

Gold-Katalyse: Umlenken des Reaktionspfades der Furan-Alkin-Cyclisierung

A. Stephen K. Hashmi,* Matthias Rudolph, Jürgen Huck, Wolfgang Frey, Jan W. Bats und Melissa Hamzić

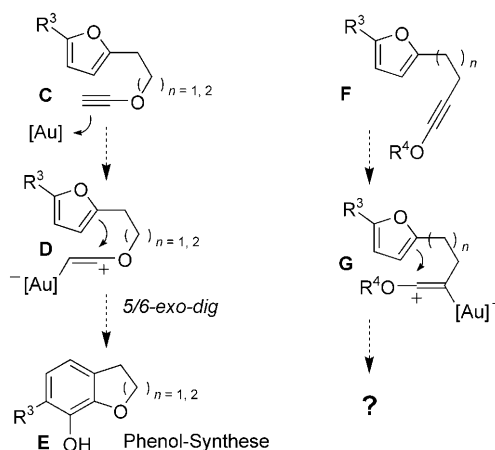
Die Anwendung von Goldverbindungen als Homogenkatalysatoren für die Umsetzung verschiedener organischer Substrate ist heute eines der am schnellsten wachsenden Gebiete der organischen Chemie.^[1] Eine Hauptrolle unter diesen Umsetzungen spielt die Cyclisierung von Eninen.^[2] Wir entwickelten die Gold-katalysierte Synthese von hochsubstituierten Phenolen aus Furan-Alkin-Systemen. Wie in den meisten der anderen Enin-Systeme, wird die Cyclisierung auch hier durch einen 5-*exo-dig*-Ringschluss eingeleitet, und eine Serie darauf folgender Schritte (Ringöffnung des Furans, Oxepin-Bildung und Umlagerung) führt letztendlich zum phenolischen System.^[3]

Kürzlich untersuchten wir die Verwendung von Inamid- und Alkynylethergruppen in der Seitenkette dieser Systeme; dies führte zu einem drastischen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeiten und zu höheren Selektivitäten (Schema 2, links).^[4,5] Diese Effekte sind auf die stark polarisierte Dreifachbindung zurückzuführen, die als Ketten-artiges Mesomer **B** in Schema 1 formuliert werden kann.



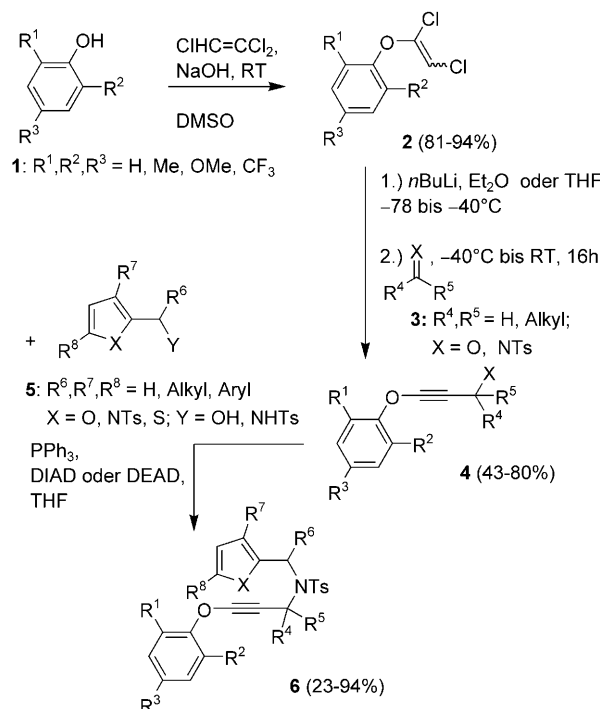
Schema 1. Hoch polarisierte Dreifachbindung in Alkynylethern.

Da die Sauerstoffatome der Ether möglicherweise als dirigierendes Element dienen können, das eine Bindung des Metallatoms an das andere Ende der Alkingruppe in Substraten des Typs **F** initiiert, wollten wir unbedingt erforschen, ob dies zu einem völlig anderen Reaktionsverlauf führen könnte, der durch eine *endo-dig*-Cyclisierung im ersten Reaktionsschritt eingeleitet wird (Schema 2, rechts).



