

Zu den stabilisierenden Effekten in Carbengoldkomplexen**

Laura Nunes dos Santos Comprido, Johannes E. M. N. Klein, Gerald Knizia, Johannes Kästner* und A. Stephen K. Hashmi*

Abstract: Die Bindungsverhältnisse und stabilisierenden Effekte in Carbengoldkomplexen werden mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) und intrinsischen Bindungsorbitalen (IBO) untersucht. Die π -stabilisierenden Einflüsse organischer Substituenten auf das goldkoordinierte Carben-Kohlenstoffatom werden für eine Reihe von kürzlich isolierten und charakterisierten Komplexen berechnet, ebenso wie für Zwischenstufen prototypischer 1,6-Enin-Cyclisierungen. Die Ergebnisse zeigen die Wichtigkeit dieser Effekte für Goldkomplexe, insbesondere aufgrund des niedrigen π -Rückbindungsbeitrags des Goldatoms.

Der Gold-Kohlenstoff-Bindungstyp in verschiedenen Intermediaten der Goldkatalyse wird bereits seit längerem diskutiert.^[1] Zentraler Punkt dieser Debatte ist die Frage, ob diese Zwischenstufen besser als Carbengoldkomplexe oder als goldstabilisierte Carbokationen beschrieben werden. Erst kürzlich gelang die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von Goldkomplexen dieses Typs, was weitere Einblicke ermöglichte.^[2] Da diese Komplexe reaktiven Zwischenstufen ähneln, sind sie oft durch stark elektronenschiebende Gruppen stabilisiert, z.B. durch elektronenreiche Arene in **1** (Abbildung 1, links)^[2a] oder Heteroatomsubstituenten in **2** (Abbildung 1, Mitte).^[2b] Eine etwas andere Strategie wurde von Harris und Widenhoefer bei der Synthese des cycloheptatrienylsubstituierten Goldkomplexes **3** genutzt: Hier ist die Aromatizität der Ursprung der Stabilisierung (Abbildung 1, rechts).^[2c]

Der Carbencharakter wird oft impliziert, indem die Bindung zwischen Gold und Kohlenstoff als Doppelbindung dargestellt wird, bei der eine Linie eine σ -Hinbindung und die andere, gestrichelte Linie eine π -Rückbindung repräsentiert

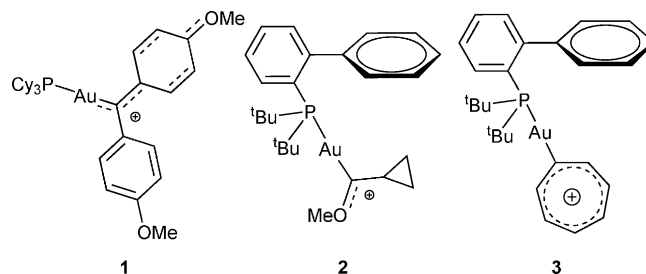


Abbildung 1. Repräsentative jüngste Beispiele für Carbengoldkomplexe.

und das Goldatom eine positive Formalladung trägt. Basierend auf den Strukturparametern von Komplex **1** stellten Seidel und Fürstner diese Art der Bindungsdarstellung in Frage.^[2a] Sie ermittelten im Festkörper eine relativ lange Au-C-Bindung (2.039(5) Å) und signifikant verkürzte C-C-Bindungen (1.429(7) und 1.455(6) Å) zwischen dem goldkoordinierten Kohlenstoffatom und seinen Nachbaratomen. Dies führte sie zu der Schlussfolgerung, dass es keinen signifikanten C-Au-Doppelbindungscharakter gibt und somit keine ausgeprägte π -Rückbindung in Komplexen dieser Art vorliegt. Stattdessen schlugen sie vor, dass das goldkoordinierte Kohlenstoffatom stark durch das organische Fragment stabilisiert wird, wie es die Verkürzung der C-C-Bindungen nahelegt.

