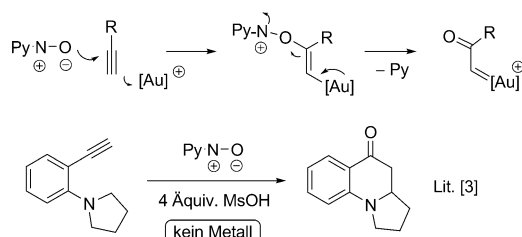


Metallfreie oxidative Cyclisierung von Alkynyl-Aryl-Ethern zu Benzofuranonen**

Katharina Graf, Carmen L. Rühl, Matthias Rudolph, Frank Rominger und
A. Stephen K. Hashmi*

Professor Teruaki Mukaiyama gewidmet

In jüngster Zeit haben Reaktionen von *N*-Oxiden mit Alkinen erhebliche Aufmerksamkeit erfahren; mehrere Arbeitsgruppen waren daran beteiligt und viele nützliche Transformationen wurden publiziert.^[1] In fast allen diesen Reaktionen werden Gold-Katalysatoren als π -Aktivatoren für die Dreifachbindung verwendet. Nach dem Sauerstoff-Transfer unter Freisetzung von Pyridin werden α -Oxo-Goldcarbene^[2] als Zwischenstufen erhalten (Schema 1, oben). Ausgehend von

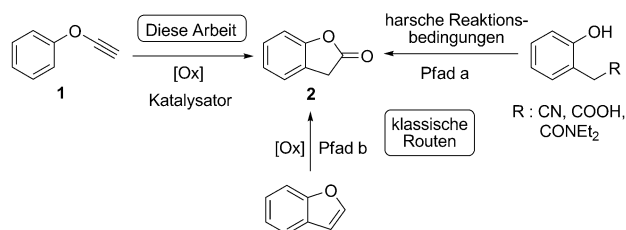


Schema 1. Oben: Gold-katalysierte Erzeugung von α -Oxo-Carbenoiden. Unten: metallfreie *N*-Oxid/Alkin-Reaktion mit stöchiometrischen Mengen an Säure.

diesen hochreaktiven Spezies kann ein breites Spektrum wertvoller Zielverbindungen erhalten werden. Abgesehen von diesen übergangsmetallkatalysierten Reaktionen existiert nur ein Bericht der Arbeitsgruppe Gong, in dem ein metallfreier Prozess für diese Art von Umsetzungen präsentiert wurde (Schema 1, unten).^[3] Bei diesen speziellen

Transformationen erwiesen sich stöchiometrische Mengen an MsOH als entscheidend für den Umsatz, und die Autoren spekulieren, dass eine stickstoffunterstützte Protonierung des Alkins die Reaktionskaskade auslöst.

Hier präsentieren wir eine neue und ungewöhnliche, metallfreie *N*-Oxid-Transformation, die sogar ohne Additive oder mit nur katalytischen Mengen an Säure durchgeführt werden kann. Unser ursprüngliches Ziel war es, Alkynyl-Aryl-Ether **1** (Substrate, die aus preiswerten Phenolderivaten leicht zugänglich sind) für die Gold-katalysierte oxidative Cyclisierung zu Benzofuranon-Derivaten **2** zu nutzen (Schema 2). Dieses Strukturmotiv ist von großem Interesse,



Schema 2. Bekannte Syntheserouten für Benzofuranone und unser neuer Zugang.

es findet sich in vielen Naturstoffen.^[4] Neuere Wege für die Synthese von Benzofuranonen nutzen 2-Hydroxyphenylsigsäure^[5] oder davon abgeleitete Substrate als Startmaterialien.^[6] Diese Reaktionen benötigen jedoch harsche Bedingungen (Schema 2, Pfad a). Alternative Strategien beinhalten die Oxidation von Benzofuranen mit *N*-Oxiden oder Oxon (Schema 2, Pfad b).^[7]

