

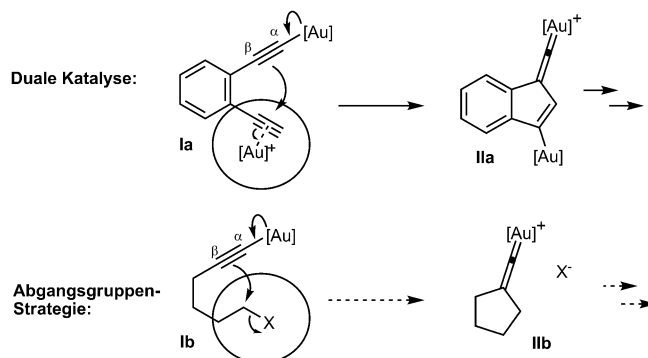


# Cyclisierung von Goldacetyliden: Synthese von Vinylsulfonaten über Vinylidengold-Komplexe\*\*

Janina Bucher, Thomas Wurm, Kumara Swamy Nalivela, Matthias Rudolph, Frank Rominger und A. Stephen K. Hashmi\*

**Abstract:** Verschieden substituierte terminale Alkine mit Sulfonat-Abgangsgruppen in passender Entfernung wurden in Gegenwart von Propinylgold(I)-Präkatalysatoren umgesetzt. Nach der Bildung eines Goldacetylids findet eine Cyclisierung über das  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Goldacetylids statt. Der Mechanismus dürfte ähnlich zu dem der dualen Goldkatalyse sein, aber im Fall der neuen Substrate wird nur ein Goldzentrum für die Aktivierung des Substrates benötigt. Nach Bildung eines Vinylidengold-Komplexes, der ein enges Kontaktionenpaar mit der Sulfonat-Abgangsgruppe bildet, liefert eine Rekombination der beiden Teile Vinylsulfonate, die wertvolle Zielverbindungen sind und z. B. als Vorstufen in Kreuzkuppelungen fungieren können.

Die homogene Goldkatalyse wird durch die elektrophile  $\pi$ -Aktivierung von Mehrfachbindungen im ersten Schritt dominiert. Viele Berichte auf Grundlage dieses Prinzips trugen zu einem Boom in der Goldkatalyse bei.<sup>[1]</sup> Bei weitem weniger Beispiele kennt man für die nukleophile Aktivierung von Alkinen. Bislang wurde diese Reaktivität meist in Form der Goldacetylde, die Grignard-ähnlich über ihr  $\alpha$ -C-Atom reagieren, angewendet.<sup>[2]</sup> Kürzlich entdeckten die Gruppe von Zhang und wir unabhängig voneinander ein neues Reaktivitätsmuster, das auf dem Prinzip der dualen Aktivierung beruht.<sup>[3]</sup> Diese Herangehensweise nutzt Diinsysteme wie **1a**, in denen eine der Dreifachbindungen über  $\pi$ -Koordinat ion elektrophil aktiviert ist, während eine zweite über eine  $\sigma$ -Koordinat ion aktiviert ist, die eine erhöhte Nukleophilie bewirkt. In Abhängigkeit vom Rückgrat ermöglicht diese Synergie die Bildung einer Vinyliden- oder Carbenzwischenstufe, die zu einer reichhaltigen Folgechemie befähigt ist und den



**Schema 1.** Oben: dualer Aktivierungsweg zu Vinylidenen; unten: geplante Acetylid- und Abgangsgruppen-Strategie als Weg zu Vinylidenen.

Zugang zu interessanten polycyclischen Strukturen eröffnet (Schema 1).

