

# Metallkatalyse

Auch das vergangene Jahr war nicht arm an interessanten Entwicklungen auf dem Gebiet der homogenen Metallkatalyse. Neben Versuchen, altbewährte und neue Reaktionssequenzen übergangsmetallvermittelter Transformationen für die chemo- und stereoselektive organische Synthese nutzbar zu machen, rückte das rationale Liganden- und Katalysatordesign in den Vordergrund des aktuellen Interesses – und damit auch ein detaillierteres Verständnis des eigentlichen Katalysevorgangs. Im Trend lagen hier vor allem, wie schon in den Jahren zuvor, die Metathese- und Kreuzkupplungsreaktionen. Aber auch im Bereich „innovativerer“ Reaktionen wie den übergangsmetallkatalysierten C-H- und C-C-Bindungsaktivierungen in homogener Phase ließen sich eindeutige Schwerpunkte verzeichnen.

## Cycloadditionen

Bei der Entwicklung neuer Methoden für die Organische Chemie nehmen übergangsmetallvermittelte und -katalysierte Cycloadditionen seit einigen Jahren eine Schlüsselstellung ein. Ihr beeindruckendes Synthesepotential beruht im wesentlichen auf dem Vermögen von Übergangsmetallen, in einem Syntheseschritt – meist unter Kontrolle der Regio- und Stereochemie – mehrere Bindungen gleichzeitig zu knüpfen. Im vergangenen Jahr hat es zahlreiche anregende Entwicklungen gegeben, die neue leistungsfähige Zugänge zu cyclischen Systemen aus bis zu sieben Atomen eröffneten.

Über einen viel versprechenden Zugang zu  $\gamma$ -Lactamen aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Iminen berichtete zum Beispiel die Gruppe von S. Murai. Die Synthese der Lactame gelingt durch eine carbonylative [4+1]-Cycloaddition unter  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -Katalyse;<sup>1)</sup> durch eine vergleichbare intermolekulare [2+2+1]-Cycloadditionssequenz – ausgehend von  $\alpha$ -Keto-estern oder 1,2-Diketonen, Kohlenmonoxid und Ethylen – gelingt auch die Darstellung von  $\gamma$ -Butyrolactonen mit einer weiteren funktionellen Gruppe in  $\gamma$ -Position.<sup>2)</sup>

Pauson-Khand-Reaktionen gelten inzwischen als „Klassiker“ der übergangsmetallvermittelten Cycloadditionen. Dennoch kann ein nach wie vor andauerndes Interesse an diesen geschätzten Dreikomponentenreaktionen verzeichnet werden. Aktuelle Arbeiten konzentrieren sich auf den methodischen Ausbau der synthetisch wertvolleren intramolekularen Reaktionsvariante, den Einsatz neuer funktionalisierter acetylenischer und olefinischer Cycloadditionsbausteine sowie auf die Entwicklung leistungsfähiger Katalyseprotokolle.<sup>3,4)</sup> Die Verwendung chiraler Hilfsgruppen in der  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -vermittelten Pauson-Khand-Reaktion kann in vielen Fällen ein praktikabler Weg für die Synthese enantiomerenreiner Verbindungen sein. In diesem Zusammenhang hat J. C. Carretero die (*S*)-*tert*-Butylsulfinylgruppe als effiziente chirale Hilfsgruppe in hoch diastereoselektiv verlaufenden Pauson-Khand-Reaktionen (*de* > 96%) untersucht.<sup>5)</sup> Sie lässt sich durch eine Wittig-Horner-Olefinierung recht einfach ins 1,6-En-in einbringen und nach erfolgter Cycloaddition reaktiv entfernen.

Im vergangenen Jahr erschienen gleich zwei Totalsynthesen, die aus dem beträchtlichen Leistungsvermögen der [2+2+1]-Cycloadditionen schöpften und erneut deren Stellenwert in der Naturstoffsynthese dokumentierten. J. Cassayre und S. Z. Zard beispielsweise konnten über eine sehr kurze, enantioselective Synthese von (–)-Dendrobin (13 Stufen) berichten; hierbei setzten sie auf die Zuverlässigkeit der klassischen in-tramolekularen  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -vermittelten Pauson-Khand-Reaktion zum Aufbau des zentralen tricyclischen Ringsystems.<sup>6)</sup> Die intramolekulare [2+2+1]-Cycloaddition eines 1,5-In-allens, eingeleitet durch  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , war auch der Schlüsselschritt in der eleganten Synthese des ( $\pm$ )-Hydroxymethylacetylfulvens (HMAF) – eines Illudin-Analogons, das sich bereits in der klinischen Phase II zur Behandlung von Lungen- und Brusttumoren befindet (Abbildung 1). Im Gegensatz zu vergleichbaren cobaltvermittelten Umsetzungen verlief die durch Molybdänhexacarbonyl bewirkte Cycloaddition ausgesprochen regioselectiv.<sup>7)</sup>