Ein erstes Screening (Tabelle 1) führten wir mit dem Alkynyl-Aryl-Ether **1a** durch, der dazu prädestiniert ist, ein Carbenoid zu bilden, dass von einem Nukleophil angegriffen werden kann oder eine C-H-Insertion eingehen kann. Tatsächlich konnte bei Verwendung der etablierten Kombination von IPrAuCl und AgNTf_2 die Bildung von 43 % des gewünschten Produkts **2a** detektiert werden (GC-MS-Analyse; Nr. 1). In einer Serie von Experimenten mit verschiedenen Silbersalzen als Halogenid-Abfänger war kein großer Einfluss sichtbar, die Ausbeuten lagen zwischen 31 % und 48 % (Nr. 2–6). Zu unserer Überraschung wurden mit AgNTf_2 ohne Gold-Katalysator sogar bessere Ausbeuten erhalten (Nr. 7). Noch interessanter für uns war die Tatsache, dass HBF_4 -Diethyletherat ebenfalls eine Umsetzung bewirkte,

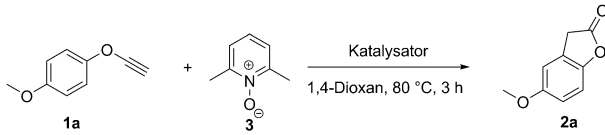
[*] Dipl.-Chem. K. Graf, C. L. Rühl, Dr. M. Rudolph, Dr. F. Rominger,^[†]
Prof. Dr. A. S. K. Hashmi
Organisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-54-4205
E-Mail: hashmi@hashmi.de
Homepage: <http://www.hashmi.de>
Prof. Dr. A. S. K. Hashmi
Chemistry Department, Faculty of Science
King Abdulaziz University
Jeddah 21589 (Saudi-Arabien)

[†] Kristallographische Untersuchungen.

[**] Wir danken Umicore AG & Co. KG für die großzügige Spende von Goldsalzen. Professor Teruaki Mukaiyama anlässlich des 40. Geburtstags der Mukaiyama-Aldol-Reaktion gewidmet.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201304813> zu finden.

Tabelle 1: Katalysator-Screening.



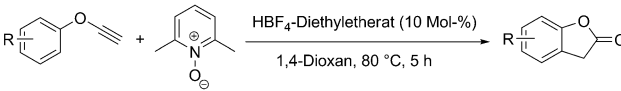
Nr.	Katalysator	Katalysatormenge	Ausbeute ^[a]
1 ^[b]	IPrAuCl/AgNTf ₂	5 Mol-%	43 %
2 ^[b]	IPrAuCl/AgSbF ₆	5 Mol-%	31 %
3 ^[b]	IPrAuCl/AgOTf	5 Mol-%	43 %
4 ^[b]	IPrAuCl/AgOTf	5 Mol-%	37 %
5 ^[b]	IPrAuCl/AgPF ₆	5 Mol-%	40 %
6 ^[b]	IPrAuCl/AgBF ₄	5 Mol-%	48 %
7 ^[b]	AgNTf ₂	5 Mol-%	55 %
8 ^[b]	HBF ₄ ·OEt ₂	5 Mol-%	55 %
9	IPrAuCl/AgOTf	10 Mol-%	70 %
10	AgNTf ₂	10 Mol-%	82 %
11	HBF ₄ ·OEt ₂	10 Mol-%	86 %
12	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	10 Mol-%	36 %
13	TFA	10 Mol-%	26 %
14	–	–	42 % ^[c]

[a] Durch GC-Analyse bestimmt. [b] Reaktionen unter Feuchtigkeitsausschluss (trockene Glasgeräte, Molekularsieb). [c] Ausbeute an isoliertem Produkt nach 18 h.

selbst wenn nur eine katalytische Menge an Säure verwendet wurde (Eintrag 11). Dies ist, soweit wir wissen, das erste Beispiel einer metallfreien intermolekularen *N*-Oxid/Alkin-Reaktion mit nur katalytischen Mengen einer Säure als Promotor. Ein Erhöhen der Katalysatormenge hatte in allen getesteten Katalysatorsystemen einen positiven Effekt (Nr. 9–13). HBF₄-Diethyletherat erwies sich als der Katalysator der Wahl, während andere Brønsted-Säuren weniger effektiv waren (Nr. 12 und 13). Selbst in Abwesenheit von jeglichem Katalysator wurde eine signifikante Menge an Produkt erhalten, aber die erreichbaren Ausbeuten für diese nichtkatalysierte Transformation waren niedriger und die Reaktionszeiten länger (Nr. 14).