Inspiziert durch diese Befunde fragten wir uns, ob es möglich sein könnte, das  $\pi$ -aktivierte Alkin durch passende andere Elektrophile zu ersetzen; dies sollte einen komplett neuen Zugang zu Vinylidengold-Komplexen eröffnen. Da bei diesem Weg eine Abgangsgruppe das  $\pi$ -aktivierte Alkin ersetzt, vermuteten wir, dass keine kationische Goldquelle für die Generierung der Vinylidene vom Typ **IIb** notwendig sein sollte. Verwandte Transformationen sind für  $X = I$  oder  $X = OSO_2Ar$  bekannt und werden durch die Bildung eines At-Komplexes des Bors oder<sup>[4]</sup> Zinks<sup>[5]</sup> oder durch die Entstehung von Lithiumacetyliden initiiert.<sup>[6]</sup> Wegen der hohen Reaktivität der eingesetzten Vorstufen müssen diese Reaktionen in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt werden, und eine nukleophile Addition der Ausgangsacetylde an die Zwischenstufen kann zu unerwünschten Nebenreaktionen führen. Hier berichten wir über die erste Cyclisierung von Goldacetyliden zu Vinylidengold-Intermediaten, die nicht auf dem Prinzip der dualen Aktivierung beruht. Wegen der Eigenschaften des Goldkatalysators können die Reaktionen an Luft durchgeführt werden und sind unempfindlich gegen Feuchtigkeit.

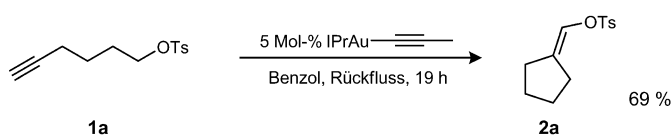
Angeregt durch die Arbeiten von Haradas Gruppe, die verschiedene Hexinyltosylate wie **1a** über die jeweiligen Lithiumacetylde cyclisieren konnte,<sup>[6a]</sup> nutzten wir **1a** als Testsystem für eine mögliche Goldkatalyse. Wie zuvor erwähnt, sollte nur die  $\sigma$ -Aktivierung durch den Goldkatalysator adressiert werden; daher verwendeten wir Propinylgoldacetylde als Vorstufen ohne kationischen Teil. Nach dem Ligandenaustausch mit der Ausgangsverbindung sollten ein  $\sigma$ -aktiviertes Substrat und der flüchtige „Wegwerf“-Ligand („throw-away ligand“) Propin gebildet werden. In der Tat

[\*] M. Sc. J. Bucher, M. Sc. T. Wurm, Dr. K. S. Nalivela, Dr. M. Rudolph, Dr. F. Rominger,<sup>[†]</sup> Prof. Dr. A. S. K. Hashmi  
Organisch-Chemisches Institut  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
E-Mail: hashmi@hashmi.de  
Homepage: <http://www.hashmi.de>  
Prof. Dr. A. S. K. Hashmi  
Chemistry Department, Faculty of Science  
King Abdulaziz University (KAU)  
Jeddah 21589 (Saudi-Arabien)

[†] Kristallographische Untersuchung.

[\*\*] J. Bucher dankt für ein Doktoranden-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie, K.S.N. für ein Postdoktoranden-Stipendium der Alexander von Humboldt-Stiftung. Wir danken Umicore AG & Co. KG für die großzügige Spende von Goldsalzen.

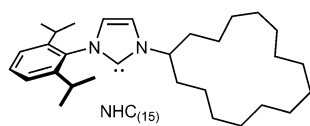
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201310280> zu finden.



**Schema 2.** Umwandlung des Tosylats **1a** in Gegenwart von 5 Mol-% [IPrAuPropinyl] (**3a**). Ts = Tosyl = 4-Toluolsulfonat.

lieferte das Erhitzen von **1a** in siedendem Benzol in Gegenwart von 5 Mol-% [IPrAuPropinyl] **3a** (IPr = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) effizient das Vinyltosylat **2a** (Schema 2).

Versuche zur Optimierung der Reaktionsbedingungen<sup>[7]</sup> ergaben, dass Propinylgoldacetylid **3a** gegenüber Methyl- und Phenylgold sowie [IPrAuOH]<sup>[8]</sup> überlegen war. Als nächstes führten wir ein Liganden-Screening am Goldzentrum durch, bei dem sich **3b** mit dem ungesättigten Liganden NHC<sub>(15)</sub><sup>[9]</sup> (NHC = N-heterocyclisches Carben; (15): eines der beiden N-Atome trägt einen 15-gliedrigen Ring als Substituent) als der beste Kandidat erwies. Verschiedene Lösungsmittel wurden getestet, allerdings fielen die Ausbeuten in anderen Reaktionsmedien signifikant. Das Kontrollexperiment ganz ohne Katalysator ergab keinen Umsatz, ebenso wie der Einsatz katalytischer Mengen an TsOH. Ein radikalischer Reaktionsweg kann ausgeschlossen werden, denn es wurde kein Abfallen der Reaktivität bei Zugabe von BHT (2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol) als Radikalinhibitor beobachtet.<sup>[7]</sup>