Übergangsmetallkatalysierte Cyclotrimerisierungen von Alkinen haben sich seit den Pionierarbeiten von Reppe zu einer leistungsfähigen Methode für die Synthese hochsubstituierter und/oder hochfunktionalisierter Benzolderivate entwickelt. Dennoch sind diese äußerst nützlichen [2+2+2]-Cycloadditionen mechanistisch weitaus weniger gut verstanden, als die zahlreichen Anwendungsbeispiele vermuten lassen. Eine in der Literatur kontrovers geführte Diskussion ist die Frage, ob Cyclotrimerisierungen von Acetylenen durch die Insertion des Alkins in ein Metallacyclopentadien abgeschlossen werden – unter Bildung eines Metallacycloheptatriens, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung – oder ob der letzte Schritt dieser Cyclotrimerisierung über die Diels-Alder-Reaktion eines Alkins mit einem Metallacyclopentadien-Intermediat läuft. Für den CpCo-katalysierten Fall wurde dieses Problem mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie im Detail durchleuchtet – die zweite Alternative scheint demnach die wahrscheinlichere zu sein.<sup>8)</sup> [2+2+2]-Cycloadditionen beschäftigten aber nicht nur die Theoretiker: Das CpCo-Fragment eröffnete neue Wege zu Steganonen und zickzackförmigen [4]- und [5]Phenylenen;<sup>9,10)</sup> eine rhodiumkatalysierte gekreuzte [2+2+2]-Cycloaddition erlaubte die Synthese oligofunktionalisierter Indoline.<sup>12)</sup> Bemerkenswert war auch eine konvergente Synthese von Dendrimern durch die  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierte Cyclotrimerisierung acetylenverknüpfter Dendrimeruntereinheiten.<sup>11)</sup>

Die naheliegende Verwendung von Dehydrobenzolen und Arinen in metallkatalysierten Cyclootrimerisierungen blieb lange Zeit unberücksichtigt – eine Lücke, die von D. Pérez et al. nun geschlossen wurde.<sup>13)</sup> Ihnen gelang die palladiumkatalysierte gekreuzte [2+2+2]-Cycloaddition von in situ erzeugten Dehydrobenzolen mit Acetylen-carbonsäuredimethylestern.<sup>14)</sup> Die Chemo-selektivität der Reaktion lässt sich interessanterweise durch die Wahl des Katalysators steuern: Je nach verwendetem Palladiumkomplex entstehen entweder Phenanthrene oder Naphthalene (Gleichung 1). Ein sehr erstaunliches Ergebnis für eine rein intermolekulare Cycloaddition mit drei Komponenten.

Rhodiumkatalysierte [5+2]-Cycloadditionen von Vinylcyclopropanen an Alkine und Olefine erlauben einen sehr flexiblen und effizienten Zugang zu Siebenringen und werden seit einiger Zeit von P.A. Wender und Mitarbeitern untersucht. Eine höchst interessante Frage ist, wie sich das Substitutionsmuster am Cyclopropanring auswirkt auf den regio- und stereochemischen Verlauf dieser außergewöhnlichen Cycloaddition – die schließlich einen C-C-Bindungsbruch im Fortgang der Metallkatalyse beinhaltet. Dieser Fragestellung ist Wender nun in einer ersten Studie nachgegangen.<sup>15)</sup> Er setzte stereochemisch definierte 1,2-disubstituierte Cyclopropane, die prinzipiell zu vier stereoisomeren Produkten führen können, in Gegenwart eines kationischen Rhodiumkatalysators um. Die Reaktionen ergaben in sehr hohen Ausbeuten jeweils nur ein einziges Isomer (Gleichung 2): Im Verlaufe der Cycloaddition wurde jeweils lediglich die am wenigsten substituierte Cyclopropanringbindung gebrochen; die 1,2-Stereochemie des Dreirings findet sich in einer 1,4-Stereorelation im Produkt wieder. Auch mono-, di- und trisubstituierte Allene lassen sich damit Gewinn bringend in intramolekularen [5+2]-Cycloadditionen einsetzen – auch dann, wenn während der Reaktion ein quarternäres Zentrum gebildet wird.<sup>16)</sup> Werden chirale Allene verwendet, wird deren Chiralität sogar vollständig auf das Siebenringprodukt übertragen (Gleichung 3).

