

# Eine einfache Gold-katalysierte Synthese von Benzofulvenen – *gem*-diaurierte Spezies als „Instant-Dual-Activation“-Präkatalysatoren\*\*

A. Stephen K. Hashmi,\* Ingo Braun, Pascal Nösel, Johannes Schädlich, Marcel Wieteck, Matthias Rudolph und Frank Rominger

Auf dem Gebiet der homogenen Übergangsmetallchemie spielt Gold eine tragende Rolle für die Entdeckung neuer Reaktionen.<sup>[1]</sup> Die meisten der Umsetzungen beruhen auf der *elektrophilen* Aktivierung einer Mehrfachbindung. Die Abnahme der Elektronendichte bei  $\pi$ -Koordination eines carbophilen Goldzentrums ermöglicht einen nukleophilen Angriff. Nun haben die Gruppe von Zhang und unser Team in unabhängig und parallel durchgeführten Arbeiten ein anderes Reaktivitätsmuster entdeckt, das für das Feld der Goldkatalyse unerwartet ist.<sup>[2]</sup> Die initiale Aktivierung eines Alkins durch  $\sigma$ -Koordination an Gold induziert eine Erhöhung der *Nukleophilie* des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms dieses Alkins. Zusammen mit einem zweiten Alkin, das durch eine  $\pi$ -Koordination aktiviert wird, werden durch diese duale Aktivierung („dual activation“) hochreaktive Gold-Vinyliden-Zwischenstufen gebildet. Zhangs Publikation<sup>[2b]</sup> zur Synthese von Benzofulvenen initiierte nun eine Publikation unsererseits zu unseren zusätzlichen Erkenntnissen zu dieser spezifischen Reaktion.

Die Präsenz des alkylsubstituierten Alkins eröffnet einen neuen, faszinierenden Reaktionspfad für die Gold-Vinyliden-Zwischenstufe. Die beiden ersten Elementarschritte der Reaktion sind jedoch denen der zuvor berichteten Reaktionen identisch.<sup>[2a,c]</sup> Diese Schritte scheinen für diesen neuen Sektor der Goldkatalyse allgemein zu sein. Die Nutzung von *tert*-Alkylgruppen, die Isolierung von *gem*-diaurierten Spezies als ideale Präkatalysatoren für diese Transformationen, eine Studie der Dynamik der Gleichgewichte mit diesen diaurierten Spezies und das Verständnis des Katalysatortransfers im Kontext einer detaillierten mechanistischen Diskussion sind die hier berichteten neuen Erkenntnisse.

Wir untersuchten mehrere Diin-Systeme **1** mit einer terminalen Alkinylgruppe und einer *tert*-Alkyl-substituierten Alkinylgruppe als potenzielle Substrate für die Gold(I)-katalysierte intermolekulare Benzoladdition.<sup>[2a]</sup> Eine neue Reaktion wurde beobachtet, die glatte Bildung eines Benzoful-

ven-Derivats, einer Substratkategorie, die normalerweise nicht leicht zugänglich ist.<sup>[3]</sup> Der Einbau des Lösungsmittels Benzol wurde nicht beobachtet. Um die Reaktion zu optimieren, führten wir für das Substrat **1a** ein Screening mit verschiedenen Goldkatalysatoren und verschiedenen Gegenionen durch (siehe die Hintergrundinformationen). Dabei erzielte der gut etablierte  $[(\text{IPr})\text{AuCl}]$ -Katalysator<sup>[4]</sup> in Kombination mit  $\text{AgNTf}_2$  die besten Ergebnisse.

Um die Anwendungsbreite zu untersuchen, wurden verschiedene Substrate unter den optimierten Bedingungen umgesetzt (Tabelle 1). Ein Vorteil der Substrate ist der von kommerziell erhältlichen 2-Brombenzaldehyden ausgehende

**Tabelle 1:** Goldkatalysierte Benzofulven-Synthese.

Nr.	Substrat	Produkt	Ausbeute
1 <sup>[a]</sup>			2a 73 %
2			2b 68 %
3			2c 41 %
4			2d 43 %
5			2e 92 %
6			2f 73 %
7			2g 55 %

[\*] Prof. Dr. A. S. K. Hashmi, Dipl.-Chem. I. Braun, Dipl.-Chem. P. Nösel, Dipl.-Chem. J. Schädlich, M. Sc. M. Wieteck, Dr. M. Rudolph, Dr. F. Rominger<sup>[4]</sup>  
Organisch-Chemisches Institut  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
E-Mail: hashmi@hashmi.de  
Homepage: <http://www.hashmi.de>

[†] Kristallographische Untersuchung.

