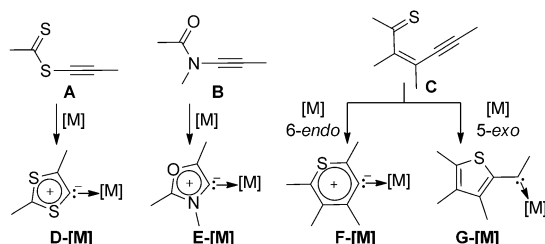


# Gold-vermittelte Cyclisierung: ob sechsgliedriges mesoionisches Carben oder acyclischer (Aryl)(heteroaryl)-Carbenkomplex – entscheidend ist die Oxidationsstufe\*\*

Gaël Ung, Michele Soleilhavoup und Guy Bertrand\*

Goldkomplexe sind heute ein integraler Bestandteil der modernen Synthesechemie, und ihr katalytisches Potenzial wurde im vergangenen Jahrzehnt in vielzähligen Arbeiten untersucht.<sup>[1]</sup> Wie wir kürzlich zeigen konnten, führt die Gold-induzierte Cyclisierung der heteroatomsubstituierten Alkine **A** und **B** zu den Goldkomplexen **D**-[M] und **E**-[M] (Schema 1).<sup>[2,3]</sup> Diese Komplexe beruhen auf einem Kohlen-



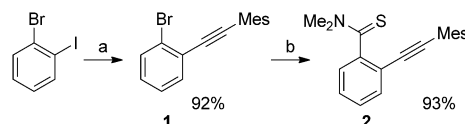
**Schema 1.** Übergangsmetall-induzierte Cyclisierung des Ethinyldithiocarbamats **A** sowie des Inamids **B** zu den entsprechenden 1,3-Dithiol-5-ylidenkomplexen **D** bzw. Oxazol-4-ylidenkomplexen **E**. Das Alkin **C** fungiert als potenzielle Vorstufe des Thiopyryl-3-ylidenliganden **F** oder des Carbenliganden **G**.

stoff-basierten Liganden – einem mesoionischen Carben (MIC)<sup>[4,5]</sup> –, in dem die positive Ladung über den Ring delokalisiert ist und ein Kohlenstoffatom die negative Formalladung trägt. Im Unterschied zu N-heterocyclischen Carbenen (NHCs), für die Vertreter mit vier- bis zu achtegliedrigen Ringen bekannt sind,<sup>[6]</sup> blieben MICs bislang hauptsächlich auf Fünfringe beschränkt.<sup>[7]</sup> Wir beschreiben hier die selektive Synthese eines cyclischen, sechsgliedrigen, mesoionischen Carben-Gold-Komplexes sowie die eines sehr seltenen, acyclischen (Aryl)(heteroaryl)-Carben-Gold-Komplexes. Ausgehend von der gleichen Vorstufe konnten die Verbindungen entweder über eine ungewöhnliche, Gold-induzierte 6-endo-Ringschlussreaktion (**F**-[M]) oder eine klassische 5-exo-Cyclisierung (**G**-[M]) gewonnen werden; die Selektivität

wird dabei durch die Oxidationsstufe des Goldzentrums bestimmt.

In Analogie zur Herstellung der Komplexe **D**-[M] und **E**-[M] lag der Schluss nahe, dass auch Alkine des Typs **C** eine 6-endo-Cyclisierung unter Bildung des Komplexes **F**-[M] eingehen könnten (Schema 1). Betrachtet man jedoch die aktuelle Literatur zur Goldkatalyse, so zeigt sich, dass Beispiele einer 6-endo-Cyclisierung kaum beschrieben sind<sup>[8]</sup> und vor allem 5-exo-Cyclisierungen beobachtet werden;<sup>[9]</sup> der zweite Pfad würde zu einem seltenen Beispiel des Carben-Gold-Komplexes (**G**-[M]) führen.

Um in **C** eine *cis*-Anordnung zwischen Alkin und Thio-keton zu gewährleisten, entschieden wir uns für das Benzol-system **1**, das durch eine Kreuzkupplung von 2-Bromiodbenzol mit Mesitylacetylen in 92 % Ausbeute erhalten wurde. Der Halogen-Metall-Austausch von **1** mit *tert*-Butyllithium und die anschließende Umsetzung mit Dimethylcarbamothioylchlorid lieferten schließlich das gewünschte Alkynylbenzothioamid **2** in 93 % Ausbeute (Schema 2).