Schema 2. Alkynylether als mögliche Schalter zu verschiedenen Cyclisierungsmodi.

In einer hoch konvergenten dreistufigen Synthese konnten wir aus kommerziell erhältlichen Substraten eine kleine Bibliothek von Testsubstraten **6** erzeugen (Schema 3). Die



Schema 3. Synthese der Substrate **6**. DMSO = Dimethylsulfoxid, DIAD = Diisopropylazodicarboxylat, DEAD = Diethylazodicarboxylat, Ts = Tosylat = *p*-Toluolsulfonyl.

[*] Prof. Dr. A. S. K. Hashmi, Dr. M. Rudolph, J. Huck, M. Hamzić
Organisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-54-4205
E-Mail: hashmi@hashmi.de
Homepage: <http://www.hashmi.de>

Dr. W. Frey

Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)

Dr. J. W. Bats

Institut für Organische Chemie und Chemische Biologie
Johann Wolfgang Goethe-Universität

Marie-Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt am Main (Deutschland)

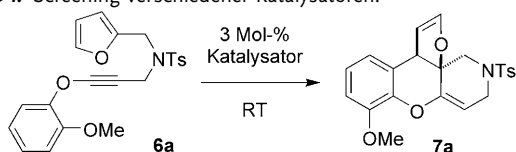


Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200900887> zu finden.

substituierten Phenole **1** wurden in die Dichlorvinylether **2** überführt,^[6] in die lithiierten Alkine umgewandelt und letztere an Carbonylverbindungen oder Imine addiert, was Propargylamide bzw. -alkohole **4** lieferte.^[7] Diese wurden unter Mitsunobu-Bedingungen zu den heterocyclischen Produkten **5** gekuppelt.^[8]

In einem Katalysator-Screening konnte das Modellsubstrat **6a** durch den luftstabilen [Mes₃PAu]NTf₂-Katalysator (dessen Röntgenkristallstrukturanalyse^[9] in den Hintergrundinformationen gezeigt ist; Mes = Mesityl, Tf = Triflyl) in Chloroform binnen Minuten in das tetracyclische System **7a** umgewandelt werden. AuCl₃ und [Ad₂(*n*Bu)PAu]NTf₂^[10] (Ad = Adamantyl) führten beide zu Zersetzungsreaktionen, wogegen Silbertetrafluoroborat und *para*-Toluolsulfonsäure keinen Umsatz zeigten (Tabelle 1). Die Struktur des tetracyclischen Produkts **7a** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei bewiesen werden (Abbildung 1).^[9]

Tabelle 1: Screening verschiedener Katalysatoren.



Nr.	Katalysator	t	Lösungsmittel	Ausbeute an 7a
1	AuCl ₃	10 min	CH ₃ CN	— ^[a]
2	[Ad ₂ (<i>n</i> Bu)PAu]NTf ₂	10 min	CH ₂ Cl ₂	— ^[a]
3	[Mes ₃ PAu]NTf ₂	10 min	CHCl ₃	54%
4	[Mes ₃ PAu]NTf ₂	3 h	CH ₂ Cl ₂	44%
5	<i>p</i> -TsOH	1 d	CHCl ₃	—
6	AgBF ₄	1 d	CH ₂ Cl ₂	—

[a] Zersetzung des Startmaterials.

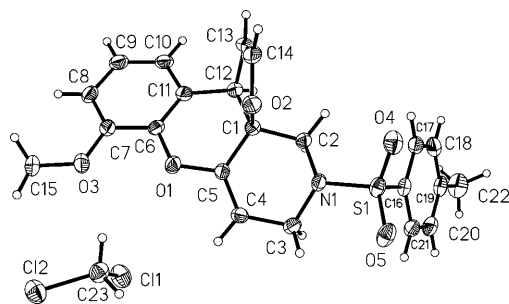


Abbildung 1: Ortep-Plot der Struktur von **7a** im Festkörper.