## Kreuzkupplungen

Palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen sind aus dem Methodenpotential des organischen Chemikers nicht mehr wegzudenken. Sie haben nicht nur in der Natur- und Wirkstoffsynthese zahlreiche Anwendungen gefunden. Bisher musste man bei diesen Reaktionen allerdings auf die zwar reaktiven, aber auch teureren Arylbromide und -iodide zurückgreifen, denn Chlorarene galten lange Zeit als ungeeignet für die Palladiumkatalyse. Im letzten Jahr erschienen allerdings Arbeiten der Gruppen S. L. Buchwald, G. C. Fu und J. F. Hartwig, die in diesem Zusammenhang ruhig als „Durchbruch“ bezeichnet werden können. Ihren Arbeitsgruppen gelang nicht nur die Entwicklung eines rationalen Katalyseprotokolls für die Aktivierung von Chlorarenen: Vielmehr konnten sie diese auch in „etablierten“ Kreuzkupplungsreaktionen, beispielsweise den Heck-, Stille-, und Suzuki-Reaktionen, wirkungsvoll einsetzen. Auch in den neueren Varianten dieser Umsetzungen, den Arylamierungen, Arylethersynthesen und  $\alpha$ -Arylierungen von Carbonylverbindungen können Chlorarene jetzt glänzen. Dem Erfolg ging ein gewisses Umdenken voraus. Anfangs setzte man noch auf die Verwendung elektronenreicher zweizähliger Pd-Liganden wie (1) und (2); bald stellte sich jedoch heraus, dass – frei nach dem Motto „less is more“ – sterisch anspruchsvolle elektronenreiche Monophosphane wie die synthetisch leicht zugänglichen Phosphane (3) und (4), bzw. das kommerziell erhältliche P(*t*Bu)<sub>3</sub>, (5), die besseren Kandidaten für die Palladiumkatalyse sind. Man nimmt nun an, dass elektronenreichere Phosphane die oxidative Addition des Palladiumkatalysators an Arylchloride erleichtern, während der relativ große Raumbedarf der Liganden seinerseits die reduktive Eliminierung zu den Reaktionsprodukten fördert.

Suzuki-Kupplungen mit Arylchloriden, basierend auf dem Katalysatorsystem Pd(OAc)<sub>2</sub>/(3), lassen sich unter sehr milden Reaktionsbedingungen durchführen – selbst bei Raumtemperatur (Gleichung 4).<sup>17)</sup> In einigen Fällen ließ sich die Katalysatormenge ohne signifikante Ausbeuteverluste auf weniger als 10<sup>-2</sup> Molprozent herabsetzen – eine Katalysatorkonzentration, die für Suzuki-Kupplungen mit Arylchloriden bisher noch nie ausgereicht hatte. Auch Kupplungen von elektronenarmen, elektronisch neutralen oder elektronenreichen Chlorarenen mit primären und sekundären Aminen vermittelt dieses neue Katalysatorsystem in exzellenten Ausbeuten und erstmals bei Raumtemperatur (Gleichung 5).