**Schema 2.** Synthese des Alkynylbenzothioamids **2**. Reagentien und Bedingungen: a)  $\text{HC}\equiv\text{CMes}$ ,  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{NEt}_3$ , 16 h, RT; b)  $t\text{BuLi}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 15 min,  $-78^\circ\text{C}$ , dann  $\text{ClC}(\text{S})\text{NMe}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 2 h,  $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ . Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

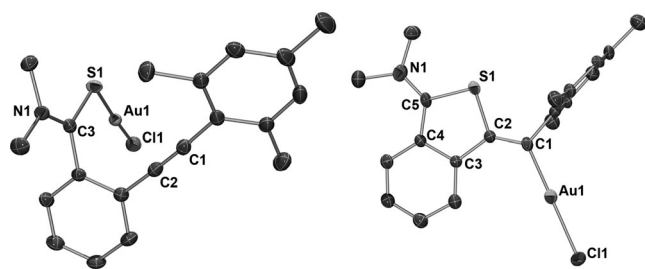
Zwar verläuft die Reaktion von **2** mit [(Tetrahydrothiophen)Au<sup>I</sup>Cl] in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  glatt, jedoch wurden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum Signale einer Alkineinheit festgestellt ( $\delta = 92.9$  und  $93.1$  ppm); dies zeigt, dass die erwartete Cyclisierung nicht erfolgt ist. Kleine Signalverschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum deuten jedoch darauf hin, dass Gold koordinativ durch **2** gebunden ist. Die röntgenographische Untersuchung der aus Dichlormethan erhaltenen Einkristalle bestätigt, dass ein Ligandenaustausch (Tetrahydrothiophen  $\rightarrow$  **2**) unter Bildung von **3** stattgefunden hat; erwartungsgemäß koordiniert das Schwefelatom an das Goldzentrum (Abbildung 1, links; Schema 3).<sup>[10]</sup>

Trotz der ausgeprägten Aurophilie des Schwefels sollte der gewünschte [(MIC)Au<sup>I</sup>]-Komplex thermodynamisch gegenüber dem [(Thioamid)Au<sup>I</sup>]-Komplex bevorzugt sein. Erhitzt man **3** 16 h auf  $40^\circ\text{C}$ , findet eine quantitative Um-

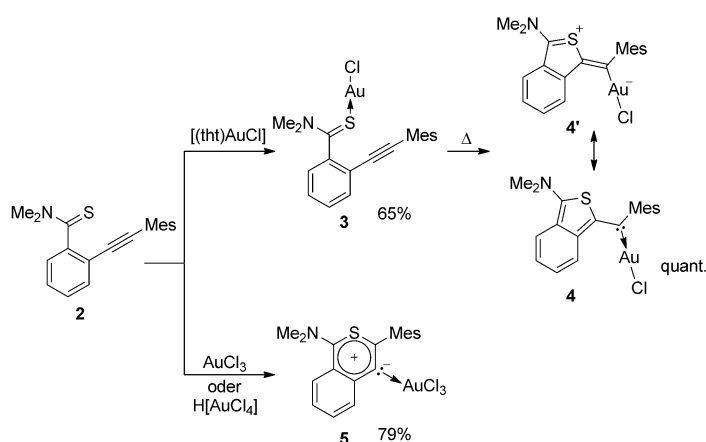
[\*] G. Ung, Dr. M. Soleilhavoup, Prof. G. Bertrand  
UCSD-CNRS Joint Research Chemistry Laboratory (UMI 3555),  
Department of Chemistry and Biochemistry, University of California  
San Diego  
La Jolla, CA 92093-0343 (USA)  
E-Mail: guybertrand@ucsd.edu

[\*\*] Wir danken für die finanzielle Unterstützung durch die NIH (R01 GM 68825) und das DOE (DE-FG02-09ER16069).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201207961> zu finden.