Die Beobachtungen von Seidel und Fürstner werden von experimentellen und theoretischen Studien zu Carbonylgoldkomplexen gestützt, nach denen die C-Au-Bindung von elektrostatischen Wechselwirkungen dominiert wird, ergänzt durch etwas σ -Hinbindung und nur einen kleinen Anteil π -Rückbindung.^[3] Ähnliches wurde für Carbengoldkomplexe beobachtet.^[4]

Im Folgenden untersuchen wir die Bindung und die stabilisierenden Effekte in diesen Komplexen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) und einer Analyse basierend auf intrinsischen Bindungsorbitalen (IBO),^[5] um die Beobachtungen von Seidel und Fürstner zu erklären und ihre Schlussfolgerungen zu erhärten. Darüber hinaus analysieren wir die Bindungsverhältnisse in Zwischenstufen der 1,6-Enin-Cyclisierung als prototypischer goldkatalysierter Reaktion.^[6] Dabei liegt der Fokus auf der Rolle der organischen Fragmente und ihrer stabilisierenden Wirkung, die bisher in der Goldkatalyse nur wenig Beachtung erfahren haben. Auf die Stabilisierung einer kationischen Formalladung in cyclopropylsubstituierten Intermediaten der Goldkatalyse wurde schon von Echavarren et al. hingewiesen.^[6b,7]

Die Geometrien der Komplexe wurden zuerst mit dem TPSS-Funktional^[8] in Kombination mit Grimmes D3-Dispersionskorrektur (Becke-Johnson-Dämpfung)^[9] und dem

[*] M. Chem. L. Nunes dos Santos Comprido, 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

Dr. J. E. M. N. Klein,^[†] Prof. Dr. J. Kästner
Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)
E-Mail: kaestner@theochem.uni-stuttgart.de

Prof. Dr. G. Knizia
Department of Chemistry, Pennsylvania State University (USA)

Prof. Dr. A. S. K. Hashmi
Chemistry Department, Faculty of Science
King Abdulaziz University (Saudi-Arabien)

[†] Derzeitige Adresse: Department of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis (USA)

[**] L.N.d.S.C. bedankt sich für ein Promotionsstipendium des DAAD.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201412401> zu finden.

def2-TZVPP-Basisatz^[10] optimiert. Solvationseffekte wurden in allen Rechnungen mithilfe von COSMO (conductor-like screening model)^[11] mit CH₂Cl₂ (Permittivität $\epsilon = 8.51$),^[12] einem in der Goldkatalyse häufig genutzten Lösungsmittel, simuliert (die Details der Berechnungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden).

Die so erhaltenen Strukturparameter stimmen gut mit den experimentellen Werten überein. Daraufhin wandten wir unsere Aufmerksamkeit der Untersuchung der Bindungsverhältnisse mittels IBO-Analyse zu. Dies ist eine neue Herangehensweise zur Aufklärung chemischer Bindungen. Basierend auf einem einfachen mathematischen Kriterium wird ein Satz lokaler Orbitale bestimmt (die IBOs), der die berechnete Kohn-Sham-Wellenfunktion exakt repräsentiert, ohne auf Näherungen, vordefinierte Bindungsmotive oder empirische Eingabewerte zurückgreifen zu müssen. Trotzdem stellen diese IBOs die besetzten Orbitale generell intuitiv richtig dar und erlauben eine direkte Interpretation von chemischen Bindungen. Mit ihrer Hilfe können auch Ladungen ohne freie Parameter einzelnen Atomen zugeordnet werden. Die Elektronen der doppelt besetzten IBOs werden anteilig den beteiligten Atomen zugeordnet, was eine weiterführende quantitative Interpretation der Bindung ermöglicht.