Unter diesen optimierten Bedingungen (5 Mol-% **3b**, Benzol, Rückfluss) untersuchten wir die Anwendungsbreite der Umsetzung. Zunächst testeten wir verschiedene Sulfonatgruppen. Wie in Tabelle 1 gezeigt, lieferten Sulfonate mit aromatischen Substituenten gute bis ausgezeichnete Ausbeuten, nur der *p*-NO<sub>2</sub>-Substituent führte zu einer etwas niedrigeren Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 3). Die Methansulfo-

**Tabelle 1:** Gold-katalysierte Cyclisierung von Hexinylsulfonaten.<sup>[a]</sup>

Nr.	R	Ausgangs- verbindung	Produkt	Ausb. [%]
1	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>1a</b>	<b>2a</b>	92
2	<i>p</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>1b</b>	<b>2b</b>	88
3	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>1c</b>	<b>2c</b>	53
4	<i>p</i> -MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>1d</b>	<b>2d</b>	84
5	Mesityl	<b>1e</b>	<b>2e</b>	93
6	Me	<b>1f</b>	<b>2f</b>	72

[a] Alle Reaktionen wurden in siedendem Benzol (150 mm) mit 5 Mol-% **3b** durchgeführt. Alle Ausbeuten beziehen sich auf isoliertes Produkt.

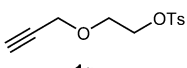
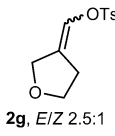
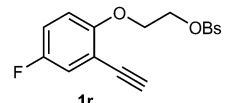
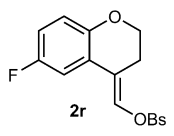
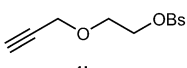
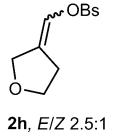
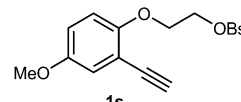
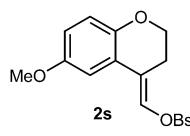
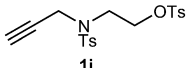
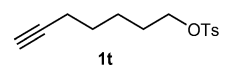
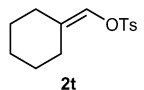
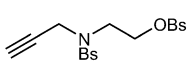
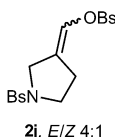
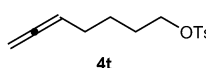
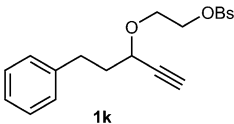
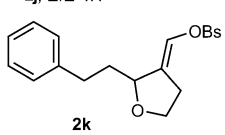
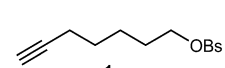
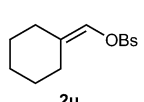
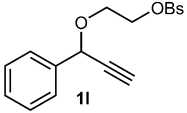
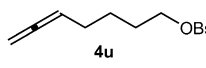
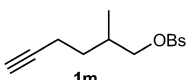
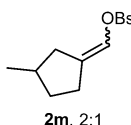
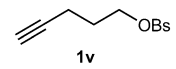
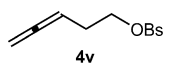
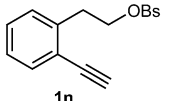
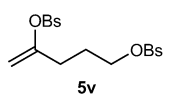
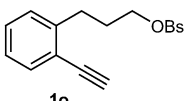
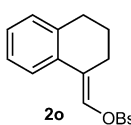
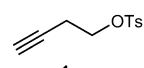
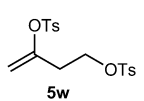
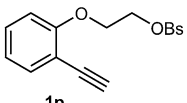
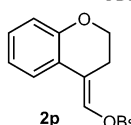
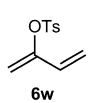
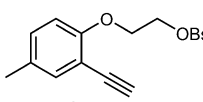
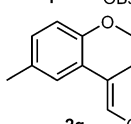
nylgruppe als ein aliphatischer Substituent war ebenfalls geeignet; das Produkt **2f** konnte in 72 % Ausbeute erhalten werden (Tabelle 1, Nr. 6).