G.C. Fu und A.F. Littke berichteten über die Verwendung von Arylchloriden in Stille-Kupplungen.<sup>18)</sup> Die Verknüpfung von Organozinnverbindungen mit *p*-Chloranisol gelang ihnen in ausgezeichneten Ausbeuten mit Hilfe des Katalysators Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>/(5) unter Zusatz von CsF. Bemerkenswerterweise konnte Fu und Littke unter diesen Bedingungen auch Alkylgruppen übertragen, die sich in Stille-Kupplungen ansonsten reaktionsträge verhalten (Gleichung 6). Auch Diarylethersynthesen, die auf palladiumkatalysierten Kreuzkupplungen zwischen elektronisch nicht aktivierten Arylchloriden und Phenolen oder Phenolaten basieren, sind durch die Verwendung elektronenreicher sterisch anspruchsvoller Monophosphanliganden kein ernst zu nehmendes Problem mehr – dank der Gruppen Hartwig, die in diesen Fällen auf Natriumphenolate und Palladiumkatalysatoren mit den Liganden (4) und (5) (Gleichung 7) setzte,<sup>19)</sup> und Buchwald, die Phenole in Gegenwart von K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und dem Katalysatorsystem Pd(OAc)<sub>2</sub>/(3) mit Arylhalogeniden zur Reaktion brachte.<sup>20)</sup> Erfolgreiche Arbeiten zur  $\alpha$ -Arylierung von Carbonylverbindungen mit Chlorarenen in Gegenwart von NaOtBu sind ein weiteres Indiz für den schnellen Erfolg dieser neuen Kreuzkupplungsreaktionen: Auch in diesem Fall griff man auf einen Palladiumkatalysator mit dem Liganden (5) zurück (Gleichung 8).<sup>21)</sup>

Die Erkenntnis, dass elektronenreiche Phosphanliganden mit großem Raumbedarf palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen mit Arylchloriden auf effiziente Weise ermöglichten, legte natürlich den Einsatz der Wanzlick-Arduengo-Carbenliganden in diesen Reaktionen nahe. Tatsächlich konnten Palladiumkatalysatoren basierend auf dem Liganden (6) in Suzuki-Reaktionen<sup>22)</sup> und Arylaminierungen mit Chloraromaten verwendet werden.<sup>23)</sup>

## Metathese

N-Heterocyclische Carbene etablierten sich auch in der Koordinationssphäre von Ruthenium-Alkyliden-Komplexen für die Olefinmetathese (ein Beispiel dafür ist (7)) als interessante Alternative zu den weitverbreiteten Phosphanliganden.<sup>24)</sup> Dass das volle Potential dieser neuen Katalysatorklasse erst dann ganz ausgeschöpft werden kann, wenn man sie mit koordinativ labileren Liganden am Ruthenium-Zentralatom kombiniert, zeigte die Arbeitsgruppe um W. A. Herrmann am Beispiel der Komplexe (8) und (9).<sup>25)</sup> Die Synergie von Wanzlick-Arduengo-Carbenen und koordinativ labilen Liganden ermöglichte Herrmann die Entwicklung von Metathesekatalysatoren mit hohen katalytischen Aktivitäten und hervorragenden Stabilitäten – sogar gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Ein hervorzuhebendes Merkmal dieser neuen Katalysatoren ist ihre ausgezeichnete Aktivität bei der Synthese tetrasubstituierter Cycloalkene durch Ringschlussmetathese – eine Domäne, die bisher dem wesentlich empfindlicheren Schrock-Katalysator vorbehalten war.

Nicht die Phosphandissoziation, die als initiiender Schritt bei der Metathesereaktion mit Grubbs-Komplexen angenommen wird, sondern die Chlorid dissoziation führt zu einer drastischen Erhöhung der katalytischen Aktivität bei Ruthenium-Alkylidenkomplexen mit fixierter *cis*-Anordnung von Phosphanliganden. Diese Komplexe, vorgestellt von P. Hofmann et al., stellen einen neuen Typ kationischer Metathesekatalysatoren dar.<sup>26)</sup> Die katalytische Aktivität der neutralen Komplexe (10) konnte durch Reaktion mit Trimethylsilyltriflat drastisch erhöht werden; daraus gingen neue kationische Carbenkomplexe (11) hervor, die bei ROMP-Reaktionen eine ausgesprochene Effizienz an den Tag legten.

Ringschließende Metathesereaktionen werden in zunehmenden Maße für den rationalen Aufbau strukturell komplexer Natur- und Wirkstoffe herangezogen; vom Synthesepotential dieser Reaktionen wird insbesondere bei Makrocyclisierungen Gebrauch gemacht. Gleich zweimal auf die ringschließende Olefinmetathese und einmal auf eine gute Portion Glück setzte die Gruppe um S.F. Martin bei der enantioselektiven Synthese von Ircinal A und Manzamin A – eines Indolalkaloids marinen Ursprungs mit potenter Antitumoraktivität.<sup>27)</sup> Den Weg zum Erfolg pflasterten zwei sequentielle Metathesereaktionen als ringschließende Schlüsselschritte für den Aufbau der 13- und 8-gliedrigen Ringfragmente (Abbildung 2). Während die Olefinmetathese zum 13-gliedrigen Ring regio- und stereoselektiv unter bevorzugter Ausbildung des *Z*-Isomers (*Z* : *E* = 8 : 1) verlief, erwies sich der zweite Ringschluss zum Aufbau des Achtringlactams leider als etwas problematisch.