Beim Komplex **1** wurden zwei IBOs identifiziert, die ähnlich stark zur Stabilisierung des goldkoordinierten Kohlenstoffatoms (C_{Au}) beitragen. Die π -Systeme der an C_{Au} gebundenen aromatischen Ringe sind gleichartig in Richtung von C_{Au} polarisiert (Abbildung 2, oben). Das Carbenelektronenpaar, das die σ -Bindung zu Gold bildet, wurde ebenfalls identifiziert (Abbildung 2, unten links). In Einklang mit einer koordinativen Bindung ist dieses IBO weitgehend an C_{Au} lokalisiert. Ähnliche Bindungsverhältnisse wurden für das freie Elektronenpaar am Phosphoratom beobachtet. Das für eine mögliche π -Rückbindung in Frage kommende gefüllte Gold-d-Orbital ist zum größten Teil (95 %) am Goldatom lokalisiert (Abbildung 2, unten rechts) und trägt daher nicht signifikant zur Stabilisierung von C_{Au} bei.

Im Komplex **2** fanden wir eine starke kovalente Stabilisierung, die hauptsächlich durch das freie Elektronenpaar der benachbarten Methoxygruppe erreicht wird (π -Stabilisierung; Abbildung 3, oben Mitte) und damit der Stabilisierung in Carbonylverbindungen^[5] ähnelt. Zusätzlich waren kleine Beiträge der Cyclopropyl-Bananenbindungen identifizierbar (Abbildung 3, oben links und rechts). Diese Beiträge können einer partiellen Ladungsdelokalisierung in den Cyclopropanring zugeordnet werden, einem anchimeren Effekt, den Brooner und Widenhoefer bei ihren experimentellen Studien am Komplex **2** ebenfalls annahmen.^[2b] Als Bindungsorbital zwischen Gold und C_{Au} identifizierten wir, wie für ein Singulettcarben zu erwarten, das freie Elektronenpaar an C_{Au} (Abbildung 3, unten links). Dieses ist, in Einklang mit einer koordinativen Bindung (σ -Donor), im Wesentlichen an C_{Au} lokalisiert. Das

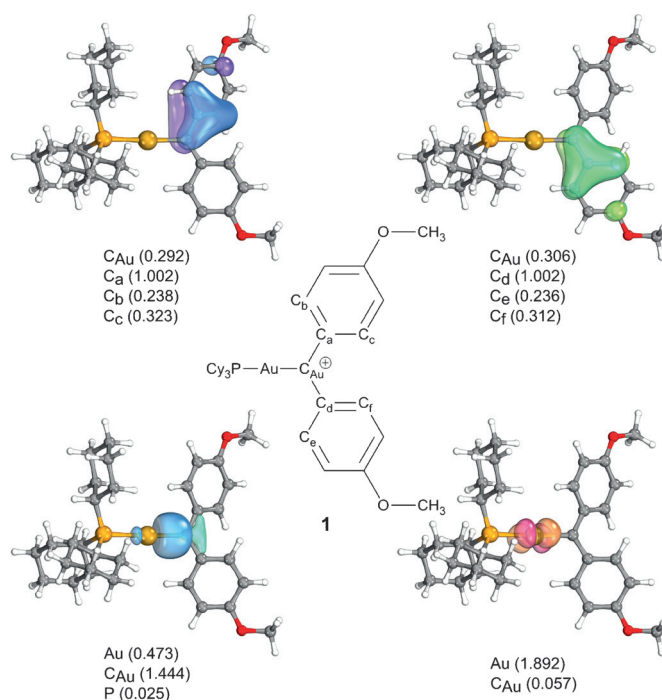


Abbildung 2. C_{Au}-stabilisierende IBOs des Komplexes **1**. Die Zahlen in Klammern geben die Verteilung der Elektronen aus dem zweifach besetzten Orbital auf die einzelnen Atome an.

