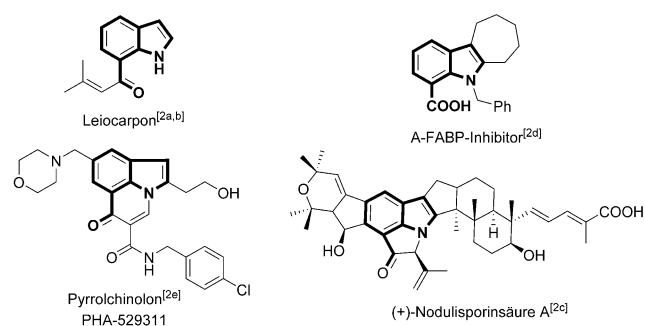


## Goldkatalyse

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201508309  
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201508309Goldkatalysierte C-H-Anellierung von Anthranilen mit Alkinen:  
flexible, atomökonomische Synthese ungeschützter 7-AcylindoleHongming Jin, Long Huang, Jin Xie, Matthias Rudolph, Frank Rominger und  
A. Stephen K. Hashmi\*

**Abstract:** Die goldkatalysierte C-H-Anellierung von Anthranilderivaten mit Alkinen eröffnet eine einfache, flexible und atomökonomische einstufige Route zu ungeschützten 7-Acylindolen. Über eine  $\alpha$ -Iminogoldcarben-Zwischenstufe, die in einer intermolekularen Reaktion generiert wird, erfolgt eine *ortho*-Aryl-C-H-Funktionalisierung zur Zielverbindung. Die Transformation zeichnet sich durch ein breites Substratspektrum und milde Bedingungen aus. Darüber hinaus stellen die erhaltenen Indole eine vielseitige Plattform für den Aufbau verschiedenster Indolyl-Grundgerüste dar.

Das Indol-Grundgerüst hat aufgrund seines häufigen Vorkommens in Naturstoffen, Materialien und Wirkstoffen erhebliche Aufmerksamkeit erfahren.<sup>[1]</sup> Dabei dienen die 7-Acylindole nicht nur als eine Klasse bioaktiver Moleküle (Schema 1), sondern auch als Schlüsselbausteine mit *ortho*-

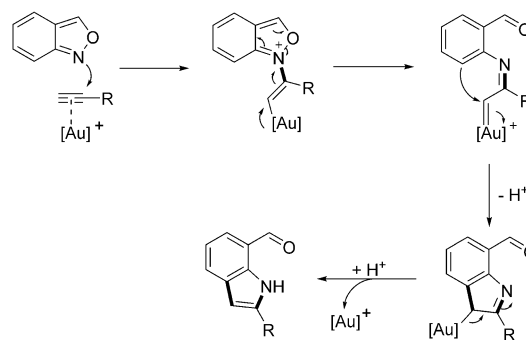


**Schema 1.** Ausgewählte bioaktive Verbindungen mit 7-Acylindolmotiv.

gonaler chemischer Reaktivität.<sup>[2]</sup> Klassische Methoden,<sup>[3]</sup> wie z. B. die Fischer-, die Larock- oder die Bartoli-Synthese, sind jedoch meist wenig tolerant bezüglich funktionellen Gruppen, und die Schwierigkeiten bei der Einführung einer Formyl- oder Acylgruppe machen den Aufbau eines 7-Acylindols zu einer Herausforderung. Daher wäre die Entwick-

lung einer allgemeinen Synthesestrategie zum effizienten Aufbau verschiedener 7-Acylindolgerüste sehr wünschenswert.

In den letzten Jahre hat die übergangsmetallkatalysierte Synthese funktionalisierter Indole eine beträchtliche Entwicklung durchlaufen.<sup>[1f,4]</sup> Insbesondere die Goldkatalyse<sup>[5,6,7e]</sup> hatte einen starken Einfluss auf dieses Gebiet der Synthesechemie. Eine auf  $\alpha$ -Iminogoldcarbenen als elektrophilen Schlüsselintermediaten beruhende goldkatalysierte intramolekulare Anellierung von 2-Alkynylarylaziden eröffnete z. B. einen effizienten Zugang zu Indolyl<sup>[6b,d]</sup> und Pseudindoxyl-Grundgerüsten.<sup>[6a,c]</sup> Der Zugang zu  $\alpha$ -Iminogoldcarbenen über einen intramolekularen Nitrenttransfer kann jedoch die allgemeine Anwendbarkeit und die Flexibilität bezüglich der erhaltenen Produkte einschränken. Angesichts dieses Nachteils wäre ein intermolekular Weg zur Generierung eines Goldnitrens auf dem Weg zu funktionalisierten heterocyclischen Verbindungen eine attraktive Strategie. Im Kontext dieses Prinzips gelang Davies et al. und Ye et al. eine goldkatalysierte intermolekulare Cycloaddition zur Herstellung polysubstituierter Oxazole<sup>[7a,b]</sup> und Pyrrole.<sup>[7c]</sup> Kürzlich wurden von Ye und Mitarbeitern über die goldkatalysierte intermolekulare Umsetzung von Benzylaziden mit Imamiden berichtet.<sup>[7d]</sup> Jedoch waren die durch den intermolekularen Ansatz produzierten  $\alpha$ -Iminogoldcarbene bislang auf polarisierte Alkine beschränkt. Inspiriert durch diese Berichte und in Fortsetzung unserer Arbeiten zur Indolchemie,<sup>[8]</sup> hofften wir, dass eine goldkatalysierte intermolekulare Umsetzung von Anthranil mit Alkinen  $\alpha$ -Iminogoldcarben-Intermediate generieren könnte. Basierend auf der hohen Elektrophilie des  $\alpha$ -Iminogoldcarbens ergäbe eine intramolekulare *ortho*-Aryl-C-H-Insertion dann die gewünschten 7-Formylindole (Schema 2). Hier berichten wir über unsere Resultate zur neuen goldkatalysierten C-H-Anellierung von Anthranilen