**Abbildung 1.** Molekülstrukturen von **3** (links) und **4** (rechts). Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **3**: C1-C2 1.192(4), Au1-Cl1 2.2795(7), S1-Au1 2.2547(7), C3-S1 1.714(3), C3-N1 1.306(3), S1-Au1-Cl1 174.03(2); **4**: Au1-Cl1 2.307(3), Au1-C1 1.990(11), C1-C2 1.325(15), C2-C3 1.457(15), C3-C4 1.436(14), C4-C5 1.426(15), C2-S1 1.781(11), C5-S1 1.733(11), C5-N1 1.299(14), C1-Au1-Cl1 179.0(4).



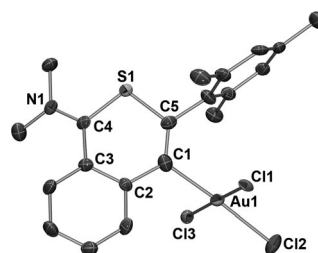
**Schema 3.** Reaktivität von **2** gegen  $\text{Au}^{\text{I}}$ - und  $\text{Au}^{\text{III}}$ -Komplexe. tth = Tetrahydrothiophen.

wandlung statt. Die Tatsache, dass das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum keine Alkinsignale zeigt und dass das Signal der CS-Einheit hochfeldverschoben ist, spricht für eine erfolgreiche Cyclisierung. Durch Einkristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass es sich beim Produkt um **4** handelt, das höchstwahrscheinlich durch eine 5-*exo*-Cyclisierung<sup>[1,9]</sup> gebildet wurde (Abbildung 1, rechts).<sup>[10]</sup> Im Unterschied zu den bislang beschriebenen Studien zur Gold-vermittelten Cyclisierung<sup>[11,12]</sup> entspricht das Reaktionsprodukt eher dem (Aryl)(heteroaryl)carben-Komplex **4** als dem zwitterionischen Vinyl-Gold-Komplex **4'** (Schema 3). Die Au1-C1-Bindung [1.990(11) Å] ist kürzer als die in Vinyl-Gold-Komplexen (2.04–2.06 Å),<sup>[9a,12]</sup> liegt dafür jedoch im Bereich der für NHC<sup>[13]</sup> und MIC-Gold-Komplexe<sup>[2a,5c,g]</sup> typischen Abstände (1.94–2.01 Å). Komplex **4** fungiert hier als ein sehr seltenes Beispiel eines Carben-Münzmetall-Komplexes, in dem das Carbenzentrum keine Heteroatome als Substituent trägt.<sup>[14]</sup>

Hashmi et al. berichteten kürzlich über eine Steuerung der Selektivität zwischen 5-*exo*- und 6-*endo*-Cyclisierung unter Verwendung zweier verschiedener [(NHC)Au<sup>I</sup>]-Komplexe,<sup>[8d]</sup> was uns dazu veranlasste, das Verhalten anderer Goldverbindungen zu untersuchen. Ein einfacher Wechsel

der Oxidationsstufe war naheliegend, und die Reaktion von  $\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  mit **2** führte zu einem Produkt, in dem keine Alkinsignale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mehr zu erkennen waren; dies lässt erneut auf eine erfolgreiche Cyclisierung schließen. Durch Kristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass eine 6-*endo*-Cyclisierung stattgefunden hatte, die zum meso-ionischen Carbenkomplex **5** führte (Abbildung 2, Schema 3).<sup>[10]</sup> Die Au1-C1-Bindung [2.077(7) Å] ist wesentlich kürzer als die eines [(Vinyl)Au<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>]-Komplexes [2.2743(9) Å]<sup>[9b]</sup> und etwas kürzer als die eines [(NHC)Au<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub>]-Komplexes (1.98–2.01 Å).<sup>[15]</sup> Die quadratisch-planare Koordination des Goldzentrums ist geringfügig verzerrt (Winkelsumme = 359.9°) und der sechsgliedrige MIC-Ring ist wegen der sterischen Wechselwirkung des Mesitylrestes mit den Goldatomen unwesentlich verdreht. Obwohl NHCs gewöhnlich durch  $\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_3$  oxidiert werden,<sup>[16]</sup> was die Synthese von [(NHC)Au<sup>III</sup>]-Komplexen verhindert, wird keine Bildung von metallischem  $\text{Au}^0$  in der zu **5** führenden Reaktion beobachtet. Auch die Reaktion von **2** mit  $\text{H}[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$  führt zu **5**, ohne dass dabei Nachteile bezüglich Ausbeute und Reinheit zu verzeichnen sind; dies belegt die Stabilität von **5** gegen Protodeaurierung.