Durch diese Ergebnisse ermutigt, untersuchten wir die Umsetzung der Substrate **6b–6q** unter den optimierten Reaktionsbedingungen (Tabelle 2). Selbst ohne die aktivierende Methoxygruppe am Phenylring von **6a** läuft die Cycloisomerisierung bereitwillig ab, was durch die Reaktion von **6b** gezeigt wird (Tabelle 2, Eintrag 1). Andererseits führt die elektronenziehende CF₃-Gruppe an der Phenylgruppe von **6c** (Tabelle 2, Eintrag 2) zu einer Zersetzung des Startmaterials. Nicht unerwartet wird dies auch beim Blockieren beider *ortho*-Positionen der Phenylgruppe **6d** (Tabelle 2, Eintrag 3) beobachtet. Weitere Einschränkungen sind elektronenreiche

Furanderivate wie **6e** (Tabelle 2, Eintrag 4), die wie **6a** die aktivierende Methoxygruppe an der Phenylgruppe tragen, aber zusätzlich einen Methylndonor an der 5-Position des Furanrings aufweisen.

Die Rückkehr zu einem monosubstituierten Furanring und ein Verschieben der aktivierenden Methoxygruppe an der Phenylgruppe in die *para*-Position in **6f** (Tabelle 2, Eintrag 5) lieferte **7f** in guter Ausbeute. Wieder, wie mit **6e**, verhinderte das Hinzufügen einer elektronenliefernden Methylgruppe in 5-Position des Furanrings in **6g** die Bildung von **7g** (Tabelle 2, Eintrag 6).

Daher kehrten wir zu Substraten mit monosubstituierten Furanringen zurück und nutzten wie in **6f** eine *para*-Methoxyphenylgruppe, aber fügten ein Chiralitätszentrum in Propargylposition hinzu. In diesen 1,4-Induktionen wurde für die kleine propargylische Methylgruppe in **6h** nur eine Diastereoselektivität von 71:29 für **7h** beobachtet (Tabelle 2, Eintrag 7). Mit der größeren Ethylgruppe in **6i** erhöhte sich dieser Wert wie erwartet auf 90:10 für **7i** (Tabelle 2, Eintrag 8), aber fiel dann unerwarteterweise mit dem *tert*-Butyl-Substituenten in **6j** wieder auf 80:20 für **7j** (Tabelle 2, Eintrag 9). Glücklicherweise konnten von beiden Diastereomeren von **7j** für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle gezüchtet werden (Abbildung 2).^[9] Das Hauptdiastereomer zeigt eine *trans*-Anordnung der *tert*-Butylgruppe und des Dihydrofuranrings.

Die Reaktionszeiten für die erfolgreichen Umsetzungen betrugen für die oben diskutierten Furansysteme nur Minuten, wobei sich aber im Fall der disubstituierten Propargylposition in **6k** das Substrat zersetzt (Tabelle 2, Eintrag 10). Andererseits führt die Kombination dieser propargylischen Disubstitution mit einer sterisch anspruchsvollen *ortho*-Nitrophenylgruppe an der R⁸-Position von Substrat **6l** zu einem erfolgreichen Umsatz, wenngleich die Reaktionszeit auf 4 Stunden stieg (Tabelle 2, Eintrag 11). Substrat **6m** enthält ein Stereozentrum in Furylposition zur Untersuchung einer möglichen 1,2-Induktion; dies führt ebenfalls zu einer Zersetzung des Substrats, was auf die höhere Stabilität sekundärer propargylischer Kationen zurückzuführen sein könnte (Tabelle 2, Eintrag 12). Das einzige Substrat, das überhaupt keinen Umsatz zeigt, war **6n** (Tabelle 2, Eintrag 13). Hier scheint die Methylgruppe in 3-Position des Furans (das sich sehr nahe am sich bildenden Spirozentrum befindet, in der Position also, die dann die Phenylgruppe angreifen muss) eine sterische Hinderung auszuüben.