**Schema 2.** Geplante goldkatalysierte Anellierung von Anthranilen mit Alkinen.

[\*] H. Jin, L. Huang, J. Xie, M. Rudolph, F. Rominger, Prof. A. S. K. Hashmi  
Institut für Organische Chemie, Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
E-Mail: hashmi@hashmi.de  
Prof. A. S. K. Hashmi  
Chemistry Department, Faculty of Science, King Abdulaziz University  
Jeddah 21589 (Saudi-Arabien)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201508309> zu finden.

mit Alkinen unter milden Bedingungen. Selbst mit Inamiden, nicht-polarisierten Alkinen und internen Alkinen verläuft die Reaktion glatt. Der Prozess erlaubt eine einfache, flexible und atomökonomische Synthese von 7-Acylindolyl-Grundgerüsten.

Zunächst führten wir ein Screening der Reaktionsbedingungen mit dem Inamid **1a** durch, weil solche Substrate aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften normalerweise eine hohe Reaktivität in goldkatalysierten Reaktionen zeigen (Tabelle 1).<sup>[7a–d,9]</sup> Die Umsetzung des Inamides **1a** und des

**Tabelle 1:** Optimierung der Reaktionsbedingungen.<sup>[a]</sup>

Eintrag	Katalysator	Lösungsmittel	T [°C]	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>
1	–	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	RT	n.d.
2	Ph <sub>3</sub> PAuCl/AgNTf <sub>2</sub>	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	0	36
3	JohnPhosAuCl/AgNTf <sub>2</sub>	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	0	49
4	<sup>t</sup> BuXPhosAuCl/AgNTf <sub>2</sub>	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	0	33
5	(ArO) <sub>3</sub> PAuCl <sup>[c]</sup> /AgNTf <sub>2</sub>	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	0	64
6	AuBr <sub>3</sub>	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	0	35
7	IPrAuCl/AgNTf <sub>2</sub>	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	0	73
8	IPrAuCl/AgNTf <sub>2</sub>	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	–20	84
9	IPrAuCl/AgSbF <sub>6</sub>	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	–20	74
10	IPrAuCl/AgBF <sub>4</sub>	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	–20	58
11	IPrAuCl/AgOTf	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	–20	32
12	<b>IPrAuCl/AgNTf<sub>2</sub></b>	<b>PhCF<sub>3</sub></b>	<b>–20</b>	<b>90 (85)<sup>[d]</sup></b>
13	IPrAuCl/AgNTf <sub>2</sub>	PhMe	–20	81
14	IPrAuCl/AgNTf <sub>2</sub>	PhCl	–20	71
15	IPrAuCl/AgNTf <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–20	72
16	IPrAuCl/AgNTf <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	–20	22
17	IPrAuCl/AgNTf <sub>2</sub>	THF	–20	46
18	IPrAuCl/AgNTf <sub>2</sub>	Et <sub>2</sub> O	–20	30