Wir konnten hier zeigen, dass die Regioselektivität der Gold-vermittelten Cyclisierung des Akinylbenzothioamids **2** durch die Oxidationsstufe des Metalls kontrolliert wird. Komplex **4** ist das erste Beispiel eines Diarylcarben-Gold-Komplexes – und auch eines Diarylcarben-Metall-Komplexes allgemein –, der ohne die Verwendung einer Diazovorstufe<sup>[14,17]</sup> oder einer oxidativen Addition gebildet wurde.<sup>[18]</sup> **5** ist ferner der erste Metallkomplex eines sechsgliedrigen meso-ionischen Carbens, das keine Stickstoffatome aufweist.<sup>[7]</sup> Die Verfügbarkeit zahlreicher Analoga von **2**, die verschiedene Heteroatome tragen können, sollte die Synthese weiterer sechsgliedriger MIC-Komplexe ermöglichen. Mit ihrer ausgesprochen hohen Stabilität erfüllen die Komplexe **4** und **5** (Schmp. **4** und **5**: 206 °C) eine wichtige Anforderung für mögliche katalytische Anwendungen, die aktuell in unseren Labors untersucht werden.



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **5**. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Au1-Cl1 2.3286(14), Au1-Cl2 2.3602(17), Au1-Cl3 2.3048(15), Au1-C1 2.077(7), C1-C2 1.462(9), C3-C2 1.432(9), C3-C4 1.455(9), C1-C5 1.308(10), S1-C5 1.754(7), S1-C4 1.734(7), N1-C4 1.325(8), Cl1-Au1-Cl2 90.10(6), Cl3-Au1-Cl2 91.41(6), C1-Au1-Cl1 93.34(19), C1-Au1-Cl3 85.01(19), C5-C1-C2 124.0(7).

## Experimentelles

Die Synthese und Verwendung aller Verbindungen erfolgte in einer Argonatmosphäre unter Verwendung der Schlenk- und Handschuhkastentechnik. Die Lösungsmittel wurden mit den gängigen Methoden absolutiert und unter Argon destilliert. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden an einem Varian-Inova-500- bzw. einem Bruker-300-Spektrometer bei 25 °C aufgezeichnet. Die Massenspektren wurden vom UC San Diego Mass Spectrometry Laboratory bestimmt. Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi-Schmelzpunktbestimmungsapparat gemessen.

Synthese der Komplexe **3** und **4**: Eine Mischung von Benzo-thioamid **2** (210 mg, 680 mmol) und  $[(\text{tht})\text{AuCl}]$  (220 mg, 680 mmol) wurde in einem Schlenkrohr mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) versetzt und 14 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde aus Dichlormethan umkristallisiert, was Komplex **3** in Form orangefarbener Kristalle ergab (240 mg, 65 % Ausbeute). Schmp. 200 °C (Zersetzung);  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 2.26 (s, 3 H,  $\text{CH}_{3\text{para}}$ ), 2.38 (s, 6 H,  $\text{CH}_{3\text{ortho}}$ ), 3.21 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.58 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 6.86 (s, 2 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.30–7.36 (m, 3 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.38–7.40 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 21.2 ( $\text{CH}_3$ ), 21.4 ( $\text{CH}_3$ ), 44.6 ( $\text{NCH}_3$ ), 46.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 92.9 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 93.1 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 118.9 ( $\text{C}^q$ ), 119.1 ( $\text{C}^q$ ), 125.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 130.1 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 132.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 138.8 ( $\text{C}^q$ ), 140.1 ( $\text{C}^q$ ), 143.2 ( $\text{C}^q$ ), 197.7 ppm ( $\text{C}=\text{S}$ ). Eine Lösung von **3** in Dichlormethan wurde 16 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus einer mit Pentan überschichteten 1:1-Mischung aus Dichlormethan und THF umkristallisiert. Komplex **4** wurde in Form gelber Kristalle erhalten (238 mg, quant.). Schmp. 206 °C (Zersetzung);  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ )  $\delta$  = 2.08 (s, 6 H,  $\text{CH}_{3\text{ortho}}$ ), 2.24 (s, 3 H,  $\text{CH}_{3\text{para}}$ ), 3.41 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.88 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 6.86 (s, 2 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.67 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.91 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 8.34 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 10.03 ppm (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ )  $\delta$  = 20.0 ( $\text{CH}_3$ ), 20.6 ( $\text{CH}_3$ ), 46.5 ( $\text{NCH}_3$ ), 50.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 127.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 131.1 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 135.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 144.7 ( $\text{C}^q$ ), 145.4 ( $\text{C}^q$ ), 166.9 ( $\text{C}^q$ ), 174.2 ( $\text{C}^q$ ), 179.8 ppm ( $\text{C}^q$ ).