[\*\*] Die Autoren danken Umicore AG & Co. KG für die großzügige Spende von Goldsalzen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201109183> zu finden.

Tabelle 1: (Fortsetzung)

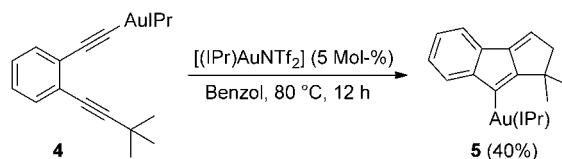
Nr.	Substrat	Produkt	Ausbeute
8			30%
9			49%
10			9%
			4%

[a] Nur 2 Mol-%  $[(\text{IPr})\text{AuNTf}_2]$ , 30 h.

einfache, zweistufige (Sonogashira-Reaktion, Seydel-Gilbert-Homologisierung) Zugang zu den Diinen **1**. Mit dem Testsubstrat **1a** gab es keine Probleme bei der Säulenchromatographie, und die Ausbeute an isoliertem **2a** lag im Bereich der mit Gaschromatographie bestimmten Ausbeute (Nr. 1). Eine ähnliche Reaktivität wurde für das Benzodioxol-Derivat **1b** beobachtet (Nr. 2). Eine reduzierte Ausbeute erhielten wir für die Substrate **1c** und **1d** mit Donorsubstituenten in *meta*- und *para*-Position in Bezug auf die terminale Alkinylgruppe (Nr. 3 und 4). Der Grund hierfür ist höchstwahrscheinlich die Instabilität der Produkte unter den Reaktionsbedingungen. Im Einklang mit dieser Beobachtung führten elektronisch neutrale (Nr. 5) oder elektronenziehende Substituenten (Nr. 6 und 7) in den Substraten **1e**, **1f** und **1g** zu einer Stabilisierung der Produkte; die Ausbeuten waren nun gut bis ausgezeichnet. Im Fall des dimethoxysubstituierten Produkts **2a** konnten Einkristalle für eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse erhalten werden,<sup>[5]</sup> deren Resultat zweifelsfrei die Benzofulven-Grundstruktur bestätigt. Der Wechsel von der *tert*-Butylgruppe am nichtterminalen Alkin zur Isopropylgruppe führte zu einer niedrigeren Ausbeute, es konnten aber immer noch 30 % des Benzofulven-Derivats **2h** isoliert werden (Nr. 8). Ein Cyclopentylsubstituent wurde ebenfalls toleriert (Nr. 9). In diesem Fall wurden, zusätzlich zum erwarteten Produkt **2i**, auch kleine Mengen des Konstitutionsisomers **3a** erhalten. Die sichere Strukturzuordnung für **3a** war über eine Röntgen-Einkristallstrukturanalyse möglich.<sup>[5]</sup> Höchstwahrscheinlich leitet sich die empfindliche Trien-Substruktur von einem Cyclisierungsmodus ab, der durch den Angriff des nichtterminalen Alkins auf die terminale Dreifachbindung initiiert wird. Allerdings war das cyclohexylsubstituierte Produkt bei der Aufarbeitung und Isolierung nicht stabil, und somit konnten nur Spuren des Triens **3b** erhalten werden.