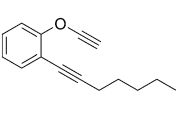
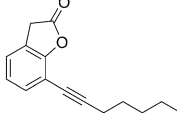
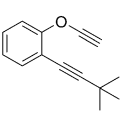
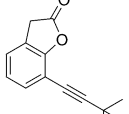
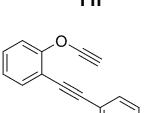
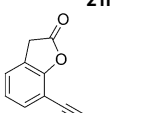
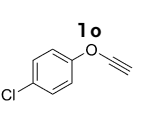
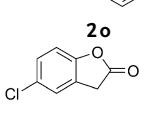
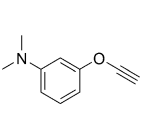
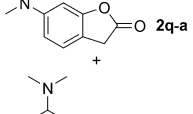
Ein Wechsel vom Pyridin-*N*-oxid zu 8-Isopropylchinolin-*N*-oxid oder 3,5-Dibrompyridin-*N*-oxid verbesserte die Ausbeute nicht, sondern ergab ziemlich unselektive Reaktionen. Darüber hinaus waren weder *meta*-Chlorperoxybenzoesäure noch *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid geeignete Oxidationsmittel für diese Reaktion. DCE und Benzol wurden als alternative Lösungsmittel getestet. Während DCE etwas niedrigere Ausbeuten zeigte, ergab Benzol ebenso gute Ausbeuten wie 1,4-Dioxan. Als nächstes fokussierten wir uns auf die Evaluierung der Anwendungsbreite dieser Transformation. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Dabei wird die Interpretation der Ausbeuten erschwert durch die Tatsache, dass die Alkynyl-Aryl-Ether nach der Eliminierung aus dem entsprechenden Dichlorvinylethern unmittelbar verwendet wurden und einige Eliminierungen diese Ether nicht in völlig reiner Form ergaben. (Die terminalen Aryl-Alkynyl-Ether konnten nicht durch Säulenchromatographie gereinigt werden, daher beziehen sich die Ausbeuten auf zwei Reaktionsschritte.) Alle Reaktionen wurden unter den optimierten Bedingungen mit HBF₄-Diethyletherat (10 Mol-%) als Ka-

Tabelle 2: Anwendungsbreite der Reaktion.



Nr.	Substrat	Produkt	Ausbeute ^[a]
1	1 b	2 b	81 %
2	1 c	2 c	51 %
3	1 d	–	komplexe Mischung
4	1 e	2 e	42 %
5	1 f	2 f	63 %
6	1 g	2 g	78 %
7	1 a	2 a	68 %
8	1 h	2 h	64 %
9	1 i	2 i	30 %
10	1 j	2 j	83 %
11	1 k	2 k-a + 2 k-b 2 k-a/2 k-b (5:1)	77 % ^[b]
12	1 l	2 l	17 %

Tabelle 2: (Fortsetzung)

Nr.	Substrat	Produkt	Ausbeute ^[a]
13			56 % 28 % ^[c]
14			37 % 34 % ^[c]
15			18 % 10 % ^[c]
16			43 %
17			64 % ^[b]
	1 q	2 q-a/2 q-b (2:1)	

[a] Ausbeuten der isolierten Produkte. [b] Kombinierte Ausbeute beider Isomere; die Isomere waren trennbar. [c] Ausbeute im Fall der Katalyse durch IPrAuCl/AgNTf₂.