Vom Produkt **2b** konnten für eine Röntgenkristallstrukturanalyse<sup>[7,10]</sup> geeignete Einkristalle erhalten werden. Diese bestätigten die strukturelle Zuordnung eines Cyclopentylidenrings mit exocyclischer Doppelbindung. Versuche, die Reaktion mit Halogeniden als Abgangsgruppen durchzuführen, verliefen erfolglos.

Als nächstes testeten wir verschiedenen substituierte Alkynylsulfonate (Tabelle 2). Mit Etherderivaten anstelle der Alkylketten wurden längere Reaktionszeiten beobachtet, und auch die Ausbeuten waren nur moderat (Tabelle 2, Nr. 1 und 2). Da die Gegenwart der Etherbrücke die Symmetrie des Cyclopentylidenrings bricht, wurden die Produkte als Diastereomerenmischung erhalten, wobei das *E*-Isomer bevorzugt war (über <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H-NOESY-NMR-Spektren zugeordnet). Die entsprechenden Substrate mit einer Sulfonamidgruppe in der Kette wurden ebenfalls untersucht. Während mit dem Tosylsubstrat **1i** keine Reaktivität beobachtet wurde (Tabelle 2, Nr. 3), lieferte ein Wechsel zur Abgangsgruppe Brosylat (*para*-Brombenzolsulfonat, OBs) 83 % des gewünschten Produkts **2j** als eine 4:1-Mischung von Diastereomeren (Tabelle 2, Nr. 4). Wegen der höheren Reaktivität, die für Brosyl(Bs)-Substrate beobachtet wurde, führten wir unsere weiteren Studien mit dieser Abgangsgruppe durch. Im nächsten Schritt untersuchten wir Substrate mit einem zusätzlichen Substituenten in Propargylposition. Ein Phenethylsubstituent erhöhte nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute, sondern bewirkte auch die ausschließliche Bildung des weniger sperrigen *E*-Isomers (Tabelle 2, Nr. 5). Bemerkenswerterweise wurde keine konkurrierende CH-Insertion beobachtet. Ein völlig anderes Bild wurde mit einer direkt angeknüpften Phenylgruppe erhalten. Es ist wahrscheinlich, dass die hochaktivierte propargylisch/benzyliche Etherposition die beobachtete Zersetzung des Startmaterials unter den Reaktionsbedingungen bewirkt (Tabelle 2, Nr. 6). Verzweigte Alkylsubstrate **1m** ohne zusätzliches Heteroatom wurden ebenfalls untersucht. Das cyclisierte Produkt **2m** wurde in guter Ausbeute erhalten, aber wieder als Diastereomerenmischung (Tabelle 2, Nr. 7). Als nächstes prüften wir die Möglichkeit einer Umsetzung von Systemen mit aromatischen Gruppen in der Brücke. Allerdings lieferte das Substrat **1n** mit einer Brücke von sechs Kohlenstoffatomen kein analoges anelliertes Cyclopentyliden, und ein nur unvollständiger Umsatz sowie eine unselektive Transformation wurden beobachtet (Tabelle 2, Nr. 8). Während die erwartete Reaktivität durch die Verlängerung der Brücke wieder hergestellt wurde, gab es mit dem nichtfunktionalisierten Substrat **1o** wieder Probleme (Tabelle 2, Nr. 9). Zusätzlich zu einer unvollständigen Umsetzung erwies sich das Endprodukt als relativ instabil. Glücklicherweise lieferte die Einführung eines Sauerstoffatoms in den Phenolsubstraten **1p–1s** stabile Produkte **2p–2s**, die in guten Ausbeuten isoliert wurden (Tabelle 2, Nr. 10–13). Eine Röntgenkristallstrukturanalyse von **2p** belegte die Konstitution des Zielmoleküls ebenso wie die *E*-Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung.<sup>[7,10]</sup>

