

Organische Chemie 1999

Stereoselektive Dominoprozesse, rationales Liganden- und Katalysatordesign für Metathesen und Kreuzkupplungen, Supermoleküle, die immer mehr ihren natürlichen Vorbildern ähneln, polymergestützte kombinatorische Synthesen in Lösung, neuronale Netzwerke zur Drug-Erkennung – dies sind nur einige der Stichworte, die die aktuelle Organische Chemie prägen.

Sequentielle Reaktionen

Der Trend zu organisch-präparativen Arbeiten mit dem Ziel, die Synthese auch kompliziert gebauter Verbindungen durch Dominoprozesse oder Reaktionssequenzen zu vereinfachen, hielt im vergangenen Jahr unvermindert an. Mit dem wachsendem Wissen um die Reaktivität der beteiligten Intermediate können häufig auch komplexe Naturstoffgerüste aus einfachen Ausgangsstoffen mit immer weniger Operationen – oft stereokontrolliert – aufgebaut werden. Dominoprozesse besitzen gegenüber schrittweiser Reaktionsführung zudem den großen Vorteil, dass sie sowohl den Materialeinsatz als auch den für Aufarbeitung und Reinigung nötigen Zeitaufwand minimieren. Nicht selten werden bei derartigen Reaktionen auch neue, unvorhergesehene Reaktionsmuster entdeckt; zuweilen lassen sich auch die Kenntnisse mechanistischer Details vertiefen.

Anionische Reaktionssequenzen

Im Zentrum der Aufmerksamkeit bei der Entwicklung neuer anionischer Reaktionssequenzen standen 1,1-Dipole. Ein beeindruckendes Beispiel liefert die Arbeit von S. Kim et al. – Kims Team wandte die in der Radikalchemie schon lange bekannten *N*-Aziridinylimine an, um die elektrophile und nucleophile Reaktivität ein- und desselben Kohlenstoffatoms nacheinander zu nutzen (Abbildung 1).¹⁾ Die *N*-Aziridinylimin-Funktion des Cyclopentan-Derivats (1) dient dabei im ersten Schritt als Akzeptor für den nucleophilen Angriff einer Organometallverbindung. Das löst die anionische Fragmentierung des Aziridinyllamidanions (2) unter Freisetzung von Styrol und Distickstoff aus und führt zur Regenerierung der Carbanions (3) an der Position, an der zuvor das Nucleophil eintrat (1,1-Dipol-Synthon). (3) kann dieselbe Transformationsserie mehrmals ((3) bis (5), (5) bis (7)) eingehen und liefert schließlich das Quadron-Grundgerüst (8) – in guter Ausbeute und in einer einzigen Operation, bestehend aus sieben Reaktionsschritten. Acylsilane (9) repräsentieren einen weiteren 1,1-Dipol-Typ. Sie wurden ebenfalls intensiv genutzt, um Reaktionssequenzen zu entwickeln. Nucleophile Additionen von Organometallverbindungen oder Enolaten an Acylsilane ergeben α -Silylalkoxide (10), die über eine Brook-Umlagerung ein α -Silylcarbanion (11) bilden.²⁻⁴⁾ Dieses kann nun seinerseits nucleophile Additionen bzw. Michael-Additionen eingehen oder auch alkyliert werden.