talsator und 2,6-Dimethylpyridin-*N*-oxid (**3**) als Sauerstoffatomdonor (1 Äquivalent) durchgeführt. Substrat **1b**, das einen unsubstituierten Phenylrest trägt, lieferte glatt das Benzofuranon **2b** in hoher Ausbeute (Nr. 1). Das Blockieren einer der *ortho*-Positionen ergab dennoch das Endprodukt **2c** (Nr. 2). Wenn beide *ortho*-Positionen blockiert waren, wurde nur eine komplexe Mischung erhalten; eine selektive C-H-Insertion an der benzylichen Position fand nicht statt (Nr. 3). Ein Verschieben einer der blockierenden Methylgruppen an die *meta*-Position (**1e**) stellte die Reaktivität wieder her, aber die Ausbeuten waren etwas niedriger (Nr. 4). Ein intramolekular angebotenes Alken lieferte kein Cyclopropanierungsprodukt; wieder wurde ausschließlich das Benzofuranon **2f** gebildet (Nr. 5). Eine *tert*-Butyl-Gruppe in *ortho*-Position wurde ebenfalls toleriert und lieferte eine gute Ausbeute von 78 % (Nr. 6). Die Ausbeute an isoliertem Produkt nach der Umsetzung des Testsubstrats **1a** war etwas niedriger, was an dessen mangelnder Stabilität liegen könnte (Nr. 7). Sogar noch elektronenreichere Substrate **1h** konnten ebenfalls in vernünftigen Ausbeuten umgesetzt werden (Nr. 8). Der Wechsel zu einer elektronenziehenden Trifluormethylgruppe führte zu einer signifikant niedrigeren Ausbeute, aber einmal mehr ist die Interpretation schwierig, weil der Alkylether **1i** sich als sehr instabil erwies (Nr. 9). Naphthylether erwiesen

sich als stabiler, als eine Konsequenz fielen die Ausbeuten der Endprodukte deutlich höher aus (Nr. 10 und 11). Mit dem Substrat **1j**, das eine Alkinyloxygruppe in α -Position des Naphthylsystems trägt, wurde nur ein Regioisomer gebildet, während im Fall des Substrats **1k** eine Mischung von Isomeren entstand (**2k-a**, **2k-b**). Dabei war der α -Angriff des Naphthylsystems im Verhältnis 5:1 bevorzugt (Nr. 11).

Versuche, die Reaktion bidirektional durchzuführen, erwiesen sich als schwierig, die Ausgangsverbindungen waren nicht stabil. Jedoch konnte das Produkt **2l** in niedriger Ausbeute isoliert werden (Nr. 12). Als nächstes untersuchten wir die Diene **1m–o** als Startmaterialien. Aufgrund der zweiten Alkynyleinheit könnten diese Verbindungen in Gegenwart eines Gold-Katalysators auch dem Reaktionspfad einer dualen Aktivierung folgen,^[8] daher wurden sie sowohl mit Gold- als auch mit dem Brønsted-Säure-Katalysator umgesetzt. Mit dem Gold-Katalysator wurde keine duale Aktivierung beobachtet, sondern eine Oxidation; allerdings waren die Ausbeuten in allen drei Fällen geringer als bei entsprechenden Umsetzungen mit Brønsted-Säuren (Nr. 13–15). Schließlich wollten wir die Kompatibilität mit anderen funktionellen Gruppen untersuchen. Ein Chlorsubstituent in *para*-Position des Arens wurde gut toleriert, und das Produkt **2p** konnte in moderater Ausbeute isoliert werden (Nr. 16). Das Anilinderivat **1q** konnte ebenfalls in guten Ausbeuten erhalten werden, aber die *ortho/para*-Selektivität war niedrig (Nr. 17). Zusätzlich zu den NMR-Zuordnungen konnten Einkristall-Röntgenstrukturanalysen mit **2l** und **2n** durchgeführt werden. Ihre Strukturen im Festkörper (Abbildung 1) liefern den unumstößlichen Beweis für die Bildung der Benzofuranon-Strukturen.^[9]