Die nächsten Untersuchungen konzentrierten sich auf die Isolierung von Intermediaten der Reaktion. Hierzu stellten wir das Goldacetylid **4** her. In einem ersten Experiment wurde dieses mit *katalytischen* Mengen an aktiviertem Katalysator umgesetzt. Während die dünnenschichtchromatographische Analyse eine selektive Umsetzung anzeigen, ergab die

Reinigung über Kieselgel nur 40 % der recht instabilen Verbindung **5** (Schema 1). Trotzdem gelang es durch extrem sorgfältige Handhabung, Einkristalle für eine Röntgen-Kris-



Schema 1. Synthese der Vinyl-Monogold-Verbindung 5. IPr = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden.

tallstrukturanalyse zu erhalten.<sup>[5]</sup> Letztere beweist die Bildung des Vinyl-Monogold-Komplexes **5** (Abbildung 1). Das Gold ist direkt an die Alken-Doppelbindung gebunden, die sich von dem nichtterminalen, *tert*-Butyl-substituierten Alkin ableitet. Trotz des Raumbedarfs des *tert*-Butyl-Substituenten im Substrat muss die Koordination des Goldkatalysators am  $\beta$ -Kohlenstoffatom noch immer möglich sein.

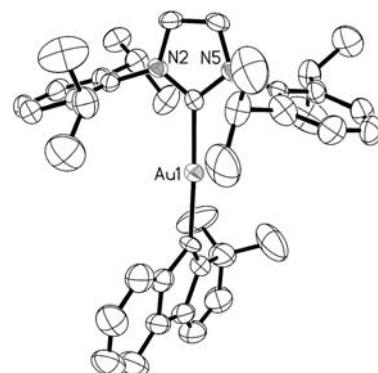
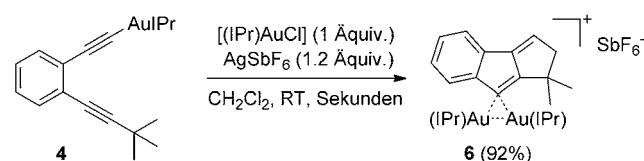


Abbildung 1. Molekülstruktur von 5 im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die zweite Reaktion wurde mit dem Goldacetylid **4** und *stöchiometrischen* Mengen des aktivierten Katalysators in Dichlormethan durchgeführt (Schema 2). Selbst bei Raumtemperatur kam es zum sofortigen Umsatz des Substrats, und nach der Zugabe von Hexan wurde das Ausfallen eines kristallinen Feststoffs beobachtet. Eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse<sup>[5]</sup> bewies die Bildung einer *gem*-diaurierten Spezies (Abbildung 2). Darin befinden sich die beiden Metallatome an der gleichen Position des Benzofulven-Grundgerüsts wie das einzelne Goldatom in Verbindung **5**. In der Literatur gibt es einige Beispiele für *gem*-diaurierte Spezies, die durch die Reaktion einer Monogold-Organometallverbindung mit *stöchiometrischen* Mengen eines kationischen



Schema 2. Synthese der IPr/IPr-gem-diaurierten Verbindung 6.

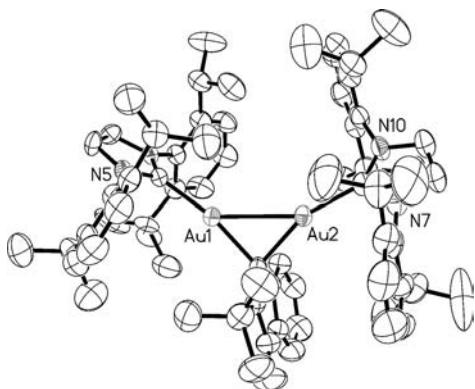
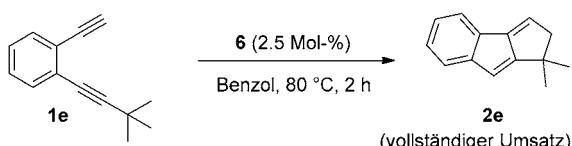


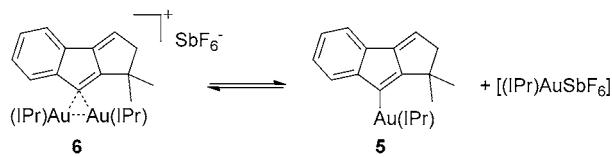
Abbildung 2. Molekülstruktur von **6** im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Goldfragments hergestellt wurden.<sup>[6]</sup> Daher ist anzunehmen, dass sich die Verbindung **6** vom Monogold-Komplex **5** ableitet (der sich über eine vorausgehende goldkatalysierte Cyclisierung bildet). Die Relevanz von *gem*-diaurierten Verbindungen für goldkatalysierte Reaktionen ist bisher ungeklärt.<sup>[7]</sup> Neben unseren Beobachtungen mit Aren-Diin-Substraten<sup>[2a,c]</sup> wurde nur über ein anderes Beispiel für die Bildung einer *gem*-diaurierten Spezies aus einer Katalysereaktion berichtet (die aus einer Allen-Vorstufe stammt).<sup>[8]</sup>