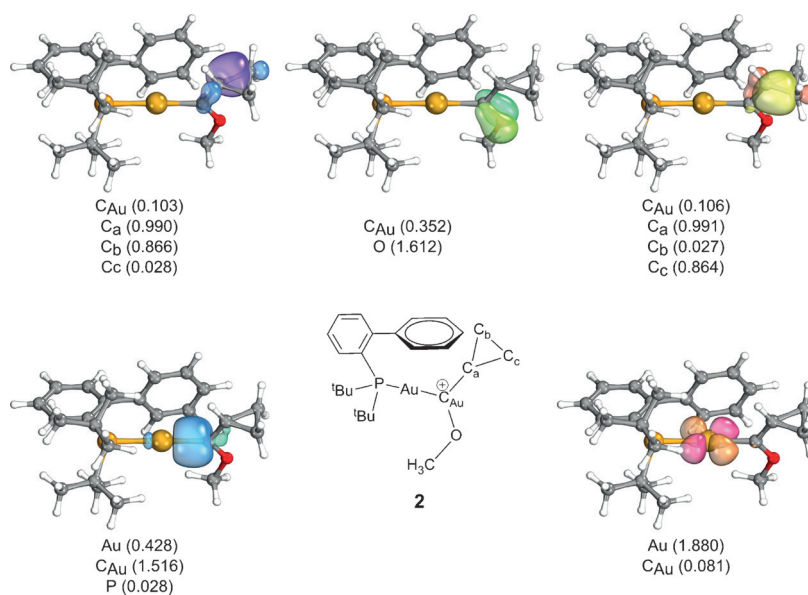


Abbildung 3. C_{Au}-stabilisierende IBOs des Komplexes **2**. Die Zahlen in Klammern geben die Verteilung der Elektronen aus dem zweifach besetzten Orbital auf die einzelnen Atome an.

passend für die Rückbindung ausgerichtete gefüllte d-Orbital ist jedoch wieder größtenteils am Goldatom lokalisiert (94 %; Abbildung 3, unten rechts), was wenig Beteiligung an der Stabilisierung von C_{Au} vermuten lässt.

Komplex **3** enthält keine Heteroatomsubstituenten. Daher ist die π -Stabilisierung von C_{Au} durch das organische Fragment auf eine etwas andere Weise realisiert, nämlich über Aromatizität (Abbildung 4). Die drei IBOs für die sechs

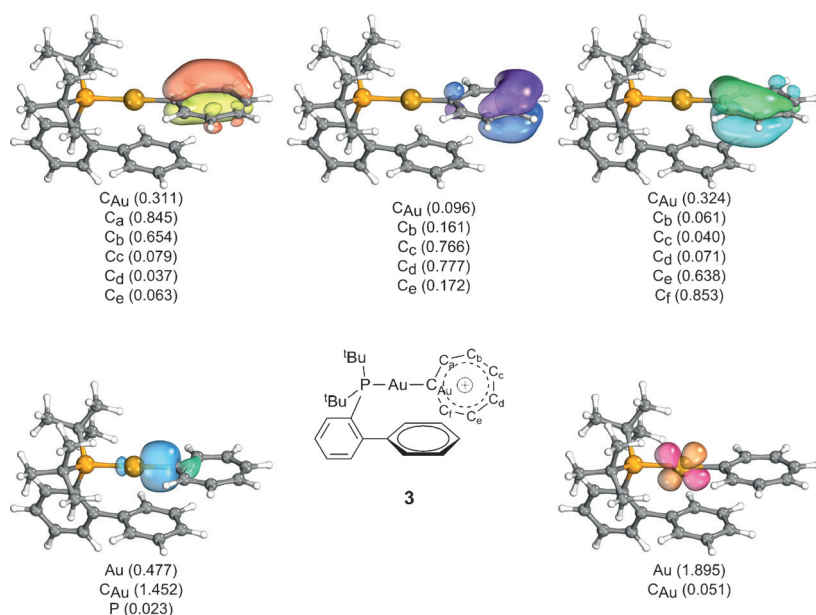


Abbildung 4. C_{Au}-stabilisierende IBOs des Komplexes **3**. Die Zahlen in Klammern geben die Verteilung der Elektronen aus dem zweifach besetzten Orbital auf die einzelnen Atome an.

π -Elektronen des aromatischen Systems sind recht gleichmäßig über die sieben Atome verteilt. Die Gesamtbeiträge sind: C_{Au} 0.731, C_a 0.845, C_b 0.876, C_c 0.885, C_d 0.885, C_e 0.873, C_f 0.853. Diese Verteilung spiegelt 99% der sechs π -Elektronen des aromatischen Systems wieder. Die Bindung zwischen Au und C_{Au} liegt in derselben Größenordnung wie bei den beiden zuvor beschriebenen Komplexen, das entsprechende d-Orbital ist zu 95% am Goldatom lokalisiert.