Synthese von Komplex **5**: Bei Raumtemperatur wurde eine Mischung aus Benzo-thioamid **2** (175 mg, 0.57 mmol) und der Gold(III)-Vorstufe ( $\text{AuCl}_3$ : 173 mg;  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ : 305 mg, 0.57 mmol) mit THF (10 mL) versetzt und nachfolgend 16 h gerührt. Anschließend wurde die Suspension stehen gelassen und der Überstand durch Kanülenfiltration entfernt. Der resultierende, gelbe Feststoff wurde mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde schließlich aus Aceton umkristallisiert, was Komplex **4** in Form hellgelber Kristalle lieferte. (275 mg, 79 % Ausbeute). Schmp. 206 °C;  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ )  $\delta$  = 2.33 (s, 6 H,  $\text{CH}_{3\text{ortho}}$ ), 2.34 (s, 3 H,  $\text{CH}_{3\text{para}}$ ), 3.62 (br s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 3.91 (br s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 7.04 (s, 2 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.85 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 8.15 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 8.25 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 8.63 ppm (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1 H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ )  $\delta$  = 20.8 ( $\text{CH}_3$ ), 45.8 (br,  $\text{NCH}_3$ ), 50.3 (br,  $\text{NCH}_3$ ), 120.9 ( $\text{C}^q$ ), 125.7 ( $\text{C}^q$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.3 ( $\text{C}^q$ ), 130.3 ( $\text{C}^q$ ), 133.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 134.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 138.5 ( $\text{C}^q$ ), 139.6 ( $\text{C}^q$ ), 140.6 ( $\text{C}^q$ ), 176.4 ppm ( $\text{C}^q$ ).

Eingegangen am 2. Oktober 2012,

veränderte Fassung am 25. Oktober 2012

Online veröffentlicht am 21. November 2012

**Stichwörter:** Gold · Mesoionische Carbene · Cyclisierungen · Reaktive Zwischenstufen

- [1] Aktuelle Übersichtsartikel: a) A. S. K. Hashmi, *Gold Bull.* **2004**, 37, 51; b) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3180; c) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3410; d) D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature*

**2007**, 446, 395; e) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2007**, 333; f) A. S. K. Hashmi, *Catal. Today* **2007**, 122, 211; g) Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3239; h) A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3266; i) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3326; j) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3351; k) N. T. Patil, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3395; l) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 349; m) H. C. Shen, *Tetrahedron* **2008**, 64, 3885; n) R. A. Widenhoefer, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5382; o) A. Fürstner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3208; p) A. S. K. Hashmi, T. D. Ramamurthi, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 971; q) M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2448.