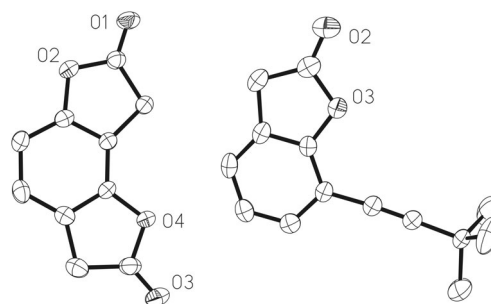
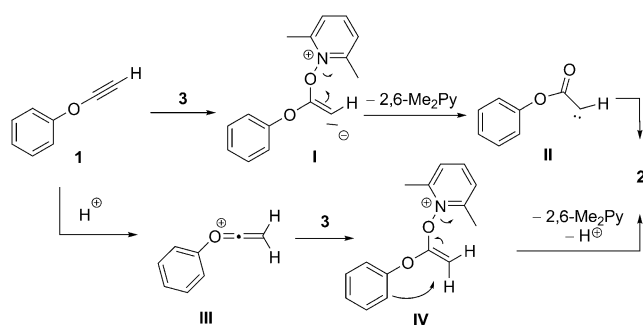


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **2l** (links) und **2n** (rechts) im Festkörper. Ellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Unser Vorschlag für den Mechanismus dieser Umsetzung, der hoch spekulativ ist, kann in einen unkatalysierten und einen säurekatalysierten Pfad unterteilt werden (Schema 3). Im unkatalysierten Fall reagiert das Alkin ohne weitere Aktivierung als Elektrophil mit dem *N*-Oxid. Dies basiert auf der hohen Reaktivität der Alkynylethers aufgrund des Effekts des benachbarten Sauerstoffatoms, das die Elektrophilie an der internen Position des Alkins erhöht und zur Zwischenstufe **I** führt. Im nächsten Schritt wird das Pyridin freigesetzt und eine hochreaktive Carbenzwischenstufe **II** wird erzeugt, diese kann dann in die Aryl-Wasserstoff-Bindung insertieren. Ein verwandter Mechanismus wurde von der Arbeitsgruppe

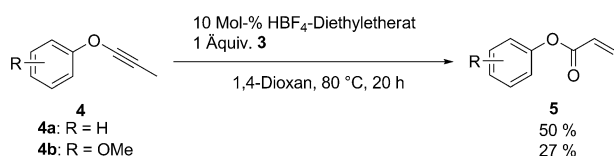


Schema 3. Mechanistischer Vorschlag (**3** = 2,6-Dimethylpyridin-*N*-oxid).

Zhang für ein *in situ* (durch Oxidation eines Anilinderivats mit *m*-CPBA) erzeugtes *N*-Oxid diskutiert, das dann intramolekular weiterreagiert.^[10] Versuche, ein freies Carben mit intermolekular angebotenen Alkenen abzufangen, resultierten nur in der Bildung nichttrennbarer Gemische.

Für den katalysierten Reaktionspfad wird der Alkynyl-Aryl-Ether durch die Säure protoniert, was die Elektrophilie erhöht und zur Bildung der hochreaktiven Ketenium-Zwischenstufe **III** führt. Nach Angriff des *N*-Oxids wird das Intermediat **IV** gebildet, welches durch Abspalten von 2,6-Dimethylpyridin und einem Proton das Produkt **2** liefert.

Unser mechanistischer Vorschlag wird durch Experimente mit nichtterminalen Alkynyl-Aryl-Ethern **4** gestützt. In diesem Fall greift auch das 2,6-Dimethylpyridin-*N*-oxid **3** das elektrophilere Alkin-Kohlenstoffatom neben dem Heteroatom an und bildet die hochreaktive Carbenoid-Zwischenstufe. Im Unterschied zu dem zuvor beschriebenen Mechanismus existiert in diesen Systemen auch die Möglichkeit einer konkurrierenden 1,2-Hydrid-Verschiebung auf das Carbenzentrum, was den bevorzugten Reaktionsverlauf darstellt.^[11] Nach dieser Hydridverschiebung wurden die Phenylacrylate **5** in 27% und 50% Ausbeute erhalten (Schema 4).