Abschließend testeten wir verschiedene Kettenlängen auch für das offenkettige Substrat (Tabelle 2, Nr. 14–17). Die

**Tabelle 2:** Gold-katalysierte Cyclisierung von substituierten Hexinylsulfonaten.<sup>[a]</sup>

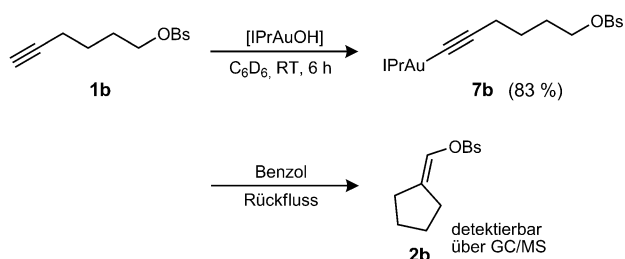
Nr.	Ausgangsverb.	Produkt	t	Ausb. [%]	Nr.	Ausgangsverb.	Produkt	t	Ausb. [%]
1		 2g, E/Z 2.5:1	6 Tage	21 %	12			48 h	77 %
2		 2h, E/Z 2.5:1	39 h	53 %	13			15 h	78 %
3		keine Reaktion zu 2i	15 h	–	14			87 h	49 %
4		 2j, E/Z 4:1	39 h	83 %			87 h	12 %	
5			15 h	65 %	15			63 h	54 %
6		Zersetzung, keine Bildung von 2l	15 h	–			63 h	12 %	
7		 2m, 2:1	15 h	79 %	16			21 h	22 %
8		unvollständige Umwandlung zu 2n, unselektiv	64 h	–			21 h	32 %	
9			64 h	25 % <sup>[b]</sup>	17			15 h	33 %
10			15 h	82 %			15 h	16 %	
11			15 h	85 %					

[a] Alle Reaktionen wurden in siedendem Benzol (150 mm) mit 5 Mol-% **3b** durchgeführt. Alle Ausbeuten beziehen sich auf isoliertes Produkt. [b] 16 % der Ausgangsverbindung konnten zurückgewonnen werden.

Bildung von sechsgliedrigen Ringen war möglich, aber es waren längere Reaktionszeiten als bei der Bildung der entsprechenden Cyclopentylidenringe erforderlich. Für beide Abgangsgruppen konnten in geringen Mengen die Allene **4t** und **4u** als Nebenprodukte isoliert werden (Tabelle 2, Nr. 14 und 15). Das Derivat **1v** ging keine Cyclisierung ein, stattdessen wurden das Allen **4v** und das Additionsprodukt von

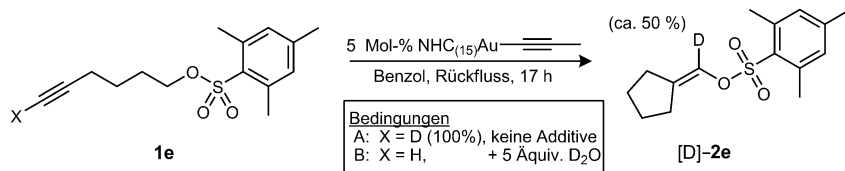
HOBS (**5v**<sup>[11]</sup>) erhalten (Tabelle 2, Nr. 16). Die Struktur von **5v** konnte zusätzlich durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden.<sup>[7,10]</sup> Ein ähnliches Ergebnis wurde für das Butinylderivat **1w** erhalten (Tabelle 2, Nr. 17). In diesem Fall wurde das analoge HOTS-Additionsprodukt **5w** zusammen mit dem Dien **6w**, das höchstwahrscheinlich über eine Tosylatelimierung von **5w** gebildet wird, isoliert.

