ma, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1542–1545.

[249] a) S.-T. Liu, K. R. Reddy, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 315–322; b) M. Gómez-Gallego, M. J. Mancheño, M. A. Sierra, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 44–53 und die darin zitierten Referenzen; c) H. G. Raubenheimer, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16959–16973; d) K. H. Dötz, J. Stendel, Jr., *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3227–3274.

[250] E. O. Fischer, H. J. Beck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 72–73; *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 44–45.

[251] M. Fañanás-Mastral, F. Aznar, *Organometallics* **2009**, *28*, 666–668.

[252] a) G. Seidel, B. Gabor, R. Goddard, B. Heggen, W. Thiel, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 879–882; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 898–901; b) G. Seidel, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4807–4811; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4907–4911.

[253] a) C. Werlé, R. Goddard, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15452–15456; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15672–15676; siehe auch: b) K. P. Kornecki, J. F. Briones, V. Boyarskikh, F. Fullilove, J. Autschbach, K. E. Schrote, K. M. Lancaster, H. M. L. Davies, J. F. Berry, *Science* **2013**, *342*, 351–354.

[254] a) J. Barluenga, P. Barrio, L. A. López, M. Tomás, S. García-Granda, C. Alvarez-Rúa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3008–3011; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3116–3119; b) J. C. del Amo, M. J. Mancheño, M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra, *Organometallics* **2004**, *23*, 5021–5029.

[255] a) R. Aumann, I. Göttker-Schnetmann, R. Fröhlich, O. Meyer, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2545–2561; b) I. Göttker-Schnet-

mann, R. Aumann, *Organometallics* **2001**, *20*, 346–354; c) I. Göttker-Schnetmann, R. Aumann, K. Bergander, *Organometallics* **2001**, *20*, 3574–3581; d) J. Barluenga, P. Barrio, L. A. López, M. Tomás, S. García-Granda, C. Alvarez-Rúa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3008–3011; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3116–3119; e) J. Barluenga, R. Vicente, L. A. López, E. Rubio, M. Tomás, C. Alvarez-Rúa, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 470–471; f) K. Kamikawa, Y. Shimizu, H. Matsuzaka, M. Uemura, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5922–5928; g) J. Barluenga, P. Barrio, L. Riesgo, L. A. López, M. Tomás, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7547–7551; h) J. Barluenga, P. Barrio, L. Riesgo, L. A. López, M. Tomás, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14422–14426.

[256] a) J. Barluenga, R. Vicente, P. Barrio, L. A. López, M. Tomás, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5974–5975; b) J. Barluenga, R. Vicente, P. Barrio, L. A. López, M. Tomás, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14354–14355; c) J. Barluenga, R. Vicente, L. A. López, M. Tomás, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7050–7054; d) J. Barluenga, R. Vicente, L. A. López, M. Tomás, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6335–6339.

[257] K. Kamikawa, Y. Shimizu, S. Takemoto, H. Matsuzaka, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4011–4014.

Eingegangen am 30. August 2015,
veränderte Fassung am 5. Dezember 2015
Online veröffentlicht am 16. Juni 2016
Übersetzt von Dr. Farina Schill, Göttingen