Um zu prüfen, ob die Bildung von Verbindung **6** nur eine Sackgasse der Reaktion ist – eine Energiesenke für den Katalysator –, wurden *katalytische* Mengen an **6** zum Diin **1e** in Abwesenheit von irgendeinem zusätzlichen Katalysator, Co-katalysator oder Aktivator gegeben (Schema 3). Unter den normalen Reaktionsbedingungen wurden mit 2.5 Mol-% **6** nicht nur ein vollständiger Umsatz erreicht, sondern die Reaktion war sogar dreimal schneller als mit unserem normalen Katalysatorsystem (2 Stunden statt 6 Stunden)! Dies gibt wichtige Einblicke in den Katalysezyklus und in die interessante Frage des Katalysatortransfers. Geht man von dem normalen Katalysator  $[\text{LAu}^+\text{X}^-]$  aus, so ist die Bildung des Goldacetylids langsam,<sup>[9]</sup> und erst nach einiger Zeit sind das Goldacetylid und freies  $[\text{LAu}^+\text{X}^-]$  in einem Verhältnis, welches für eine gute Umsetzungsrate notwendig ist. Dies führt zu einer verlängerten Reaktionszeit und erhöht die Gefahr unerwünschter Nebenreaktionen. Allerdings steht **6** auch in direktem Gleichgewicht (Schema 4) mit zwei Spezies, die für die katalytische Umwandlung benötigt werden, dem kationischen Katalysator (notwendig für die  $\pi$ -Aktivierung des Substrats) und der Vinyl-Monogold-Verbindung **5** (die direkt das  $\sigma$ -aktivierte Goldacetylid über den entscheidenden Katalysatortransfer-Schritt des Katalysekreislaufs liefert). Dadurch, dass beide Spezies in einem klar definierten 1:1-Ver-



Schema 3. Dreifache Beschleunigung der Bildung des Benzofulvens **2e** mit 2.5 Mol-% der *gem*-diaurierten Verbindung **6**.

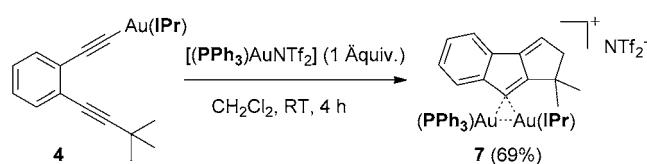


Schema 4. Gleichgewicht zwischen den *gem*-diaurierten Verbindungen **6** und der Vinyl-Monogold-Verbindung **5** sowie dem aktivierten Goldkatalysator.

hältnis vorliegen, sind Komplexe vom Typ **6** die idealen „Instant-Dual-Activation“-Präkatalysatoren; sie benötigen keine Additive als Aktivatoren (anders als die Systeme aus Lit. [2b]). In einem Experiment mit **1e** und 5 Mol-% **4** wurde tatsächlich kein Umsatz beobachtet; erst nach der Zugabe von 10 Mol-%  $\text{HNTf}_2$ , um durch Protodesaurierung  $[(\text{IPr})\text{AuNTf}_2]$  aus **4** zu erzeugen, wurde sofort eine Umwandlung zu **2e** detektiert (isoliert in 72 % Ausbeute).

Daher ist eine Verschiebung des in Schema 4 gezeigten Gleichgewichts auf die rechte Seite (über sperrige Liganden und/oder erhöhte Temperaturen) nicht nur für diese Reaktion entscheidend, sondern auch für andere goldkatalysierte Prozesse, an denen *gem*-diaurierte Verbindungen beteiligt sind.