Unsere nächsten Experimente zielten auf die Untersuchung des Reaktionsmechanismus ab. Zunächst isolierten wir das Acetylid **7b** durch die Umsetzung des Substrats **1b** mit einem Äquivalent [IPrAuOH] bei Raumtemperatur (siehe Hintergrundinformationen für die Molekülstruktur im Festkörper).<sup>[8a,10]</sup> Das Erwärmen von **7b** auf 80 °C führte in der Tat zur Bildung des Produkts **2b**, was durch GC/MS und Dünnschichtchromatographie bestätigt wurde. Allerdings konnte keine aurierte Zwischenstufe isoliert werden, und die stöchiometrische Reaktion erwies sich als weniger selektiv als der katalytische Prozess (Schema 3).



**Schema 3.** Stöchiometrische Reaktion von Goldacetylid **7b**.

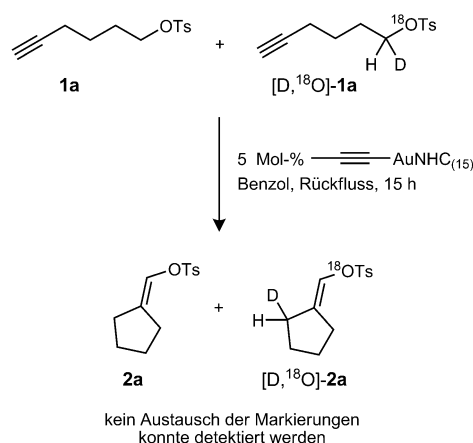
Als nächstes stellten wir Substrat **[D]-1e** mit einer Deuteriummarkierung an der terminalen Alkinposition her (Schema 4, Bedingung A). Nach Umsetzung unter den optimierten Bedingungen wurden 50 % des Deuteriums auf die Vinylposition des Produkts transferiert. Dies zeigt, dass nach der Cyclisierung eine Vinylgold-Verbindung gebildet wird,



**Schema 4.** Markierungsexperimente.

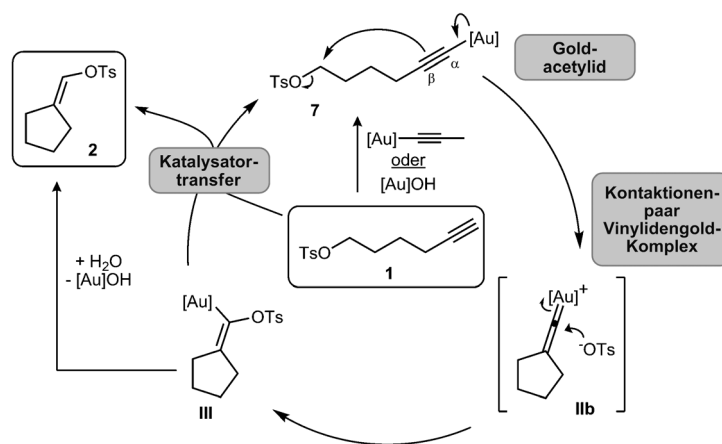
gefolgt von einem Katalysatortransfer auf das nächste Substratmolekül unter gleichzeitigem Freisetzen des Produkts.<sup>[3b]</sup> Ein Kontrollexperiment mit nichtdeutertem Substrat **1e** in Gegenwart von fünf Äquivalenten D<sub>2</sub>O führte ebenfalls zum Einbau von 50 % Deuterium an der Vinylposition (Schema 4, Bedingung B). Dieser Deuteriumeinbau kann über einen Austauschprozess am terminalen Alkin vor der Cyclisierung erklärt werden. Zudem ist es auch möglich, dass eine Protodesaurierung des Vinylgold-Intermediats durch Wasserspuren mit dem Katalysatortransfer konkurriert.

Um zu untersuchen, ob die Rekombination des Sulfonatansions mit der Vinylidengold-Spezies inter- oder intramolekular verläuft, wurde ein Kreuzungsexperiment durchgeführt. Dazu wurde das Substrat **[D,<sup>18</sup>O]-1a** mit Deuterium- und <sup>18</sup>O-Markierung synthetisiert. Die vollständige Umwandlung einer