Aber auch die Enolatchemie ermöglicht die Entwicklung effizienter Reaktionssequenzen: Damit lassen sich, wie H. Moore zeigte, komplexe Gerüste aus einfachen Vorstufen wie Bicyclo[3.2.0]heptenon (12) aufbauen (Abbildung 2).^{5,6)} Die nucleophile Addition eines Cyclohexenyllithiums zu (13), gefolgt von einer Alkoxid-beschleunigten Cope-Umlagerung und einer β -Alkoxyenolat-Fragmentierung, ergibt den tricyclischen Silyldienolether (14). Dessen Hydrolyse unter neutralen Bedingungen führt in einer transannularen vinylogenen Aldol-Addition zum linearen Tetrachinan (15), während die saure Hydrolyse tricyclisches Bisenon (16) ergibt. Eine Reaktionssequenz aus zwei konjugierten Additionen und einer Eliminierung ermöglicht dann den Aufbau des Waihoensen-Gerüsts in einer Operation: Zunächst leitet die katalytische Addition von Thiophenolat an (16) die transannulare Michael-Addition des β -Thioenolates (17) zum Intermediat (18) ein. Durch die Konformation des nunmehr tetracyclischen Ringsystems in (18) befindet sich das frisch gebildete Natriumenolat in räumlicher Nähe zur neuen Phenyl-thioether-Funktion am Cyclohexanring und kann dort als interne Base die Eliminierung des Natriumthiophenolats bewirken. Damit erreicht Moore zugleich die Regenerierung des Katalysators und eine stereoselektive intramolekulare Protonierung des Enolats zum angularen Tetrachinan (19). Unvorhergesehenerweise wurden ähnliche Reaktionssequenzen basierend auf einer anionischen intramolekularen Translactonisierung/Oxa-Michael-Addition/Michael-Addition von K. C. Nicolaou und Mitarbeitern als Alternative zu einer Silylenolether-Bildung auf dem Weg zum Naturstoff Trichodimerol beobachtet.⁷⁾ In bis zu 89 % Ausbeute bildete sich dabei ein Polycyclus. Aber auch die zur klassischen analoge, Lewis-Säure-vermittelte Mukaiyama-Michael-Addition ist gezielt in Sequenzen anwendbar, wie H. Paulsen et al. in einem Dominoprozeß aus Mukaiyama-Michael/Mukaiyama-Michael/Aldol-Addition als Zugang zu hochsubstituierten tricyclischen Cholesterinester-Transferprotein-Inhibitoren zeigen konnten.⁸⁾

Radikalische Reaktionssequenzen

Das Bestreben, auch Reaktionsschritte in Radikalreaktionssequenzen anzuwenden, die nach Baldwin's Regeln nicht begünstigt sind, war 1999 von Erfolg gekrönt, als die Gruppe von M. Malacria ungewöhnlich effizient verlaufende, sequentielle 4-*exo*-Cyclisierungen vorstellte (Abbildung 3).⁹⁾ Am Beginn der Sequenz steht die Radikalerzeugung aus dem Brommethylsilylether (20) mit Bu₃SnH, die eine 5-*exo*-Cyclisierung zum Vinylradikal (21) einleitet. Das hochreaktive (21) unterliegt einem 1,6-Wasserstofftransfer zum stabilisierten Propargylradikal (22), das im 6-*endo*-Modus auf die im vorhergehenden Schritt gebildete Alkenfunktion zum Cyclohexylradikal (23) cyclisiert. Überraschenderweise ist (23) nun in der Lage, eine 4-*exo*-Cyclisierung zur *cis*-ständigen Alkenfunktion einzugehen – ein sehr seltener Schritt. Das dabei entstehende bicyclische Vinylradikal (24) stabilisiert sich wiederum durch den 1,6-Transfer eines SiMe-Wasserstoffs zum Silylmethylradikal (25), bevor Reduktion zum Bicyclo[3.1.1]heptanol (26) durch Tributylzinnhydrid oder -deuterid eintreten kann. Den Schlüssel zum Erfolg dieser Reaktionskaskade muss man wahrscheinlich in der Reversibilität der 6-*endo*-Cyclisierung ((22) zu (23)) suchen: Sie stellt die zur 4-*exo*-Cyclisierung richtige Stereochemie ein. Darüberhinaus ist das Cyclohexylradikal (23) gegenüber Tributylzinnhydrid sterisch abgeschirmt, so dass keine vorzeitige Reduktion eintreten kann. Die *syn*-ständige Silylmethyl-Gruppe in (24) ist zudem offenbar ideal zum 1,6-H-Transfer befähigt, das macht die 4-*exo*-Cyclisierung irreversibel.