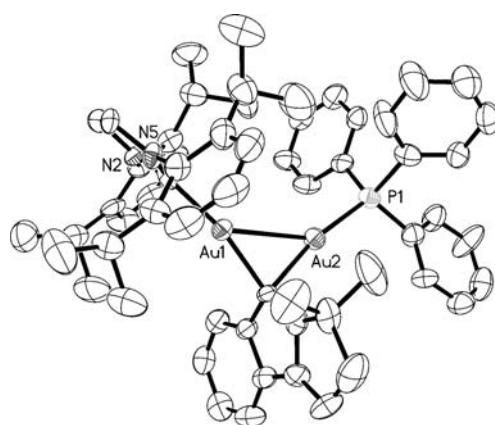
Zu unserer Überraschung konnte das Goldacetylid **4** auch in Anwesenheit stöchiometrischer Mengen an aktiviertem Phosphankomplex cyclisiert werden (Schema 5). Eine Rönt-



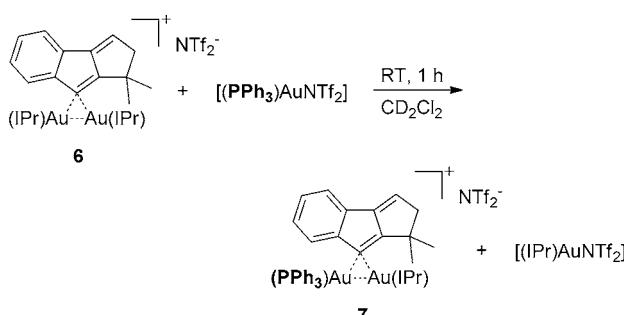
Schema 5. Synthese der  $\text{PPh}_3/\text{IPr}$ -*gem*-diaurierten Verbindung **7**.

gen-Kristallstrukturanalyse der daraus resultierenden Verbindung zeigt die erste solche *gem*-diaurierte Spezies mit zwei verschiedenen Liganden an den beiden Goldatomen, in diesem Fall ein NHC- und ein Phosphanligand (Abbildung 3).<sup>[5]</sup> Interessanterweise waren nur Spuren anderer Nebenprodukte in den  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sichtbar, und keine Phosphan/Phosphan-diaurierte Spezies konnte detektiert werden. Um zu prüfen, ob bei Raumtemperatur ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Mono- und den Digold-Organometallverbindungen existiert, setzten wir die  $\text{IPr}/\text{IPr}$ -*gem*-diaurierte Verbindung **6** mit *stöchiometrischen* Mengen an  $[(\text{PPh}_3)\text{AuNTf}_2]$  um (Schema 6). In perfekter Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Beobachtungen wurde nur die Phosphan/Carben-*gem*-diaurierte Spezies **7** durch  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie detektiert ( $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 36.7$  ppm, klar zu unterscheiden von  $[(\text{PPh}_3)\text{AuNTf}_2]$  mit 30.4 ppm). Offensichtlich existiert selbst bei Raumtemperatur in Dichlormethan ein dynamisches Gleichgewicht. Interessanterweise ist die gemischte Phosphan/Carben-*gem*-diaurierte Spezies **7** thermodynamisch bevorzugt.

Ein Vergleich der wichtigsten Strukturparameter von **6** und **7** kann aus den Röntgen-Kristallstrukturanalysendaten erhalten werden.<sup>[10]</sup> Die Gold-Gold-Bindungslängen der *gem*-



**Abbildung 3.** Struktur von Verbindung **7** im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).



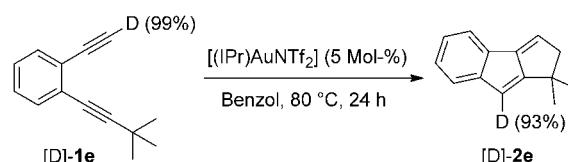
**Scheme 6.** Austausch zwischen **6** und  $[(\text{PPh}_3)\text{AuNTf}_2]$ .