**Schema 5.** Kreuzungsexperiment.

1:1-Mischung von markierter Verbindung **[D,<sup>18</sup>O]-1a** und nichtmarkiertem **1a** unter den optimierten Bedingungen wurde durch Dünnschichtchromatographie und GC/MS-Analyse bestätigt. Die Abwesenheit von Produkten mit ausgetauschter Markierung wurde durch Massenspektrometrie (EI(+)-MS) bestätigt (Schema 5). Dieser Befund zeigt, dass das Sulfonatgegenion und der entsprechende Vinylidengold-Komplex während der Reaktion in engem Kontakt sein müssen. Dies kann entweder auf der Bildung eines engen Kontaktionspaars im Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel beruhen oder auf der Tatsache, dass beim Bruch der C-O-Bindung der Ausgangsverbindung die Sulfonatgruppe das entstehende Vinyliden direkt wieder intramolekular über ihr Sulfonyl-Sauerstoffatom bindet. Die zuletzt genannte Möglichkeit konnte jedoch durch die Umsetzung des <sup>18</sup>O-markierten Substrats **[<sup>18</sup>O]-1a** ausgeschlossen werden, denn die <sup>18</sup>O-Markierung ist im Produkt auf verschiedene Positionen verteilt (siehe Hintergrundinformationen, Schema S1).



**Schema 6.** Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus. OTs wird als Repräsentant für die Sulfonat-Abgangsgruppe verwendet.



Der von uns in Schema 6 vorgeschlagene Mechanismus basiert auf den vorgestellten Befunden. Einige der zentralen Elementarschritte entsprechen denen aus Zhangs und unsern Arbeiten zur dualen Aktivierung.<sup>[3a,b]</sup> Die Reaktionskaskade wird durch einen Katalysatortransfer vom Propinylgoldacetylid auf die Ausgangsverbindung eingeleitet. Das entstandene Acetylid **7** wird nachfolgend durch eine Sulfonatsubstitution über sein  $\beta$ -C-Atom cyclisiert, was zum Vinylidengold-Intermediat **IIIb** führt. Das so gebildete Kontraktionspaar des Vinylidengold-Komplexes und des Sulfonat-Gegenions bildet bei Rekombination die Vinylgold-Spezies **III**. Geschlossen wird der Katalysezyklus entweder durch einen weiteren Katalysatortransfer auf das nächste Substratmolekül (was im Fall eines deuterierten Alkins als Ausgangsverbindung ein Deuteriumatom an der Vinylposition platziert) oder (da nicht unter Wasserausschluss gearbeitet wird) über Protodesaurierung unter Bildung des Produkts **2** und eines Hydroxogold-Komplexes, der anschließend einen weiteren Umlauf des Katalysezyklus durch erneute Bildung des Acetylids **7** initiiert. Die Bildung von Allenen in der Nebenreaktion bleibt ungeklärt. Versuche, die Allene durch Eliminierung des HOBs-Additionsprodukts **4v** zu erhalten, blieben erfolglos,<sup>[7]</sup> was eine einfache Erklärung ausschließt. Weitere Untersuchungen zur Allenbildung finden derzeit in unseren Laboratorien statt.

Das Potenzial der erhaltenen Produkte als Synthesebausteine in Kreuzkupplungsstrategien wurde rasch durch eine Suzuki-Kupplung des Vinyltosylats **2a** mit Phenylboronsäure demonstriert. Das gewünschte Kupplungsprodukt wurde ohne weitere Optimierung in einer akzeptablen Ausbeute von 61 % erhalten.

Wir konnten hier zeigen, dass die Bildung von Vinylidengold-Intermediaten auch durch die Cyclisierung von Goldacetyliden allein möglich und daher nicht unbedingt auf einen dualen Aktivierungsmodus angewiesen ist. Die hier präsentierte Cyclisierung ist gut auf eine Reihe verschieden substituierter Sulfonate anwendbar und führt zu interessanten Produkten mit einer vinylischen Sulfonat-Teilstruktur, die weitere Funktionalisierungen über Kreuzkupplungen ermöglicht. Weitere Untersuchungen zum Mechanismus und zur Bildung der beobachteten Nebenprodukte finden derzeit statt.