In der „ionischen Chemie“ kann man bekanntlich schon länger die Chelatkontrolle durch Lewis-Säuren zur Verbesserung der Stereoselektivität nutzen. Dies kann man auch bei Radikalreaktionen versuchen: Hier zeichnet sich offenbar ein Trend ab. Das erste Beispiel einer chelatkontrollierten radikalischen Cyclisierungssequenz lieferte P. Renaud (Abbildung 4).¹⁰⁾ Er setzte dazu einen mit Aluminiumverbindungen komplexierten β -Hydroxyester (28) ein. Die Addition des Stannylnadikals an die Vinylcyclopropan-Funktion in (28), gefolgt von einer Öffnung des Cyclopropylcarbinylradikals ergibt das chelatisierte Radikal (29), das eine 5-*exo*-Cyclisierung zu (30) eingeht – dank der Komplexierung mit vollständiger *cis*-Stereokontrolle. Damit nicht genug: Die Stereoselektivität der darauf folgenden zweiten 5-*exo*-Cyclisierung des Benzylradikals (30) kann offenbar durch den sterischen Anspruch der Aluminium-Liganden gesteuert werden. Eine β -Fragmentierung des Stannylnadikals führt die Reaktionskaskade zu den Bicyclo[3.3.0]octan-Derivaten (31) und (32) – mithin zu lediglich zwei von 16 möglichen Diastereomeren. Ohne Lewis-Säure ist die Sequenz unselektiv und ergibt mindestens acht Diastereomere des Bicyclus.

Wichtige neue Erkenntnisse wurden auch zur Kombinierbarkeit von radikalischen mit ionischen Reaktionen gewonnen. Ein gutes Beispiel liefert die Arbeit von J. Barluenga und Mitarbeitern (Abbildung 5).¹¹⁾ Wenn man Boroxymolybdän-carben-Komplexe (33) mit Enonen und Aldehyden umsetzt, so tritt im Carben-Komplex, der im Gleichgewicht mit seinem Acyl-Komplex (34) steht, die Homolyse der Mo-C-Bindung ein. Das dabei entstehende Acylradikal (36) decarbonyliert zum Alkylradikal (37), das an α,β -ungesättigte Ketone addieren kann. Difluorboryl-Transfer aus dem Molybdänbor-Fragment (35) zum α -Carbonylradikal (38) führt zum Z-Borenolat (39). Dieses ist nun zur stereoselektiven substratgesteuerten Aldol-Addition mit chiralen Aldehyden zu den *syn*, *anti*-Aldolen (40) befähigt. Die Ausbeuten des Prozesses sind zwar noch nicht optimal; das Potential, das solche kombinierten Sequenzen besitzen, ist jedoch unverkennbar.

Kationische Reaktionssequenzen

Die Natur zeigt uns – besonders in der Terpenoid- oder Alkaloidbiosynthese – immer wieder, wie gut Carbeniumionen in Reaktionssequenzen eingebunden werden können. Dieses „Abgucken“ führte im vergangenen Jahr zu wichtigen Ergebnissen, zum Beispiel bei der Entwicklung enantioselektiver, biomimetischer und kationischer Cyclisierungssequenzen von acyclischen Terpen-Derivaten zu polycyclischen Terpenen, mithin zu wichtigen Schritten in ein nach wie vor ein herausforderndes Gebiet der Naturstoffsynthese. So können nach H. Yamamoto nun etwa Geranyl- und Farnesylarylether (41) erstmals katalytisch und enantioselektiv cyclisiert werden (Abbildung 6).¹²⁾ Yamamoto nutzte dazu die Lewis-Brønstedt-Säure-Kombination (LBA) aus (*R*)- oder (*S*)-Monoacyl-BINOL/-SnCl₄. Die im (*R*)-LBA-Komplex (42) stark saure BINOL-OH-Funktion vermag in der asymmetrischen Umgebung des BINOL-Gerüsts die terminale Doppelbindung des Polyens selektiv von der *si*-Seite zu protonieren und das entstehende Carbeniumion durch den Sauerstoff zu stabilisieren. Eine alternative *re*-Seiten-Protonierung ist durch sterische Wechselwirkungen des Polyens mit der BINOL-Einheit ungünstig. Damit sind die Voraussetzungen für eine asymmetrische 6-*endo*/6-*endo*-Bicyclisierung mit vorge-schalteter [1,3]-Claisen-Verschiebung des Arylethers zu den diastereomeren Tricyclen (43) und (44) gegeben. Eine weitere Optimierung der LBA bietet sicher das Potential, auch komplexere Gerüste diastereo- und enantioselektiv aufzubauen. In einem eher biochemischen Ansatz gelang es dagegen, Antikörper zu erzeugen, die es erlauben, kationische Bicyclisierungen in direkter Analogie zu enzymkatalysierten Terpencyclisierungen durchzuführen.¹³⁾