diaurierten Verbindungen **6** (282.9 pm) und **7** (284.7 pm) zeigen starke aurophile Wechselwirkungen.<sup>[11]</sup> Diese fallen jedoch etwas schwächer aus als in anderen bekannten diaurierten Verbindungen.<sup>[2a,c,12]</sup> Die Au1-C- und Au2-C-Bindungslängen beider *gem*-diaurierten Verbindungen sind nicht äquivalent. In der IPr/IPr-Verbindung **6** betragen diese 208.6 pm und 215.0 pm. In der IPr/PPh<sub>3</sub>-Verbindung **7** ist der NHC-Komplex (Au1-C: 209.9 pm) stärker an die Benzofulven-Gruppe gebunden als der Phosphankomplex (Au2-C: 216.6 pm).<sup>[13]</sup> Bemerkenswerterweise ist die kürzere Au-C-Bindung in den *gem*-diaurierten Verbindungen nur geringfügig kürzer als in den entsprechenden Mono-gold-Verbindungen **5**. Insgesamt gibt es nur einen geringen Einfluss der Au-ierung auf die C-C-Bin-

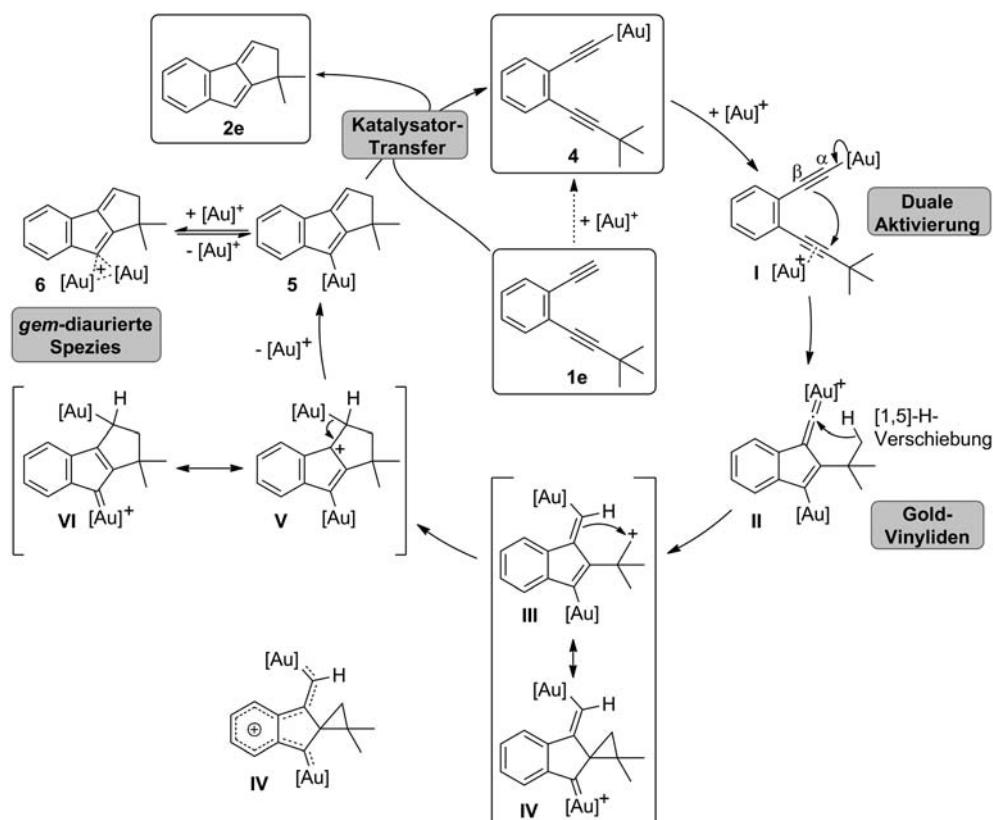
dungslängen in der Benzofulven-Gruppe. Während die Länge der C-C-Einfachbindung zum Benzolring fast unverändert bleibt (147.4 pm für **2a**, 148.2 pm für **5**, 151.3 pm für **6** und 148.2 pm für **7**), ist die Doppelbindung in den *gem*-diaurierten Verbindungen **6** (138.3 pm) und **7** (137.5 pm) etwas länger als im Benzofulven **2a** (132.3 pm). Die Bindungsverhältnisse in den *gem*-diaurierten Spezies, die in dieser Studie erhalten wurden, kommen denen einer Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung nahe.