Auch die Synthese von Makrolid-analoga des neuartigen Immunsuppressivums Sanglifehrin stand im Zeichen der Darstellung makrocyclischer konjugierter 1,3-Diene durch ringschließende Olefinmetathese (Abbildung 3 oben).<sup>28)</sup> Die Entwicklung eines darauf basierenden Verfahrens erschien den Novartis-Mitarbeitern sogar als besonders attraktiv, da die Makrolide hierdurch schnell und konvergent zugänglich werden und die Strategie die Möglichkeit bietet, Analoga-Bibliotheken aufzubauen. Die erste ringschließende Olefinmetathese zwischen einem 1,3-Dien und einem monosubstituierten Olefin ergab mit beachtenswerter Selektivität hauptsächlich das *E,E*-Dien; der Anteil des *E,Z*-Isomers lag unter 5 %.

Damit ist das Potential der Metathesereaktionen noch lange nicht ausgeschöpft: Intra- und intermolekulare En-In-Metathesen eröffnen zum Beispiel alternative Wege zur Synthese konjugierter 1,3-Diene.<sup>29)</sup> In diesem Zusammenhang ist ein von T. R. Hoye et al. vorgestellter Zugang zu ( $\pm$ )-Differolid erwähnenswert, der lediglich auf zwei Stufen basiert und eine frühere Totalsynthese (21 Stufen) beeindruckend verkürzt (Abbildung 3 unten).<sup>30)</sup> Das primär gebildete 2-Vinylbutenolid dimerisierte den glücklichen Autoren bereits bei der Aufarbeitung mit hoher Stereoselektivität zum Naturstoff!

## C-H- und C-C-Aktivierungen

Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen, die in homogener Phase unter C-H oder C-C-Aktivierung verlaufen, gehören zu den großen Herausforderungen der modernen organischen Synthese. In den letzten Jahren hat es zahlreiche wegweisende Entwicklungen auf diesem Gebiet gegeben, die bereits in Übersichten von G. Dyker (C-H-Aktivierung) sowie B. Milstein und D. Rybitchinski (C-C-Aktivierung) gewürdigt worden sind.<sup>31,32)</sup> Für reine aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe beschränken sich die Beispiele, die man hier aufführen kann, jedoch nicht selten auf den stöchiometrischen Einsatz geeigneter Metallkomplexe. Dennoch wird die Schwelle zur „echten“ Metallkatalyse in zunehmenden Maße überschritten. Diese innovativen Reaktionen sind eine interessante Bereicherung des Synthesepotentials übergangsmetallvermittelter und -katalysierter Reaktionen.

Die Bildung von Alkyl- und Arylboronaten aus nichtaktivierten Kohlenwasserstoffen, eingeleitet durch die Photolyse stöchiometrischer Mengen von Monoboranwolframkomplexen, untersucht beispielsweise J. F. Hartwig seit einiger Zeit

intensiv. Im vergangenen Jahr gelang ihm und seinem Team ein spektakulärer Durchbruch auf dem Weg zur regio-spezifischen metallkatalysierten Funktionalisierung von Alkanen (Abbildung 4).<sup>33)</sup> Als Katalysator fanden in Hartwigs Labor zwei bis fünf Molprozent des kommerziell erhältlichen Cp<sub>2</sub>Re(CO)<sub>3</sub>-Komplexes Verwendung. Der Katalysezyklus selbst wurde vermutlich durch eine oxidative Addition des Rheniumkomplexes in die B-B-Bindung von B<sub>2</sub>Pin<sub>2</sub> eingeleitet. Daran schloss sich die eigentliche C-H-Aktivierung und Funktionalisierung des Alkans an. Sogar außerordentlich bemerkenswert ist die Regioselektivität dieser C-H-Aktivierung: Sie wird selbst in oxidativen enzymatischen Prozessen nicht in dieser Größenordnung erreicht. Bei allen Reaktionen von B<sub>2</sub>Pin<sub>2</sub> mit Alkanen konnte eine regio-spezifische Funktionalisierung der primären C-H-Positionen beobachtet werden. Über einen vergleichbaren C-H-aktivierenden Prozess, basierend auf einem Iridiumkomplex, der thermisch und nicht photochemisch aktiviert wird, berichteten bereits M.R. Smith III. et al.;<sup>34)</sup> weitere Entwicklungen zur regio-selektiven Funktionalisierung nichtaktivierter Kohlenwasserstoffe durch metallkatalysierte C-H-Aktivierungen werden mit Sicherheit nicht mehr lange auf sich warten lassen.