Von γ -Alkynylpyrrolen ohne eine Ethergruppe am Alkin ist bekannt, dass sie eine Hydroarylierung anstatt der Phenolsynthese eingehen.^[3h] Mit der Arylethergruppe wird nun selbst für die *N*-Tosylpyrrole **6o** und **6p** die Bildung der erwünschten tetracyclischen Systeme **7o** bzw. **7p** in hohen Ausbeuten beobachtet (Tabelle 2, Einträge 14 und 15). Sogar das Thiophensubstrat **6q** konnte ohne Hinweise auf eine Katalysatordesaktivierung glatt umgesetzt werden (Tabelle 2, Eintrag 16). Dies ist eine der wenigen Umwandlungen von niedervalenten Schwefelverbindungen in der Gold-Katalyse,^[11] und es ist bemerkenswert, dass nicht nur im Furanring mit seinem wenig ausgeprägten aromatischen Charakter, sondern auch im Pyrrol und selbst im Thiophenring die Aromatizität im Verlauf der Reaktion aufgehoben wird.^[12]

Tabelle 2: Gold-katalysierte Umsetzungen der Substrate **6** zu **7** in CHCl₃ bei Raumtemperatur.

Nr.	Substrat	t	Produkt	Ausb. [%]	Nr.	Substrat	t	Produkt	Ausb. [%]
1		10 min		52	9		5 min		79
									7ja/7jb d.r. = 80:20 ^[b]
2		10 min	— ^[a]	—	10		16 h	— ^[a]	—
3		30 min	— ^[a]	—	11		4 h		89 ^[c]
4		10 min	— ^[a]	—	12		5 min	— ^[a]	—
5		5 min		74	13		1 d	— ^[a]	—
6		10 min	— ^[a]	—	14		5 min		79
7		5 min		83 d.r. = 71:29 ^[b]	15		4 h		97 ^[c]
8		5 min		75 d.r. = 90:10 ^[b]	16		1 h		97 ^[c]

[a] Zersetzung der Ausgangsverbindung. [b] Ermittelt aus den integrierten NMR-Spektren. [c] Die Kristallstrukturanalyse ist in den Hintergrundinformationen hinterlegt.^[9]

Wir konnten diese Methode auf nicht-heterocyclische, olefinische Systeme ausweiten. Substrat **8** mit einer Prenyl-Seitenkette lieferte den tricyclischen Heterocyclus **9** in guter Ausbeute (Schema 4).

Ein mechanistischer Vorschlag für diese Reaktionen ist in Schema 5 gezeigt. Aufgrund der elektronischen Eigenschaften der Alkinyloxy-Einheit ist der einleitende Schritt eine 6-*endo-dig*-Cyclisierung, die zum stabilisierten Kation **H** führt

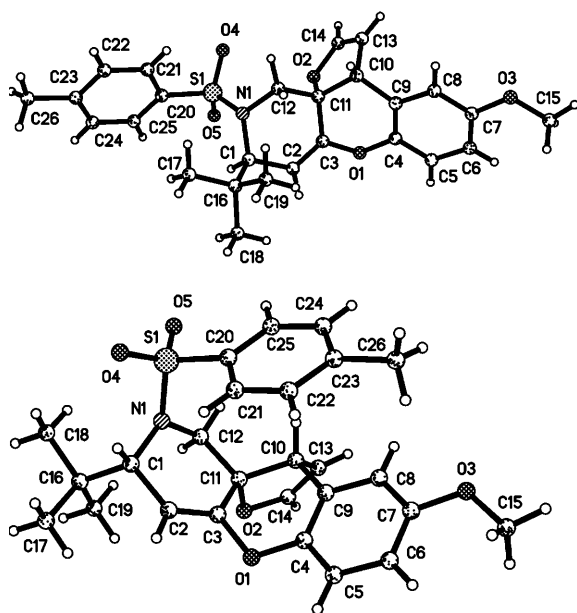
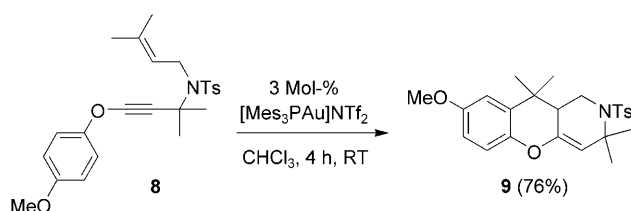
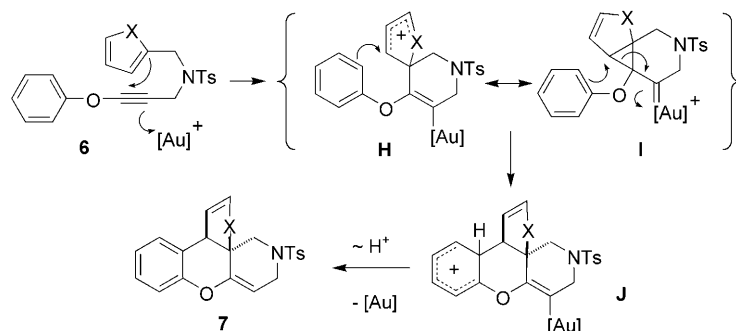


Abbildung 2. Strukturen des Hauptdiastereomers **7ja** und des Nebendiastereomers **7jb** im Festkörper.