Die Umsetzung des deuteriummarkierten terminalen Alkins [D]-**1e** wurde ebenfalls untersucht. Detektiert wurde ein fast quantitativer Einbau von Deuterium in [D]-**2e** an der Position, an der zuvor das Goldfragment gebunden war (Schema 7), was die Bedeutung des Katalysatortransfers aufzeigt.

Der von uns vorgeschlagene Reaktionsmechanismus ist in Schema 8 zusammengefasst. Wie in den verwandten Reaktionspfaden,<sup>[2a]</sup> muss die Bildung eines Goldacetyliids **4** als erster Schritt ablaufen. Eine Option ist die einfache Bildung eines Acetyliids und die Freisetzung der korrespondierenden Säure,<sup>[14]</sup> die andere der Katalysatortransfer. Hat sich das



**Schema 7.** Isotopenmarkierungsexperiment.



**Schema 8.** Vorschlag für den Reaktionsmechanismus.

Acetylid gebildet, findet eine duale  $\sigma/\pi$ -Aktivierung statt, die zur schnellen Bildung des reaktiven Goldvinylidens **II** führt. An diesem Punkt findet im Fall der Alkylsubstituenten anstelle der nucleophilen Addition eines  $sp^2$ -Nucleophils<sup>[2a]</sup> eine 1,5-Hydrid-Verschiebung auf das elektrophile Vinyliden-C-Atom statt. Dies repräsentiert eine faszinierende C-H-Aktivierung einer nichtaktivierten Alkylgruppe. Es wird das Kation **III** gebildet, welches durch das Goldatom stabilisiert wird. (Dies ist der vinylogen Fall der wohlbekannten Diskussion über „Carbene oder Carbokationen?“ in der Goldchemie.)<sup>[15]</sup> Der nächste Schritt setzt sich aus der Addition der Vinyl-Gold-Doppelbindung an das Kation, gefolgt von der Eliminierung des Goldkomplexes, zusammen. Dann tauchen die Ähnlichkeiten zwischen den Reaktionen wieder auf. Eine Monogold-Spezies **5** wird gebildet, diese liegt im Gleichgewicht mit der entsprechenden *gem*-diaurierten Spezies **6** vor. Schließlich findet ein Katalysatortransfer statt (der für die Deuteriummarkierung in den Produkten verantwortlich ist), und ein weiteres Substratmolekül wird durch die Acetylid-Bildung aktiviert.

Die hier berichtete Reaktion ermöglicht, ausgehend von einfachen Substraten, einen vereinfachten Zugang zum Benzofulven-Grundgerüst. Zusätzlich konnte die Rolle der *gem*-diaurierten Spezies in goldkatalysierten Reaktionen identifiziert werden; sie stellen ausgezeichnete „Instant-Dual-Activation“-Katalysatoren für Reaktionen dar, in denen eine duale  $\sigma,\pi$ -Aktivierung des Substrats stattfindet. Basierend auf diesen Spezies ist nun der gesamte Katalysekreislauf einschließlich des Katalysatortransfers verstanden. Nach unserer Meinung werden diese allgemeinen Reaktionsmuster und dieser neue Katalysatortyp zur Entdeckung vieler neuer Reaktionen führen.

Eingegangen am 27. Dezember 2011,  
veränderte Fassung am 19. Januar 2012  
Online veröffentlicht am 19. März 2012

**Stichwörter:** Alkine · Benzofulvene · Gold · Homogene Katalyse · Vinylgold-Zwischenstufen

- [1] a) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064–8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896–7936; b) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2007**, 333–346; c) R. Skouta, C.-J. Li, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4917–4938; d) Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239–3265; e) A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266–3325; f) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351–3378; g) A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1766–1775; h) S. Sengupta, X. Shi, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 609–619; i) C. Nevado, *Chimia* **2010**, *64*, 247–251; j) A. Corma, A. Leyva-Pérez, M. J. Sabater, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1657–1712.
- [2] a) A. S. K. Hashmi, I. Braun, M. Rudolph, F. Rominger, *Organometallics* **2012**, *31*, 644–661; b) L. Ye, Y. Wang, D. H. Aue, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 31–34; c) A. S. K. Hashmi, M. Wieteck, I. Braun, P. Nösel, L. Jongbloed, M. Rudolph, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 555–562.
- [3] a) W. Baker, F. Glockling, J. F. W. McOmie, *J. Chem. Soc.* **1951**, 3357–3361; b) R. N. Warrener, P. A. Harrison, R. A. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1134–1136; c) M. Schmittel, M. Strittmatter, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13751–13760; d) S. Datta,