In allen drei untersuchten Komplexen scheint der stabilisierende Beitrag aus einer π -Rückbindung für C_{Au} im Vergleich zu den Einflüssen der organischen Fragmente gering. Trotz der sehr unterschiedlichen Liganden und organischen Komponenten ist das passend zu C_{Au} ausgerichtete Au-d-Orbital stark und zu sehr ähnlichen Anteilen (94–95%) am Goldatom lokalisiert. Um die Aussagekraft der hier verwendeten Lokalisierungsmethode zu unterstreichen, berechneten wir auch IBOs für Komplex **4**.^[13] Bei diesem Komplex wurde kürzlich über einen erhöhten π -Rückbindungsanteil berichtet. Daher sollte sich **4** zur Validierung der Fähigkeit der IBOs zur Darstellung dieser Art von Interaktion in Goldkomplexen eignen. In der Tat erhielten wir ein IBO, das aus einem in Richtung C_{Au} polarisierten Gold-d-Orbital besteht (Abbildung 5, unten rechts). Dieses IBO ist nur zu 87% am Goldatom lokalisiert, ein signifikant niedrigerer Wert als in den Komplexen **1–3**. Darüber hinaus zeigen die IBOs, die eine π -Stabilisierung aus den aromatischen Ringen bewirken, eine geringere Überlappung mit C_{Au} (0.191 und 0.213) als im Komplex **1** (0.292 bzw. 0.306). Trotzdem dominieren selbst im Komplex **4** diese Beiträge aus den organischen Fragmenten klar über eine Au- π -Rückbindung.

Der Einfluss einer π -Stabilisierung wurde bereits in den frühen Arbeiten von Fischer et al. erkannt, bei denen die Anwesenheit von Donorgruppen die Isolierung und Charakterisierung von Carbenkomplexen ermöglichte.^[14] Um die

Effekte der π -Donoren zu vergleichen, berechneten wir auch die IBOs für die diphenylcarbensubstituierten Komplexe **1b** und **5** sowie für Diphenylcarben (**6**) selbst (Tabelle 1). Mit abnehmender π -Rückbindung vom Übergangsmetallzentrum nimmt die π -Donorwirkung der Phenylgruppen zu (**1b** > **4** > **5**). Die Tatsache, dass die π -Donorwirkung der Phenylgruppen in freiem Diphenylcarben weniger ausgeprägt ist als in **1b**, führen wir auf die höhere Elektronendichte im Orbital des freien σ -Elektronenpaares an C* aufgrund des fehlenden Metallzentrums zurück.

Unsere Interpretation basiert auf den Partialladungen der IBOs an den einzelnen Atomen. Um zu bestimmen, ob diese Ladungen direkt mit der energetischen Stabilisierung verknüpft werden können, berechneten wir für eine Serie goldsubstituierter Diphenylcarbene die IBOs und fanden eine lineare Korrelation mit den Hammett-Parametern (elektrophile Substituentenkonstante, σ_p^+ ; für Details siehe die Hintergrundinformationen). Diese Korrelation stützt unser Argument, dass die IBO-Analyse die Bestimmung der relativen energetischen Stabilisierung der hier präsentierten Goldkomplexe erlaubt.

Die Daten in Tabelle 1 zeigen, dass die π -Donorwirkung der organischen Substituenten bei den Au-Komplexen be-