Metallkatalysierte Reaktionen mit Synthesepotenzial für die Organische Chemie, in deren Mittelpunkt eine C-C-Aktivierung steht, sind eher selten anzutreffen, insbesondere wenn die zu spaltenden C-C-Bindungen nicht durch Ringspannung aktiviert sind. Dennoch sind hierzu im vergangenen Jahr gleich zwei richtungweisende Arbeiten erschienen, die auf substratgebundene, den Metallkatalysator dirigierende funktionelle Gruppen setzen. Bereits in früheren Arbeiten hatte die Gruppe um S. Murai die vorkoordinierenden Eigenschaften von Carbonylfunktionen (und Oxazolinen) für rutheniumkatalysierte *ortho*-Alkylierungen von Arylketonen mit Vinylsilanen unter C-H-Aktivierung ausgenutzt.<sup>35)</sup> Eine vergleichbare Vorkoordination eines Rutheniumkatalysators durch eine Oxazolingruppe ist auch für die im vergangenen Jahr erstmals beschriebene decarbonylative Spaltung von Alkylarylketonen essenziell (Gleichung 9).<sup>36)</sup> Der Katalysator sorgt hier für eine ausgesprochen regio-selektive Desacylierung: Sie findet nur in *ortho*-Position zur dirigierenden Oxazolingruppe statt.

C.-H. Jun et al. setzten auf Pyridine als vorkoordinierende und dirigierende funktionelle Gruppen für die rhodiumkatalysierte C-C-Bindungsaktivierung in  $\alpha$ -Position zu Carbonylfunktionen. Sie berichteten über eine durch den Wilkinson-Komplex katalysierte Reaktion zwischen *n*-Alkylmethylketonen und 1-Olefinen – die einen interessanten Austausch von Alkylgruppen in Methyl-alkylketonen gewährleistete.<sup>37)</sup> Diese neue Reaktion in homogener Phase ist eines der wenigen Beispiele, in denen ein metallkatalysierter C-C-Bindungsbruch gleichzeitig die Grundlage zum Aufbau einer neuen C-C-Bindung bildet (Gleichung 10). Die Aufgabe des 2-Amino-3-picolins bestand darin, die Carbonylfunktion in situ in ein Imin zu überführen, das den Katalysator in einer für die einleitende C-C-Aktivierung günstigen Position halten soll. Da die Iminbildung unter den Reaktionsbedingungen reversibel ist, konnte das Picolin auch in nichtstöchiometrischen Mengen als Cokatalysator eingesetzt werden.

Dass sich mit Übergangsmetallkatalysierte Cyclopropanringöffnungen C-C-Bindungen geknüpft werden können, zeigte erstmals die rhodiumkatalysierte [3+2+1]-Cycloaddition zwischen 4-Pentynylcyclopropanen und Kohlenmonoxid (Gleichung 11).<sup>38)</sup> Auch wenn die Reaktionsbedingungen noch recht drastisch waren, sind weitere spannende Entwicklungen auf dem Gebiet der metallkatalysierten Cycloadditionen induziert durch C-C-aktivierende Teilschritte vorhersehbar.

Bernhard Witulski, Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern; E-Mail: witulski@rhrk.uni-kl.de