Schema 4. Umsetzung der nichtterminalen Aryl-Alkynyl-Ether **4** zu den Phenylacrylaten **5**.

Insgesamt beschreiben wir hier eine einfache metallfreie Synthese von Benzofuranonen auf der Basis von Ausgangsverbindungen, die sich von preiswerten Phenolderivaten ableiten. Die Reaktion benötigt nur katalytische Mengen der Brønsted-Säure HBF₄-Diethyletherat und kann sogar ohne Additive durchgeführt werden. 2,6-Dimethylpyridin-*N*-oxid ist das Oxidationsmittel und der Sauerstoffdonor. Soweit uns bekannt ist, ist dies das erste Beispiel für die Erzeugung eines α -Oxycarbens in einer intermolekularen Reaktion durch ein *N*-Oxid ohne Additive und mit nur katalytischen Mengen an Säure. Dies zeigt, dass stark aktivierte Alkine sogar in Ab-

wesenheit eines Übergangsmetallkatalysators als Vorstufen für α -Oxycarbene genutzt werden können. Aufgrund der leichten Zugänglichkeit der Startmaterialien und der milden Bedingungen stellt diese neue Reaktion einen Fortschritt gegenüber anderen Synthesemethoden für die bedeutsame Produktklasse der Benzofuranone dar.

Experimentelles

Allgemeine Synthesevorschrift: In einem Rundkolben wurde HBF₄-Diethyletherat (13.7 mg, 84.7 μ mol; 10 Mol-%) in 1,4-Dioxan (1.0 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wurde 2,6-Dimethylpyridin-*N*-oxid (104 mg, 847 μ mol; 1.0 Äquiv.) gegeben. Danach wurde Ethynylphenylbenzol (100 mg, 847 μ mol; 1.0 Äquiv.) hinzugefügt, und die resultierende Mischung wurde bei 80 °C gerührt. Nach vollständigem Umsatz (5 h) wurde das Rohprodukt auf Celite adsorbiert und durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether(PE)/Essigester(EA)/Dichlormethan(DCM) (40:1:1) gereinigt. Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten (91.3 mg, 681 μ mol, 81 %). *R*_f (PE/Ea/DCM 10:1:1) = 0.22; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.74 (s, 2H), 7.05–7.17 (m, 2H, 7.27–7.37 ppm (m, 2H). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Daten aus Lit. [7a] überein.