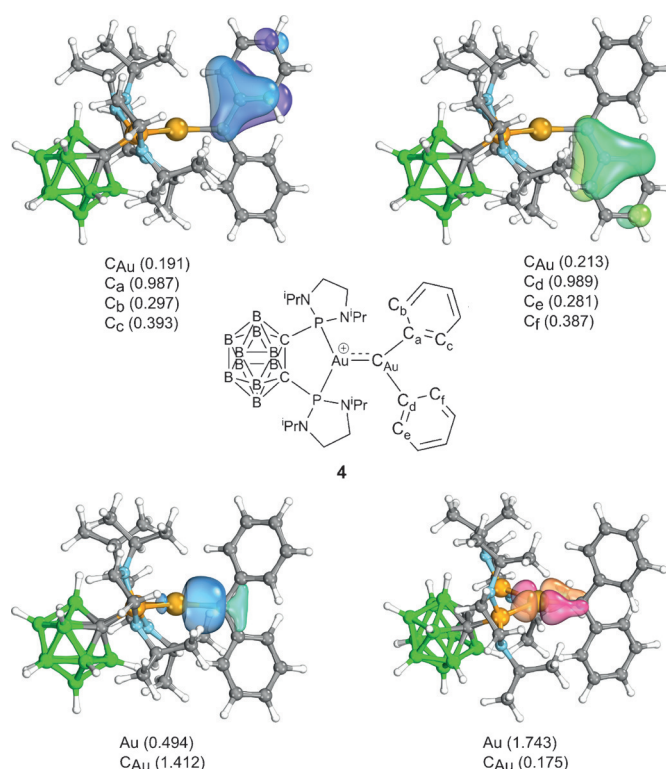
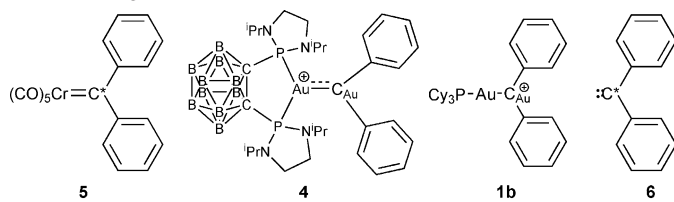

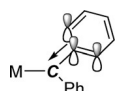


Abbildung 5. C_{Au}-Stabilisierung durch π -Rückbindung in **4**. Die Zahlen in Klammern geben die Verteilung der Elektronen aus dem zweifach besetzten Orbital auf die einzelnen Atome an.

Tabelle 1: Vergleich von **1b**, **4**, **5** und **6**.^[a,b]



Komplex	5	4	1b	6
π -Rückbindung				
	0.260	0.175	0.074	–
σ -Koordination an C^*/C_{Au}	0.365	0.494	0.452	(1.806)
$M \leftarrow C$	(1.451)	(1.412)	(1.463)	
Summe der π -Donierung ^[c]				
	0.349	0.404	0.551	0.453

[a] Die Zahlen geben den Anteil an Elektronen des zweifach besetzten Orbitals an, der den einzelnen Bindungen zugeordnet wird. [b] Für die Darstellungen der IBOs von **1b**, **5** und **6** siehe die Hintergrundinformationen. [c] Enthält die Beiträge beider Ph-Substituenten.

sonders stark ist, was die Frage nach dem Einfluss dieses Effekts auf die Zwischenstufen katalytischer Umwandlungen aufwirft, speziell beim Fehlen von π -stabilisierenden Substituenten.

Daher wendeten wir die IBO-Analyse auf die Zwischenstufen einer oxidativen 1,6-Enin-Cyclisierung an (Abbildung 6, oben).^[15] Knizia und Klein haben kürzlich gezeigt, dass IBOs genutzt werden können, um den Elektronenfluss in organischen Reaktionen zu untersuchen, der üblicherweise durch Elektronenpaarverschiebungspfeile beschrieben wird.^[16] Diese Herangehensweise ist für das Studium Au-katalysierter Reaktionen vielversprechend,^[7a,17] da Bindungsänderungen entlang des Reaktionspfades verfolgt werden können. Für die erste durchlaufene Zwischenstufe (**8**) fanden wir in der Tat eine Bindungssituation, bei der keine Stabilisierung wie in den oben beschriebenen Komplexen möglich ist. Obwohl man erwarten könnte, dass eine π -Rückbindung dies kompensiert, beobachteten wir wenig Veränderung im IBO des beteiligten Au-d-Orbitals. Stattdessen wird die Stabilisierung durch den Cyclopropylsubstituenten erreicht (Abbildung 6, Mitte). Dieser anchimere Effekt wurde beim Komplex **2** ebenfalls beobachtet, dort allerdings viel weniger ausgeprägt. Die Zugabe des Sulfoxids im nächsten Schritt macht eine Stabilisierung überflüssig und resultiert in der Bildung von C-C-Bananenbindungen in der Cyclopropylgruppe von Struktur **9** (Abbildung 6, unten).