- 1) T. Morimoto, N. Chatani, S. Murai, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 1758.
- 2) N. Chatani, M. Tobisu, T. Asaumi, Y. Fukumoto, S. Murai, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 7160.
- 3) a) W. J. Kerr, M. McLaughlin, P. L. Pauson, S. M. Robertson, Chem. Commun. 1999, 2171; b) H. Corlay, E. Fouquet, E. Magnier, W. B. Motherwell, Chem. Commun. 1999, 183; c) M. Ahmar, F. Antras, B. Cazes, Tetrahedron Lett. 1999, 40, 5503; d) M. Isobe, S. Takai, J. Organomet. Chem. 1999, 589, 122; e) B. Witulski, M. Gößmann, Chem. Commun. 1999, 1879.
- 4) a) F. A. Hicks, N. M. Kablaoui, S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 5881; b) F. A. Hicks, S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 7026; c) M. E. Krafft, L. V. R. Bonaga, C. Hirosawa, Tetrahedron Lett. 1999, 40, 9171; d) M. E. Krafft, C. Hirosawa, L. V. R. Bonaga, Tetrahedron Lett. 1999, 40, 9177.
- 5) J. Adrio, J. C. Carretero, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 7411.
- 6) J. Cassayre, S. Z. Zard, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 6072.
- 7) K. M. Brummond, J. Lu, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 5087.
- 8) J. H. Hardesty, J. B. Koerner, T. A. Albright, G.-Y. Lee, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 6055.
- 9) A. Bradley, W. B. Motherwell, F. Ujjainwalla, Chem. Commun. 1999, 917.
- 10) C. Eickmeier, D. Holmes, H. Junga, A. J. Matzger, F. Scherhag, M. Shim, K. P. C. Vollhardt, Angew. Chem. 1999, 111, 856.
- 11) S. Hecht, J. M. J. Fréchet, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 4084.
- 12) B. Witulski, T. Stengel, Angew. Chem. 1999, 111, 2521.
- 13) D. Pena, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, Org. Lett. 1999, 1, 1555.
- 14) D. Pena, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 5827.
- 15) a) P. A. Wender, A. J. Dyckman, C. O. Husfeld, D. Kadereit, J. A. Love, H. Rieck, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 10442; b) P. A. Wender, A. J. Dyckman, Org. Lett. 1999, 1, 2089.
- 16) a) P. A. Wender, F. Florius, C. O. Husfeld, E. Langkopf, J. A. Love, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 5348; b) P. A. Wender, M. Fuji, C. O. Husfeld, J. A. Love, Org. Lett. 1999, 1, 137.
- 17) J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, Angew. Chem. 1999, 111, 2570.

- 18) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2568.
- 19) G. Mann, C. Incarvito, A. L. Rheingold, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3224.
- 20) A. Aranyos, D. W. Old, A. Kiyomori, J. P. Wolfe, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4369.
- 21) M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1473.
- 22) C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804.
- 23) J. Huang, G. Grasa, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1307.
- 24) a) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674; b) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- 25) a) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573; b) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787.
- 26) S. M. Hansen, M. A. O. Volland, F. Rominger, F. Eisenträger, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1360.
- 27) S. F. Martin, J. M. Humphrey, A. Ali, M. C. Hillier, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 866.
- 28) L. M. Martin Cabrejas, S. Rohrbach, D. Wagner, J. Kallen, G. Zenke, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2595.
- 29) a) A. Kinoshita, N. Sakakibara, M. Mori, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8155; b) S. C. Schürer, S. Blechert, *Chem. Commun.* **1999**, 1203; c) R. Stragies, M. Schuster, S. Blechert, *Chem. Commun.* **1999**, 237.
- 30) T. R. Hoye, S. M. Donaldson, T. J. Vos, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 277.
- 31) G. Dyker, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1808.
- 32) B. Rybtchinski, D. Milstein, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 919.
- 33) H. Chen, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3597.
- 34) C. N. Iverson, M. R. Smith, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7696.
- 35) F. Kakiuchi, T. Sato, M. Yamauchi, N. Chatani, S. Murai, *Chem. Lett.* **1999**, 19.
- 36) N. Chatani, Y. Ie, F. Kakiuchi, S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8645.
- 37) a) C.-H. Jun, H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 880; b) C. H. Jun, H. Lee, J.-B. Park, D.-Y. Lee, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2161.
- 38) Y. Koga, N. Narasaka, *Chem. Lett.* **1999**, 705.

Abb.1. **Durch eine intramolekulare Pauson-Khand-Reaktion gelingt der effiziente Zugang zum Hydroxymethylacylfulven (HMAF).**

Abb.2. **Synthese von Ircinal A und Manzamin A durch ringschließende Olefinmetathese.**

Abb.3. **1,3-Dien-Synthesen durch Olefinmetathese.**

Abb.4. **Vorgeschlagener Katalysecyclus für die stereospezifische Borierung von Alkanen durch  $[\text{Cp}^* \text{Re}(\text{CO})_3]$ .**