Auch in der Alkaloid-Synthese können kationische Reaktionssequenzen, speziell solche von Iminium-Ionen, vorteilhaft genutzt werden, wie E.J. Corey und Mitarbeiter zeigten (Abbildung 7).¹⁴⁾ Die Kondensation des Tryptamins (45) mit dem Glutaraldehyd (46) bildet das 3,4-Dihydropyridinium-Kation (47), das von der Indolfunktion unter Bildung eines Iminium-Ions (48) angegriffen wird. Letzteres wird stabilisiert, indem es durch die im Molekül vorhandene Allylsilan-

Einheit abgefangen wird. Dabei entsteht in guter Ausbeute das pentacyclische Alkaloidgerüst (49), das in Folgetransformationen das insektizide Aspidophytin liefert. Bemerkenswert: Ein einziges Stereozentrum im Dihydropyridinium-Kation (47) reicht aus, um die völlige Diastereo- und Enantioselektivität der Sequenz über drei Reaktionsschritte zu gewährleisten.

Auch die Nazarov-Cyclisierung ist mittlerweile in das Arsenal der Reaktionen aufgerückt, die sich als Startpunkt für weitere Reaktionsschritte eignen. So demonstrierte die Arbeitsgruppe um F. G. West, dass sich an die Nazarov-Cyclisierung des Tri-enons (50) zum Oxyallyl-Kation (51) eine Sequenz aus 6-*endo*-Cyclisierung und Friedel-Crafts-Alkylierung anschließen kann (Abbildung 8).¹⁵⁾ Damit lassen sich Steroidgerüste wie (54) völlig diastereoselektiv und in hohen Ausbeuten aufbauen. Die Stereochemie der Sequenz wird durch den Nazarov-Ringschluss zu (51) bestimmt; diese diktiert dann die der folgenden Oxyallylkation/Olefin-Cyclisierung zu (52) und der Friedel-Crafts-Cyclisierung zum tetracyclischen Titaniumenolat (53). Die Protonierung von (53) erfolgt ebenfalls stereoselektiv von der β -Seite des Enolats.

Übergangsmetall-katalysierte Reaktionssequenzen

Palladium-katalysierte Polycyclisierungen sind nach wie vor eine attraktive Strategie zum Aufbau komplexer Gerüste. Die Gruppe von A. de Meijere nutzte zum Beispiel aus, dass sich der Verlauf der Heck-Reaktion durch Substitutionsmuster steuern lässt (Abbildung 9).¹⁷⁾ In ihrem Beispiel gehen die Dienine (55) über die Vinylpalladium-Spezies (56) und (57) eine zweifache intramolekulare Carbopalladierung zum Intermediat (58) ein. Während in früheren Untersuchungen ausgehend von (58) die β -Hydrideliminierung dominierte, schloss sich nun durch geeignete Bedingungen eine 5-*exo*/3-*exo*-Cyclisierungssequenz an die Bildung dieses Bicyclus an. Damit werden durch 6-*exo*-, 7-*exo*- bzw. 8-*exo*/6-*exo*/5-*exo*/3-*exo*-Cyclisierungssequenzen Tetracyclen vom Typ (61) zugänglich. Das lässt auf viel versprechende Anwendungen in der Zielstruktur-orientierten Synthese hoffen. Von weiteren Studien zu asymmetrischen Tandem-Heck-Reaktionen berichteten auch B. • A. Keay und L. E. Overman.^{18,19)} Neue Übergangsmetall-katalysierte Reaktionssequenzen sind aber nicht auf Palladium beschränkt. Cobalt-vermittelte Pauson-Khand-Reaktionen konnten mit [2+2+2]-Cyclotrimerisierungen²⁰⁾ oder Aminocarbonylierungen²¹⁾ zu effizienten Dominoprozessen verknüpft werden. Ebenso können durch chirale modifizierte Schrock-Katalysatoren die Ringöffnungs- und Kreuzmetathese in Sequenz in guten Ausbeuten und mit hoher Selektivität geführt werden,²²⁾ mit dem Grubbs-Katalysator gelang eine Sequenz aus Cycloisomerisierung und Ringschlussmetathese.²³⁾

Auch andere Metalle konnten im vergangenen Jahr glänzen. So rückten zum Beispiel Lanthanoid-katalysierte Reaktionssequenzen mehr und mehr in den Mittelpunkt des Interesses. Von T. Marks stammt eine Reaktionssequenz, in der er neue Lanthanocen-Komplexe (62) nutzte, um die zweifache intramolekulare Hydro-aminierung des Aminoallens (63) zu katalysieren (Abbildung 10).^{24,25)} Damit gelingt der enantioselektive Aufbau des Alkaloids (+)-Xenovenin (68) in zwei Schritten in ca. 80 % Ausbeute.