Uns war aufgefallen, dass dieser Typ von Cyclisierung normalerweise mit arylsubstituierten Substraten durchgeführt wird; Beispiele mit Alkylsubstituenten sind selten.^[18] Tatsächlich ändert sich im Fall einer Arylsubstitution die Bindungssituation und die Bildung des Cyclopropanrings ist weniger weit fortgeschritten, sodass die gebildete Zwischenstufe immer noch Vinyl-Au-Charakter hat (siehe die Hinter-

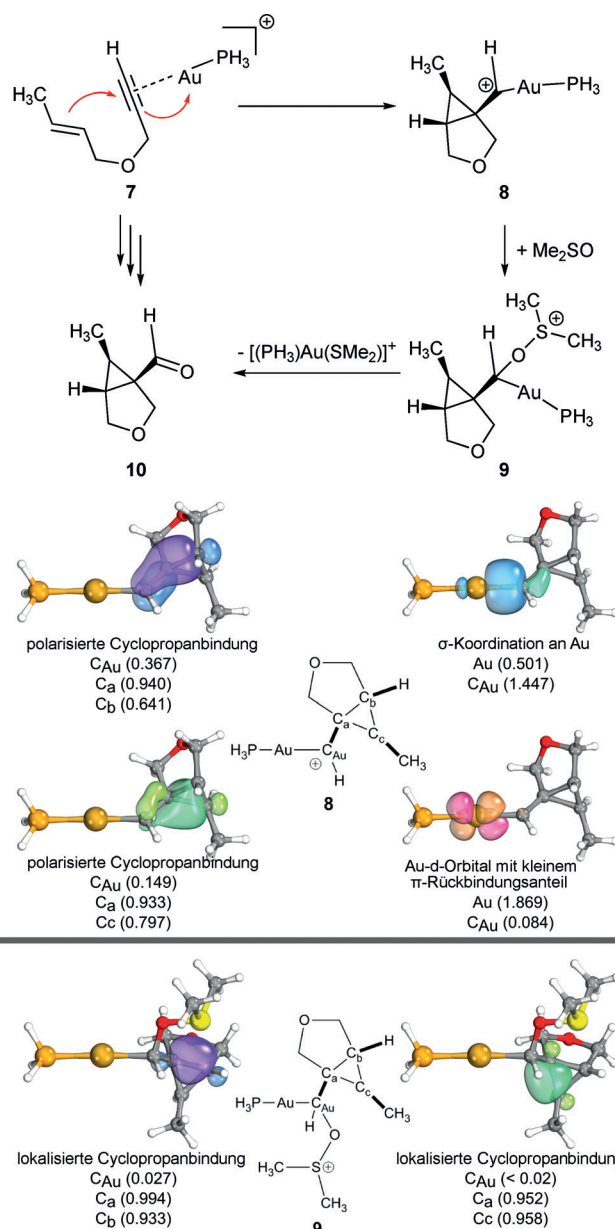


Abbildung 6. Reaktionspfad für die 1,6-Enin-Cyclisierung und C_{Au} -Stabilisierung durch π -Rückbindung in **8** und **9**. Die Zahlen in Klammern geben die Verteilung der Elektronen aus dem zweifach besetzten Orbital auf die einzelnen Atome an.

grundinformationen für Details). Diese Beobachtungen sind mit dem früher vorgeschlagenen Bindungsszenario^[6b,7] in Einklang.