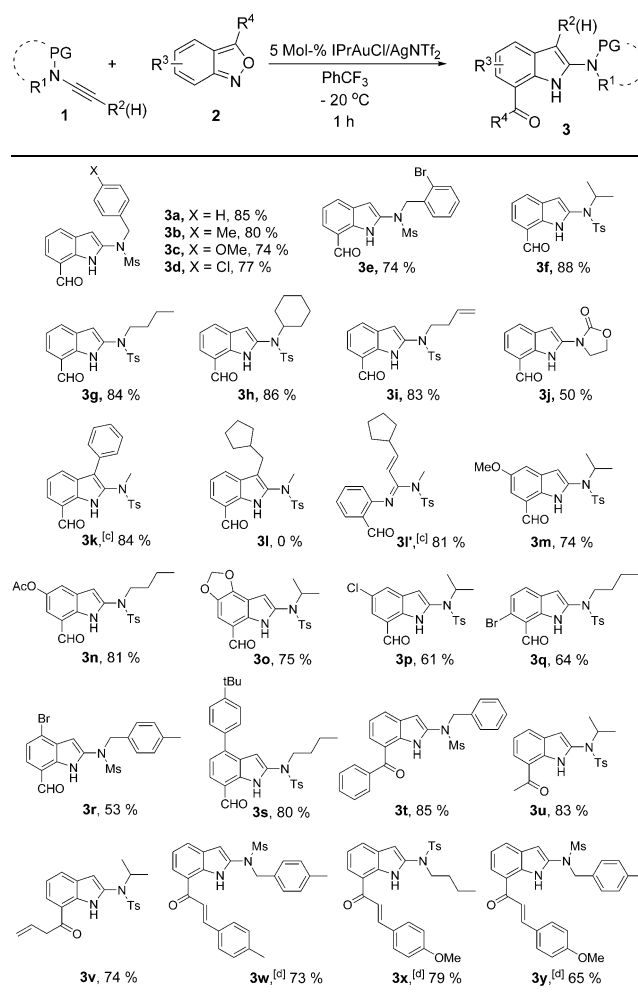
[a] Reaktionsbedingungen: **1a** (0.3 mmol), **2a** (0.2 mmol); eine Lösung (1 mL) von **1a** wurde in 3 min zu einer Lösung (1 mL) von **2a** und dem Katalysator bei der entsprechenden Temperatur gegeben, Reaktionszeit 1 h. [b] Mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie mit 4-(Dimethylamino)benzaldehyd als internem Standard bestimmt. n.d. = nicht detektiert.

[c] Ar = 2,4-Di-*tert*-butylphenyl. [d] Isolierte Ausbeute.

Anthranils **2a** mit Ph<sub>3</sub>PAuCl/AgNTf<sub>2</sub> bei 0°C ergab das erwartete Produkt **3a** in 36 % Ausbeute (Eintrag 2). Das Kontrollexperiment ohne Katalysator zeigte selbst bei Raumtemperatur keine Reaktion (Eintrag 1). Unter den getesteten Gold-Katalysatoren zeigte der mit einem NHC-Liganden (Eintrag 7) eine höhere Aktivität als derjenige mit einem Phosphan- oder Phosphitliganden (Einträge 3–5). Auch AuBr<sub>3</sub> erwies sich als weniger effizient (Eintrag 6). Die Ausbeute stieg bei Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf –20°C auf 84 % an (Eintrag 8). Durch ein Screening verschiedener Silbersalze (Einträge 9 und 10) und Lösungsmittel (Einträge 11–18) konnte eine weitere Verbesserung erreicht werden. Letztendlich konnten mit 5 Mol-% IPrAuCl/AgNTf<sub>2</sub> als Katalysator in PhCF<sub>3</sub> bei –20°C bis zu 90 % Ausbeute an **3a** gewonnen werden (Eintrag 12).

Unter den optimierten Bedingungen wurde die Anwendungsbreite der Reaktion untersucht (Tabelle 2). Die Inami-

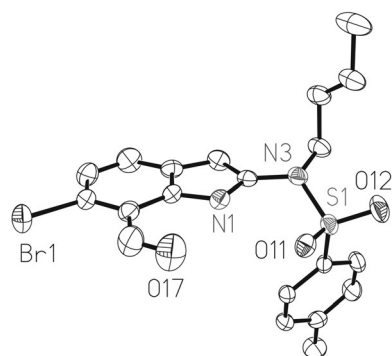
**Tabelle 2:** Anwendungsbreite der Synthese von Anthranilen mit Inamiden.<sup>[a,b]</sup>



[a] Reaktionsbedingungen: **1** (0.3 mmol), **2** (0.2 mmol); eine Lösung (1 mL) von **1** wurde in 3 min zu einer Lösung (1 mL) von **2** und 5 Mol-% IPrAuCl/AgNTf<sub>2</sub> bei –20°C gegeben, dann wurde die Mischung für 1 h gerührt. [b] Isolierte Ausbeuten. [c] Reaktionstemperatur: 65°C; 4 Å MS. [d] Eine Mischung von ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (0.5 mL) und PhCF<sub>3</sub> (1.5 mL) als Lösungsmittel.