Die Verknüpfung von Prozessen, die durch verschiedene Übergangsmetalle katalysiert werden, wurde ebenfalls intensiv bearbeitet. Ein Beispiel: Die Rhodium-katalysierte [2+2+2]-Cyclotrimerisierung von Dipropargylmalonestern (70) mit dem *N*-Propargylanilid (69) führt intermediär zu einem Indan-Derivat (71) (Abbildung 11). In Sequenz mit einer Palladium-katalysierten intramolekularen Heck-Reaktion/Carbonylierung/Stille- (oder Borat-) Kupplung entstehen daraus in 39 bis 58 % Ausbeute die hochfunktionalisierten Indolinone (75).²⁶⁾ Das enorme Potential, das sich in derartigen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionssequenzen bietet, zeigen weitere Prozesse, zusammengesetzt aus Heck-Reaktionen und Ringschlussmetathese.²⁷⁾

Ein bedeutendes Potential steckt sicherlich auch in einer Reihe von Reaktionssequenzen, mit denen es 1999 gelang, Übergangsmetall-katalysierte Reaktionsschritte mit anderen Reaktionstypen zu verbinden. Ein instruktives Beispiel liefert die Arbeit von B. Breit und Mitarbeitern (Abbildung 12).²⁸⁾ Sie konnten ihre Methodik der *o*-Diphenylphosphinylbenzoyl-dirigierenden stereoselektiven Rhodium-katalysierten Hydroformylierung mit der Wittig-Reaktion zu einem effizienten Dominoprozess verknüpfen. Dabei entstehen aus den Methallylestern (76) intermediär die *syn*-Aldehyde (77), die dann mit den Yliden (78) zu *syn*-6-(*o*-Diphenyl-phosphinylbenzoyl-oxy)-5-methyl- α,β -ungesättigten Estern oder Ketonen (79) reagieren – in überwiegend guten Ausbeuten. Im Falle des Phosphoranylidencetons schließt sich gleich noch eine Hydrierung der Alken-Funktion in (79) zum gesättigten Keton (80) an. Darüber hinaus wurde über Reaktionssequenzen berichtet, in denen sich der Übergangsmetall-katalysierte Schritt, bestehend in einer Palladium-katalysierten allylischen Substitution, an eine anionische 1,4-Addition/Eliminierung anschließt.²⁹⁾

Pericyclische Reaktionen können ebenso gut mit Übergangsmetall-katalysierten Prozessen zusammengeführt werden. Dies wurde an Sequenzen des Typs Heck/Diels-Alder-Reaktion³⁰⁾ oder Rh-katalysierter Cyclopropanierung/Divinylcyclopropan-Cycloheptadien-Umlagerung³¹⁾ eindrucksvoll gezeigt.

Ullrich Jahn, Institut für Organische Chemie, Universität Braunschweig E-Mail: u.jahn@tu-bs.de