Zusammengefasst ergaben unsere Untersuchungen, dass die Beschreibung der Bindung in Carbengoldkomplexen von Seidel und Fürstner momentan die beste Gesamtklassifikation der Bindung für solche Spezies und Zwischenstufen katalytischer Umsetzungen darstellt. Darüber hinaus fanden wir, dass die π -stabilisierenden Effekte der organischen Fragmente substanziell sind und stark vom am goldkoordinierten Carben-Kohlenstoffatom gebundenen organischen Fragment abhängen, ein Effekt, dessen Berücksichtigung bei der systematischen Planung von experimentellen Studien

helfen könnte. Die IBO-Analyse ist eine nützliche Methode für die Ermittlung dieser Effekte durch preiswerte DFT-Rechnungen und könnte künftige theoretische Studien auf diesem Gebiet unterstützen.

Stichwörter: Alkene · Alkine · Carbenliganden · Computerchemie · Gold

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10336–10340
Angew. Chem. **2015**, *127*, 10477–10481

- [1] a) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6754; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6856; b) D. Benitez, N. D. Shapiro, E. Tkatchouk, Y. Wang, W. A. Goddard, F. D. Toste, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 482; c) A. M. Echavarren, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 431; d) A. Fürstner, L. Morency, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5030; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5108.
- [2] a) G. Seidel, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4807; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4907; b) R. E. M. Brooner, R. A. Widenhoefer, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2420; c) R. J. Harris, R. A. Widenhoefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9369; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9523; d) L.-P. Liu, B. Xu, M. S. Mashuta, G. B. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17642; e) G. Seidel, R. Mynott, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2510; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2548; f) M. W. Hussong, F. Rominger, P. Krämer, B. F. Straub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9372; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9526.
- [3] a) H. V. R. Dias, C. Dash, M. Yousufuddin, M. A. Celik, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4253; b) M. A. Celik, C. Dash, V. A. K. Adiraju, A. Das, M. Yousufuddin, G. Frenking, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 729; c) G. Ciancaleoni, N. Scafuri, G. Bistoni, A. Macchioni, F. Tarantelli, D. Zuccaccia, L. Belpassi, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 9907.
- [4] a) L. Batiste, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9296; b) D. Marchione, L. Belpassi, G. Bistoni, A. Macchioni, F. Tarantelli, D. Zuccaccia, *Organometallics* **2014**, *33*, 4200.
- [5] G. Knizia, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4834.
- [6] a) L. Zhang, J. Sun, S. A. Kozmin, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2271; b) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326; c) C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Buñuel, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2402; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2456; d) C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, S. López, E. Jiménez-Núñez, C. Nevado, E. Herrero-Gómez, M. Raducan, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1677; e) J.-M. Mattalia, P. Nava, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *749*, 335.
- [7] a) A. Echavarren, E. Jiménez-Núñez, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 924; b) C. Nieto-Oberhuber, S. López, M. P. Muñoz, D. J. Cárdenas, E. Buñuel, C. Nevado, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6146; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6302; c) E. Jiménez-Núñez, C. K. Claverie, C. Bour, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7892; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8010; d) C. Obradors, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 16.
- [8] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [9] a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; b) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456.
- [10] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297; b) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [11] A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799.
- [12] V. P. Pawar, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 882.
- [13] M. Joost, L. Estévez, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, A. Amgoune, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14512; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14740.
- [14] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 651.
- [15] a) C. A. Witham, P. Mauleón, N. D. Shapiro, B. D. Sherry, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5838; b) L. Nunes dos Santos Comprido, A. S. K. Hashmi, *Isr. J. Chem.* **2013**, *53*, 883.
- [16] G. Knizia, J. E. M. N. Klein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5518; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5609.
- [17] a) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6990; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7150; b) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064; c) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351; d) A. Fürstner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3208; e) A. S. K. Hashmi, *Gold Bull.* **2003**, *36*, 3.
- [18] C. H. M. Amijs, V. López-Carrillo, M. Raducan, P. Pérez-Galán, C. Ferrer, A. M. Echavarren, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7721.

Eingegangen am 26. Dezember 2014,
veränderte Fassung am 4. Februar 2015
Online veröffentlicht am 7. Mai 2015