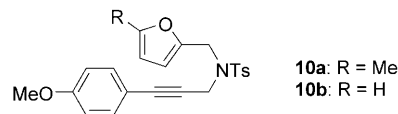
Schema 4. Umwandlung der Prenyl-Substrate **8**.

(das auch ein carbenoides System **I** sein könnte; in der Literatur wird die Natur solcher Intermediate kontrovers diskutiert).^[13] Die Reaktionskaskade setzt sich mit einer Friedel-Crafts-Arylierung fort,^[14] gefolgt von einer Protodemetallierung zum Produkt **7**. Das Ausbleiben einer selektiven Cyclisierung der Methyl-substituierten Furane **6e** und **6g** (Tabelle 2, Einträge 4 und 6) könnte auf die zusätzliche Stabilisierung der carbokationischen Form **H** zurückzuführen sein, denn die reduzierte Elektrophilie macht den folgenden Schritt weniger effizient und erlaubt unspezifische Nebenreaktionen.



Schema 5. Mechanistischer Vorschlag für die Umwandlung von **6**.

Schließlich untersuchten wir, ob eine ähnliche Reaktion auch mit den nichtpolarisierten Alkinen **10a/b** stattfindet (Schema 6), die ebenfalls ein aromatisches System als po-



Schema 6. Mit Substraten **10** ohne Alkinylother-Teilstruktur versagt die Reaktion.

tenzielles Nucleophil enthalten. Unglücklicherweise zeigten diese Substrate entweder keinen Umsatz (**10b**, weder bei Raumtemperatur noch bei 60°C) oder zersetzten sich rasch (**10a**, sowohl bei –40°C als auch bei Raumtemperatur). Offensichtlich ist die dirigierende Eigenschaft des direkt an das Alkin gebundenen Heteroatoms für das Umschalten von der Phenolsynthese zu diesem neu entdeckten Reaktionspfad entscheidend.

Zusammenfassend konnten wir Alkinylother für einen neuen Reaktionsmodus der Gold-katalysierten Furan-In-Cyclisierung nutzen, der eine neue Klasse tetracyclischer Systeme anstelle der Phenole liefert. Bei diesen Reaktionen wird der aromatische Charakter des heteroaromatischen Systems aufgehoben, und ausgehend von gut verfügbaren, modular genutzten Ausgangsverbindungen können unter sehr milden Bedingungen tetracyclische Systeme mit zwei neuen Stereozentren synthetisiert werden. Aufgrund der geringeren Substitution der Enolether, Enamine oder Enthioether im fünfgliedrigen Heterocyclen der Produkte **7** ist diese Einheit chemisch von den Enolethern im sechsgliedrigen Heterocyclen differenzierbar, und daher wird eine weitere chemische Umwandlung beispielsweise einen Zugang zur großen Klasse der anellierten Chromane und Chromene eröffnen.

Die Ausweitung dieser Reaktion auf andere Heterocyclen und nicht-heterocyclische En-Einheiten sowie auf enantio-selektive Varianten ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Experimentelles