Eingegangen am 27. November 2013  
Online veröffentlicht am 5. März 2014

**Stichwörter:** Acetylde · Alkine · Gold · Vinylidene · Cyclisierungen

- [1] Repräsentative Übersichten zur Goldkatalyse: 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) D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395–403; h) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478–3519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410–3449; i) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2007**, 333–346; j) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2008**, *107*, 3180–3211; k) Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239–3265; l) A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266–3325; m) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351–3378; n) R. Skouta, C.-J. Li, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4917–4938; o) H. C. Shen, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3885–3909; p) H. C. Shen, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 7847–7870; q) A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1766–1775; r) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5360–5369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5232–5241; s) C. Nevado, *Chimia* **2010**, *64*, 247–251; t) S. Sengupta, X. Shi, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 609–619; u) A. Corma, A. Leyva-Pérez, M. J. Sabater, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1657–1712; v) J. Xiao, X. Li, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7364–7375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7226–7236; w) M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2448–2462; x) A. S. K. Hashmi, F. D. Toste, *Modern Gold Catalyzed Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 1–402.

- [2] Goldacetylde als Grignard-artige Reaktanten: a) C.-J. Li, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 581–590; b) C. Wei, C.-J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9584–9585; c) X. Yao, C.-J. Li, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1953–1955; d) V. K.-Y. Lo, Y. Liu, M.-K. Wong, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1529–1532; e) B. Huang, X. Yao, C.-J. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1528–1532; f) B. Yan, Y. Liu, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4323–4326; g) M. Cheng, Q. Zhang, X.-Y. Hu, B.-G. Li, J.-X. Ji, A. S. C. Chan, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1274–1278.
- [3] 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. Gómez-Suárez, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8278–8281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8156–8159; f) 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; g) A. S. K. Hashmi, T. Lauterbach, P. Nösel, M. H. Vilhelmsen, M. Rudolph, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1058–1065; h) 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; i) P. Nösel, T. Lauterbach, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8634–8641; j) I. Braun, A. M. Asiri, A. S. K. Hashmi, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1902–1907; k) D. D. Vachhani, M. Galli, J. Jacobs, L. Van Meerelt, E. V. Van der Eycken, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7171–7173; l) K. Graf, P. D. Hindenberg, Y. Tokimizu, S. Naoe, M. Rudolph, F. Rominger, H. Ohno, A. S. K. Hashmi, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 199–204; m) M. H. Vilhelmsen, A. S. K. Hashmi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1901–1908; n) M. M. Hansmann, S. Tsupova, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *30*, 2215–2223.
- [4] a) R. E. Merrill, J. L. Allen, A. Abramovitch, E.-i. Negishi, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 1019–1022; b) E. J. Corey, W. L. Seibel, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 909–910; c) E.-i. Negishi, T. Nguyen, L. D. Boardman, H. Sawada, J. A. Morrison, *Heteroat. Chem.* **1992**, *3*, 293–302.
- [5] a) T. Harada, H. Wada, A. Oku, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5370–5371; b) T. Harada, T. Otani, A. Oku, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2855–2858.
- [6] a) T. Harada, K. Iwazaki, T. Otani, A. Oku, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9007–9012; b) T. Harada, T. Fujiwara, K. Iwazaki, A. Oku, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1855–1857; c) T. Harada, C. Kitano, K. Mizunashi, *Synlett* **2007**, 1130–1132; d) T. Harada, K. Muramatsu, K. Mizunashi, C. Kitano, D. Imaoka, T. Fujiwara, H. Kataoka, *J.*

- Org. Chem.* **2008**, 73, 249–258; e) T. Harada, D. Imaoka, C. Kitano, T. Kusakawa, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 9164–9174.
- [7] Siehe Hintergrundinformationen.
- [8] a) S. Gaillard, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2742–2744; b) A. Gomez-Suarez, R. S. Ramon, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 5461–5463; c) S. Gaillard, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 778–787.
- [9] A. S. K. Hashmi, C. Lothschütz, (BASF SE), WO 2012/056419 A1, **2012**.
- [10] CCDC 973763 (**2b**), CCDC 973764 (**2p**), CCDC 973765 (**5v**) und CCDC 973766 (**7b**) 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] D.-M. Cui, Q. Meng, J.-Z. Zheng, C. Zhang, *Chem. Commun.* **2009**, 1577–1579.
-