- [2] a) G. Ung, D. Mendoza-Espinosa, J. Bouffard, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 4301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4215; b) G. Ung, G. D. Frey, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10097; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9923; c) G. Ung, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 12955.
- [3] G. Ung, D. Mendoza-Espinosa, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7088.
- [4] Übersichtsartikel zu MICs und verwandten Spezies: a) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3445; b) M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2008**, 3601; c) P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 596; d) M. Albrecht, *Chimia* **2009**, 63, 105; e) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8810; f) D. Martin, M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, 30, 5304.
- [5] Unsere Beiträge zur Chemie der MICs: a) V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5411; b) I. Fernández, C. A. Dyker, A. DeHope, B. Donnadieu, G. Frenking, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11875; c) E. Aldeco-Perez, A. J. Rosenthal, B. Donnadieu, P. Parameswaran, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2009**, 326, 556; d) G. Ung, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 8269; e) G. Guisado-Barrios, J. Bouffard, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4759; f) J. Bouffard, B. K. Keitz, R. Tonner, G. Guisado-Barrios, G. Frenking, R. H. Grubbs, G. Bertrand, *Organometallics* **2011**, 30, 2617; g) D. Mendoza-Espinosa, G. Ung, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10614.
- [6] NHCs mit unterschiedlicher Ringgröße: a) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122; b) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7094; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6940; c) W. Y. Lu, K. J. Cavell, J. S. Wixey, B. Kariuki, *Organometallics* **2011**, 30, 5649.
- [7] Bekannte Beispiele mit Pyridinyl-Yliden-Liganden zeigt Lit. [4a].
- [8] Beispiele: a) C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2627; b) E. Genin, P. Y. Toullec, S. Antoniotti, C. Brancour, J.-P. Genêt, V. Michelet, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3112; c) S. Ritter, Y. Horino, J. Lex, H.-G. Schmalz, *Synlett* **2008**, 3309; d) A. S. K. Hashmi, A. M. Schuster, S. Gailard, L. Cavallo, A. Poater, S. P. Nolan, *Organometallics* **2011**, 30, 6328; e) F. Barabé, P. Levesque, I. Korobkov, L. Barriault, *Org. Lett.* **2011**, 13, 5580.
- [9] Beispiele: a) A. S. K. Hashmi, A. M. Schuster, F. Rominger, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8396; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8247; b) O. A. Egorova, H. Seo, Y. Kim, D. Moon, Y. M. Rhee, K. H. Ahn, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11446.
- [10] CCDC 901815 (**3**), 901816 (**4**), und 901817 (**5**) 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

- [11] Übersichtsartikel und jüngste Beispiele zur Isolierung von Goldintermediaten: a) A. S. K. Hashmi, *Gold. Bull.* **2009**, 42, 275; b) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5360; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5232; c) L.-P. Liu, G. B. Hammond, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3129; d) A. S. K. Hashmi, I. Braun, P. Nösel, J. Schädlich, M. Wietek, M. Rudolph, F. Rominger, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 4532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4456; e) A. S. K. Hashmi, M. Wietek, I. Braun, P. Nösel, L. Jongbloed, M. Rudolph, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 555.
- [12] Beispiele: a) L.-P. Liu, B. Xu, M. S. Mashuta, G. B. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17642; b) Y. Shi, S. D. Ramgren, S. A. Blum, *Organometallics* **2009**, 28, 1275; c) D. Weber, M. A. Tarselli, M. R. Gagné, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5733; d) X. Zeng, R. Kinjo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 942; e) R. Döpp, C. Lothschütz, T. Wurm, M. Pernpointner, S. Keller, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Organometallics* **2011**, 30, 5894.
- [13] a) P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, 24, 2411; b) M. C. Jahnke, J. Paley, F. Hupka, J. J. Weigand, F. E. Hahn, *Z. Naturforsch. B* **2009**, 64, 1458; c) M. Alcarazo, T. Stork, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2596; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2542; d) A. S. K. Hashmi, C. Lothschütz, C. Böhlring, T. Hengst, C. Hubbert, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 3001; e) A. S. K. Hashmi, C. Lothschütz, K. Graf, T. Häffner, A. Schuster, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 1407; f) J. J. Dunsford, K. J. Cavell, B. M. Kariuki, *Organometallics* **2012**, 31, 4118; g) M. Pellei, V. Gandin, M. Marinelli, C. Marzano, M. Yousufuddin, H. V. R. Dias, C. Santini, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 9873; h) T. Sato, Y. Hirose, D. Yoshioka, S. Oi, *Organometallics* **2012**, 31, 6995.
- [14] Ein Beispiel eines Diarylcarben-Kupfer-Komplexes: X. Dai, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10085.
- [15] a) S. Gaillard, A. M. Z. Slawin, A. T. Bonura, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2010**, 29, 394; b) M. Pazicky, A. Loos, M. J. Ferreira, D. Serra, N. Vinokurov, F. Rominger, C. Jakel, A. S. K. Hashmi, M. Limbach, *Organometallics* **2010**, 29, 4448.
- [16] P. de Frémont, R. Singh, E. D. Stevens, J. L. Petersen, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, 26, 1376.
- [17] a) K. H. Dötz, J. Pfeiffer, *Chem. Commun.* **1996**, 895; b) J. Pfeiffer, K. H. Dötz, *Organometallics* **1998**, 17, 4353.
- [18] S. Sugawara, S. Kojima, Y. Yamamoto, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9735.