Repräsentative Vorschrift für die Gold-katalysierten Umsetzungen: 100 mg (243 µmol) **6a** wurden in 5 mL CHCl₃ gelöst. Nach Zugabe von 6.31 mg (7.29 µmol) [Mes₃PAu]NTf₂ wurde die Reaktionsmischung 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (SiO₂, Petrolether/Ethylacetat = 5:1) gereinigt. 54.0 mg (131 µmol, 54 %) **7a** wurden als farbloser Feststoff erhalten. Schmp.: 162°C. *R*_f = 0.21 (Petrolether/Ethylacetat = 20:1). IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2382, 1727, 1692, 1618, 1479, 1457, 1439, 1369, 1342, 1268, 1247, 1221, 1161, 1146, 1114, 1050, 969, 943, 861, 817, 765, 710, 663 cm^{–1}. ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 2.42 (s, 3H), 2.60 (d, ²*J* = 12.5 Hz, 1H), 3.44 (dd, ²*J* = 16.5, ³*J* = 2.4 Hz, 1H), 3.68 (m, 1H), 3.87 (s, 3H), 4.21 (dd, ²*J* = 16.5, ³*J* = 4.7 Hz, 1H), 4.23 (d, ²*J* = 12.5 Hz, 1H), 5.14 (t, ³*J* = 2.8 Hz, 1H), 5.70 (dd, ³*J* = 4.7, 2.4 Hz, 1H), 6.28 (dd, ³*J* = 2.8, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1H), 6.62 (ddd, ³*J* = 8.0, ⁴*J* = 1.3, 0.6 Hz, 1H), 6.73 (dd, ³*J* = 8.0, ⁴*J* = 1.3 Hz, 1H), 6.86 (t, ³*J* = 8.0 Hz, 1H), 7.31

(d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H), 7.73 ppm (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2H). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 126 MHz): $\delta = 21.67$ (q), 43.52 (t), 43.65 (d), 52.54 (t), 56.22 (q), 79.92 (s), 104.63 (d), 107.22 (d), 110.29 (d), 119.65 (d), 122.55 (d), 123.23 (s), 127.87 (d, 2C), 129.81 (d, 2C), 134.04 (s), 141.18 (s), 143.91 (s), 144.42 (s), 145.04 (d), 148.18 ppm (s). MS (ESI (+)): m/z (%): 434 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{S}$ (411.47), ber.: C 64.22, H 5.14, N 3.40; gef.: C 64.35, H 5.44, N 3.19.

Eingegangen am 13. Februar 2009,
veränderte Fassung am 16. April 2009
Online veröffentlicht am 27. Juni 2009