Eingegangen am 4. Juni 2013

Online veröffentlicht am 7. Oktober 2013

Stichwörter: Alkine · Benzofuranone · Brønsted-Säuren · Gold · Oxidationen

- [1] Ausgewählte Publikationen: a) Y. Luo, K. Ji, Y. Li, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17412–17415; b) M. Xu, T.-T. Ren, C.-Y. Li, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4902–4905; c) A. S. K. Hashmi, T. Wang, S. Shi, M. Rudolph, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7761–7767; d) Y. Wang, K. Ji, S. Lan, L. Zhang, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1951–1954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1915–1918; e) L. Ye, W. He, L. Zhang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3294–3297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3236–3239; f) A. Mukherjee, R. B. Dateer, R. Chaudhuri, S. Bhunia, S. N. Karad, R. S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15372–15375; g) B. Lu, C. Li, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14070–14072; h) L. W. Ye, L. Cui, G. Z. Zhang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3258–3259; i) L. Cui, Y. Peng, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8394–8395; j) L. W. Ye, W. M. He, L. M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8550–8551; k) S. Ghorpade, M.-D. Su, R.-S. Liu, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4323–4328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4229–4234; l) C.-H. Chen, Y.-C. Tsai, R.-S. Liu, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4697–4701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4599–4603.
- [2] a) J. Xiao, X. Li, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7364–7375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7226–7236; b) M. C. Blanco, A. S. K. Hashmi, *Modern Gold Catalyzed Synthesis* (Hrsg.: A. S. K. Hashmi, F. D. Toste), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, Kap. 11, S. 273–295.
- [3] D.-F. Chen, Z.-Y. Han, Y.-P. He, J. Yu, L.-Z. Gong, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12473–12476; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12307–12310.
- [4] a) C. Cassani, X. Tian, E. C. Escudero-Adan, P. Melchiorre, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 233–235; b) M. Xu, Z. Deng, M. Li, J. Li, H. Fu, P. Proksch, W. Lin, *J. Nat. Prod.* **2004**, *67*, 762–766; c) N. Bai, C.-S. Lai, K. He, Z. Zhou, L. Zhang, Z. Quan, N. Zhu, Q. Y. Zheng, M.-H. Pan, C.-T. Ho, *J. Nat. Prod.* **2006**, *69*, 531–535; d) W. R. Phillips, N. J. Baj, A. A. L. Gunatilaka, D. G. I. Kingston, *J. Nat. Prod.* **1996**, *59*, 495–497; e) M. Lachia, C. J. Moody, *Nat. Prod. Rep.* **2008**, *25*, 227–253.

- [5] Y. Kita, S. Akai, M. Yamamoto, M. Taniguchi, Y. Tamura, *Synthesis* **1989**, 334–337.
- [6] a) A. V. Kalinin, M. A. J. Miah, S. Chattopadhyay, M. Tsukazaki, M. Wicki, T. Nguen, A. L. Coelho, M. Kerr, V. Snieckus, *Synlett* **1997**, 839–841; b) K. Aplander, O. Hidestøl, K. Katebzadeh, U. M. Lindström, *Green Chem.* **2006**, 8, 22–24.
- [7] a) G. A. Molander, L. N. Cavalcanti, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 623–630; b) J.-L. Zhang, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3899–3914.
- [8] a) L. Ye, Y. Wang, D. H. Aue, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 31–34; b) A. S. K. Hashmi, I. Braun, M. Rudolph, F. Rominger, *Organometallics* **2012**, 31, 644–661; c) A. S. K. Hashmi, M. Wietek, I. Braun, P. Nösel, L. Jongbloed, M. Rudolph, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 555–562; d) A. S. K. Hashmi, I. Braun, P. Nösel, J. Schädlich, M. Wietek, M. Rudolph, F. Rominger, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 4532–4536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4456–4460; e) A. S. K. Hashmi, M. Wietek, I. Braun, M. Rudolph, F. Rominger, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10785–10789; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10633–10637; f) A. S. K. Hashmi, T. Lauterbach, P. Nösel, M. H. Vilhelmsen, M. Rudolph, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 1058–1065; g) M. M. Hansmann, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2653–2659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2593–2598; h) P. Nösel, T. Lauterbach, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 8634–8641; i) I. Braun, A. M. Asiri, A. S. K. Hashmi, *ACS Catal.* **2013**, 3, 1902–1907.
- [9] CCDC-942521 (**2i**) und -942522 (**2n**) 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] L. Cui, G. Z. Zhang, Y. Peng, L. M. Zhang, *Org. Lett.* **2009**, 11, 1225–1228.
- [11] Ausgewählte Publikationen zu 1,2-Hydrid-Verschiebungen an Carbenzentren: a) M. T. H. Liu, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 287–294; b) J. A. LaVilla, J. L. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6877–6878; ausgewählte Publikationen zu 1,2-Hydrid-Verschiebungen an Gold-Carbenoiden: c) J. Barluenga, R. Sigüero, R. Vicente, A. Ballesteros, M. Tomás, M. A. Rodríguez, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 10523–10527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10377–10381; d) M. R. Luzung, J. P. Markham, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 10858–10859; e) A. W. Sromek, M. Rubina, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10500–10501; f) V. Mamane, T. Gress, H. Krause, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8654–8655.