- 1) S. Kim, D. H. Oh, J.-Y. Yoon, J. H. Cheong, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 5330.
- 2) A. X. Huang, Z. Xiong, E. J. Corey, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 9999.
- 3) K. Takeda, T. Tanaka, Synlett 1999, 705.
- 4) K. Takeda, Y. Ohtani, Org. Lett. 1999, 1, 677.
- 5) J.-K. Ergüden, H. W. Moore, Org. Lett. 1999, 1, 375.
- 6) J. M. MacDougall, H. W. Moore, J. Org. Chem. 1999, 64, 7445.
- 7) a) K. C. Nicolaou, R. Jautelat, G. Vassilikogiannakis, P. S. Baran, K. B. Simonsen, Chem. Eur. J. 1999, 5, 3651. b) Siehe auch: K. C. Nicolaou, K. B. Simonsen, G. Vassilikogiannakis, P. S. Baran, V. P. Vidal, E. N. Pitsinos, E. A. Couladouros, Angew. Chem. 1999, 111, 3762.
- 8) H. Paulsen, S. Antons, A. Brandes, M. Löggers, S. N. Müller, P. Naab, C. Schmeck, S. Schneider, J. Stoltefuß, Angew. Chem. 1999, 111, 3574.
- 9) S. Bogen, L. Fensterbank, M. Malacria, J. Org. Chem. 1999, 64, 819.
- 10) P. Renaud, L. Andrau, K. Schenk, Synlett 1999, 1462.
- 11) J. Barluenga, F. Rodriguez, F. J. Fananas, E. Rubio, Angew. Chem. 1999, 111, 3272.
- 12) K. Ishihara, S. Nakamura, H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 4906.
- 13) C. M. Paschall, J. Hasserodt, T. Jones, R. A. Lerner, K. D. Janda, D. W. Christianson, Angew. Chem. 1999, 111, 1859.
- 14) F. He, Y. Bo, J. D. Altom, E. J. Corey, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 6771.
- 15) J. A. Bender, A. M. Arif, F. G. West, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 7443. Eine weitere Nazarov-Cyclisierungskaskade wurde berichtet.¹⁶⁾
- 16) P. Langer, Chem. Commun. 1999, 1217.
- 17) S. Schweizer, Z.-Z. Song, F. E. Meyer, P. J. Parsons, A. de Meijere, Angew. Chem. 1999, 111, 1550.
- 18) S. Y. W. Lau, B. A. Keay, Synlett 1999, 605.
- 19) M. E. Fox, C. Li, J. P. Marino Jr., L. E. Overman, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 5467.
- 20) S. H. Hong, J. W. Kim, D. S. Choi, Y. K. Chung, S.-G. Lee, Chem. Commun. 1999, 2099.
- 21) J. Balsells, A. Moyano, A. Riera, M. A. Pericas, Org. Lett. 1999, 1, 1981.
- 22) D. S. La, J. G. Ford, E. S. Sattely, P. J. Bonitatebus, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 11603.
- 23) R. Stragies, M. Schuster, S. Blechert, Chem. Commun. 1999, 237.
- 24) S. Tian, V. M. Arredondo, C. L. Stern, T. J. Marks, Organometallics 1999, 18, 2568.
- 25) V. M. Arredondo, S. Tian, F. E. McDonald, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 3633.
- 26) R. Grigg, V. Sridharan, J. Zhang, Tetrahedron Lett. 1999, 40, 8277.
- 27) P. Evans, R. Grigg, M. I. Ramzan, V. Sridharan, M. York, Tetrahedron Lett. 1999, 40, 3021.
- 28) B. Breit, S. K. Zahn, Angew. Chem. 1999, 111, 1022.
- 29) J. Y. L. Chung, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, Org. Lett. 1999, 1, 1783.
- 30) A. de Meijere, H. Nüske, M. Es-Sayed, T. Labahn, M. Schroen, S. Bräse, Angew. Chem. 1999, 111, 3881.
- 31) H. M. L. Davies, B. D. Doan, J. Org. Chem. 1999, 64, 8501.

Abb. 1. **1,1-Dipole in anionischen Dominoprozessen.**

Abb. 2. **Enolat-basierte Reaktionssequenzen zum Aufbau des Waihoensen-Gerüsts.**

Abb. 3. **Radikalcyclisierungssequenzen mit ungewöhnlichen Reaktionsschritten.**

Abb. 4. **Die Chelatisierung durch eine Lewis-Säure kann die Stereochemie von Radikalcyclisierungen steuern.**

Abb. 5. **Verknüpfung radikalischer und ionischer Reaktionen.**

Abb. 6. **Asymmetrische kationische Polyencyclisierungssequenzen.**

Abb. 7. **Tandem-Iminiumion-Cyclisierungen.**

Abb. 8. **Die Nazarov-Cyclisierung als Initiator zum Aufbau des Steroidgerüsts.**

Abb. 9. **Palladium-katalysierte Polycyclisierungen.**

Abb. 10. **Lanthanocen-Katalyse in Tandem-Hydroaminierungen.**

Abb. 11. **Kombination von Übergangsmetallkatalysierten Prozessen.**

Abb. 12. **Domino-Hydroformylierung in Kombination mit einer Wittig-Reaktion.**