R.-S. Liu, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7985–7988; e) J.-J. Lian, P.-C. Chen, Y.-P. Lin, H.-C. Ting, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11372–11373; f) D. Aburano, F. Inagaki, S. Tomonaga, C. Mukai, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5590–5594; g) C. Werner, H. Hopf, J. Grunenberg, P. G. Jones, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4027–4034; h) B. Y. Yao, Y. Li, Z. Liang, Y. Zhang, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 640–643.

- [4] M. R. Fructos, T. R. Belderrain, P. de Frémont, N. M. Scott, S. P. Nolan, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5418–5422; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5284–5288.
- [5] CCDC-859289 (**2a**), -859290 (**3a**), -859291 (**5**), -859292 (**6**) und -859293 (**7**) 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.
- [6] a) A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, K. I. Grandberg, D. A. Lemenovskii, T. V. Baukova, O. B. Afanassova, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 131–144; b) V. G. Andrianov, Y. T. Struchkov, E. R. Rossinskaya, *J. Struct. Chem.* **1974**, *15*, 65–72; c) H. Schmidbaur, Y. Inoguchi, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1646–1653; d) R. Usón, A. Laguna, P. Brun, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *197*, 369–373; e) R. Usón, A. Laguna, E. J. Fernández, A. Menda, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, 129–138; f) R. Usón, A. Laguna, E. J. Fernández, M. E. Ruiz-Romero, P. G. Jones, J. Lautner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 2127–2131; g) T. V. Baukova, L. G. Kuz'mina, N. A. Oleinikova, D. A. Lemenovskii, A. L. Blumenfel'd, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 27–38; h) O. Schuster, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2003**, *22*, 4079–4083; i) K. A. Porter, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2003**, *22*, 4922–4927; j) M. Osawa, M. Hoshino, D. Hashizume, *Dalton Trans.* **2008**, 2248–2252; k) G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8644–8648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8466–8470; l) P. H.-Y. Cheong, P. Morganelli, M. R. Luzung, K. N. Houk, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4517–4526; m) T. N. Hooper, M. Green, C. A. Russell, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2313–2315.
- [7] D. Weber, T. D. Jones, L. L. Adduci, M. R. Gagné, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2502–2506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2452–2456; siehe auch Lit. [6k].
- [8] a) D. Weber, M. A. Tarselli, M. R. Gagné, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5843–5846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5733–5736; b) D. Weber, M. R. Gagné, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4962–4965.
- [9] Diese Initiationsphase wurde in Lit. [2a] genau beobachtet.
- [10] Eine Zusammenfassung der relevanten Daten, die aus den Röntgen-Kristallstrukturanalysen der Organogold-Zwischenstufen **5**, **6** und **7** erhalten wurden, ist in den Hintergrundinformationen gezeigt.
- [11] Ausgewählte Beispiele zur Auophilie: a) H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11–21; b) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391–400.
- [12] Au-Au-Abstände für *gem*-diaurierte Verbindungen aus der Literatur: 272.7–284.6 pm. Durchschnittswert (7 Strukturen): 277.8 pm; siehe Lit. [6a–c], [6e] und [6i–k].
- [13] Durchschnittswert aus Lit. [6k]: Au-C 212 pm.
- [14] Y. Odabachian, X. F. Le Goff, F. Gagoss, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8966–8970.
- [15] Ausgewählte Beispiele der „Carben-oder-Carbokation?“-Diskussion: 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; c) S. Bhunia, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16488–16489; d) D. Benitez, N. D. Shapiro, E. Tkatchouk, Y. Wang, W. A. Goddard III, F. D. Toste, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 482–486; e) V. V. Pagar, A. M. Jadhav, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20728–20731.