Stichwörter: Alkine · Arylierungen · Ether · Gold · Heterocyclen

- [1] a) G. Dyker, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4407–4409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4237–4239; b) A. S. K. Hashmi, *Gold Bull.* **2003**, *36*, 3–9; c) A. S. K. Hashmi, *Gold Bull.* **2004**, *37*, 51–65; d) N. Krause, A. Hoffmann-Röder, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 387–391; e) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7150–7154; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6990–6993; f) A. S. K. Hashmi, G. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064–8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896–7936; g) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180–3211; h) A. Fürstner, P. W. Davies *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478–3519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410–3449; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410–3449; i) C. H. Shen, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3885–3903; j) R. Skouta, C.-J. Li, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4917–4938; k) J. Muzart, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5815–5849; l) Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239–3265; m) A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266–3325.
- [2] a) L. Zhang, J. Sun, S. Kozmin, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2271–2296; b) S. Ma, S. Yu, Z. Gu, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 206–209; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 200–203; c) E. Jimenez-Nunez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326–3350.
- [3] a) A. S. K. Hashmi, T. M. Frost, J. W. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11553–11554; b) A. S. K. Hashmi, T. M. Frost, J. W. Bats, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3769–3771; c) A. S. K. Hashmi, T. M. Frost, J. W. Bats, *Catal. Today* **2002**, *72*, 19–27; d) A. S. K. Hashmi, L. Ding, P. Fischer, J. W. Bats, W. Frey, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4339–4345; e) A. S. K. Hashmi, L. Grundl, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6231–6236; f) A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, M. Rudolph, E. Kurpejovic, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6707–6709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6545–6547; g) A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, J. P. Weyrauch, M. Wölfe, W. Frey, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2858–2861; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2798–2801; h) A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, E. Kurpejovic, T. M. Frost, B. Miehl, W. Frey, J. W. Bats, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5806–5810; i) A. S. K. Hashmi, M. C. Blanco, E. Kurpejovic, W. Frey, J. W. Bats, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 709–713; j) A. S. K. Hashmi, P. Haufe, C. Schmid, A. Rivas Nass, W. Frey, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5376–5382; k) A. S. K. Hashmi, R. Salathé, W. Frey, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6991–6996; l) S. Carrettin, M. C. Blanco, A. Corma, A. S. K. Hashmi, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1283–1288; m) A. S. K. Hashmi, M. Wölfe, F. Ata, M. Hamzic, R. Salathé, W. Frey, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2501–2508; n) A. S. K. Hashmi, F. Ata, E. Kurpejovic, J. Huck, M. Rudolph, *Top. Catal.* **2007**, *44*, 245–251; o) A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, H.-U. Siehl, M. Tanaka, J. W. Bats, W. Frey, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3703–3708.
- [4] A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, J. W. Bats, W. Frey, F. Rominger, T. Oeser, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6672–6678.
- [5] Beispiele für Inamide oder Alkinylder in der Gold-Katalyse: a) L. Zhang, S. A. Kozmin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11806–11807; b) S. Couty, C. Meyer, J. Cossy, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6878–6882, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6726–6730; c) A. S. K. Hashmi, R. Salathé, W. Frey, *Synlett* **2007**, 1763–1766; f. Istrate, A. Buzas, I. Dias Jurberg, Y. Odabachian, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 925–928.
- [6] S. Tanimoto, R. Taniyasu, T. Takahashi, T. Miyake, M. Okano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1931–1936.
- [7] A. Moyano, F. Charbonnier, A. E. Greene, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2919–2922.
- [8] O. Mitsunobu, M. Tomari, K. Kato, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5731–5736.
- [9] CCDC 696261 [Mes_3PAu NTf₂], 696267 (**7a**), 696265 (**7ja**), 696266 (**7jb**), 696262 (**7p**), 696263 (**7l**) and 696264 (**7q**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [10] N. Mézailles, L. Ricard, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4133–4136.
- [11] a) A. Arcadi, G. Bianchi, S. Di Giuseppe, F. Marinelli, *Green Chem.* **2003**, *5*, 64–67; b) I. Nakamura, T. Sato, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4585–4587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4473–4475; c) N. Morita, N. Krause, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1930–1933; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1897–1899; d) L. Peng, X. Zhang, S. Zhang, J. Wang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1192–1197; e) G. Li, L. Zhang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5248–5251; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5156–5159; f) P. W. Davies, S. J.-C. Albrecht, *Chem. Commun.* **2008**, 238–240.
- [12] Repräsentative Beispiele für die Desaromatisierung von Furanen, Thiophenen und Pyrrolen in Reaktionen: a) A. R. Pape, K. P. Kaliappan, E. P. Kündig, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2917–2940; b) H. Brice, J. Clayden, *Chem. Commun.* **2009**, 1964–1966; c) J. B. Sperry, I. Ghiviriga, D. L. Wright, *Chem. Commun.* **2006**, 194–196; d) D. Crich, M. Patel, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3625–3628; e) J. Clayden, R. Turnbull, I. Pinto, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 609–611; f) J. Clayden, R. Turnbull, M. Helliwell, I. Pinto, *Chem. Commun.* **2004**, 2430–2431; g) J. Barluenga, S. K. Nandy, Y. R. S. Laxmi, J. R. Suárez, I. Merino, J. Flórez, S. García-Granda, J. Montejo-Bernardo, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5725–5736; h) H. Chen, R. Liu, W. H. Myers, D. Harman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 509–520; i) H. Chen, L. M. Hodges, R. Liu, W. C. Stevens, M. Sabat, W. D. Harman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5499–5500.
- [13] a) A. Fürstner, L. Morency, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5108–5111; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5030–5033; b) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6856–6858; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6754–6756.
- [14] Repräsentative Beispiele für Gold-katalysierte Additionen von Aromaten an Alkine oder Allene: a) M. T. Reetz, K. Sommer, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3485–3496; b) C. Nieto-Oberhuber, S. Lopez, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6178–6179; c) P. Y. Toullec, E. Genin, L. Leseurre, J.-P. Genêt, V. Michelet, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7587–7590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7427–7430; d) C. H. M. Amijs, C. Ferrer, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2007**, 698–700; C. Nieto-Oberhuber, P. Pérez-Galán, E. Herrero-Gómez, T. Lauterbach, C. Rodríguez, S. Lopez, C. Bour, A. Rosellón, A. D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 269–279.