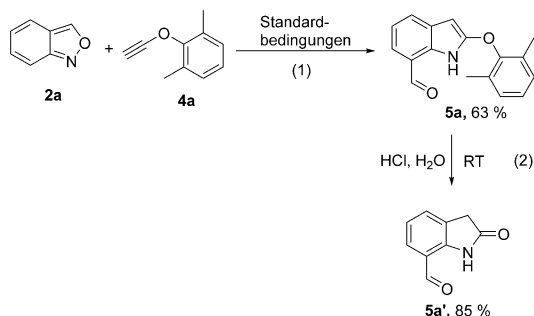
de reagierten in exzellenten bis moderaten Ausbeuten (**3a–3j**). Verschiedenste Substituenten am Stickstoffatom des Inamids erwiesen sich als kompatibel. 7-Formylindol **3e**, das aus *N*-(2-Bromophenyl)inamid in guter Ausbeute zugänglich ist, stellt eine mögliche Vorstufe für die Synthese von 1,2-anellierten Indolen nach einer Vorschrift von Perumal et al. dar.<sup>[4g]</sup> Unter den getesteten Schutzgruppen am Inamid gingen neben Tosyl- und Mesyl- auch Oxazolidinon-abgeleitete Inamide die Anellierung zum Produkt **3j** in moderaten Ausbeuten ein. Interne Inamide wurden ebenfalls untersucht. Während das Produkt **3k** aus dem phenylsubstituierten Inamid in guter Ausbeute erhalten wurde, ergab das alkylsubstituierte Inamid das ungesättigte Produkt **3l'** anstelle von **3l**. Verschiedene substituierte Anthranile wurden zur Synthese von diversen 7-Acylindolen verwendet (**3m–3y**). Wegen der milden Reaktionsbedingungen wurden viele funktionelle Gruppen wie Chloride (**3p**), Bromide (**3q**, **3r**),

Acetale (**3o**), Ester (**3n**), Alkene (**3v**) und  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone (**3w–3y**) toleriert, was eine enorm erweiterte Bandbreite der erhältlichen Substrate ermöglicht. Offensichtlich ergibt die Reaktion von Anthranilen mit elektronenschiebenden Gruppen normalerweise höhere Ausbeuten, was mechanistisch eine elektrophile aromatische Substitution suggeriert. Für einen Strukturbeweis des 7-Acylindolyl-Grundgerüsts wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[10]</sup> von **3q** durchgeführt (Abbildung 1).



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **3q** im Festkörper. Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Transformation war nicht auf Inamide beschränkt. Die Behandlung von Anthranil mit dem Arylalkinylderivat **4a** unter den Standardreaktionsbedingungen lieferte das 2-Oxo-Produkt **5a** in 63 % Ausbeute [Schema 3, Gl. (1)]. 7-Formyl-

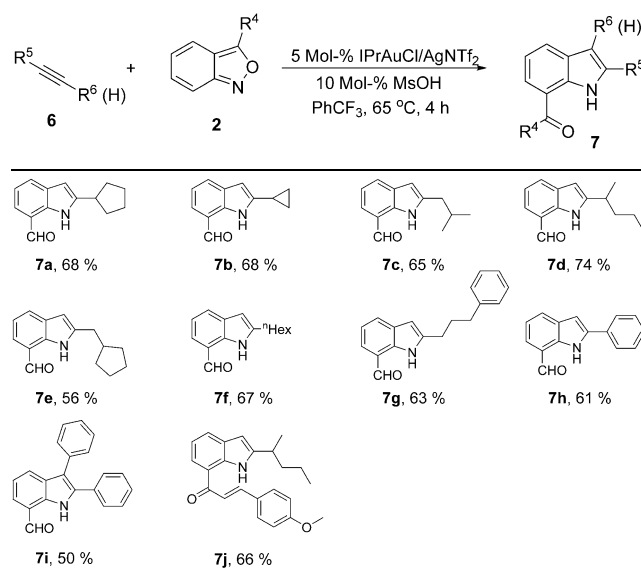


**Schema 3.** Die Reaktion von Anthranil mit Arylalkinylderivat.

oxindol **5a'**, ein vielversprechendes neues Antioxidans,<sup>[11]</sup> wurde in einfacher Weise durch die Hydrolyse von **5a** unter sauren Bedingungen synthetisiert [Schema 3, Gl. (2)].

Um die Anwendungsbreite bezüglich des Substrats zusätzlich zu erweitern, wurden auch nicht-polarisierte Alkine verwendet. Jedoch lief die Reaktion, aufgrund deren niedrigerer Reaktivität, nicht unter den Standardbedingungen ab. Aber durch eine Temperaturerhöhung und eine längere Reaktionszeit konnte die Ausbeute des erwarteten Produkts schrittweise erhöht werden.<sup>[12]</sup> Eine effizientere Umsetzung wurde durch die Zugabe von 10 Mol-% MsOH (das vermutlich den Deaurierungsschritt erleichtert) und durch die Verwendung eines Überschusses des Alkins erreicht (MsOH alleine zeigt keine katalytische Aktivität). Diese Prozedur

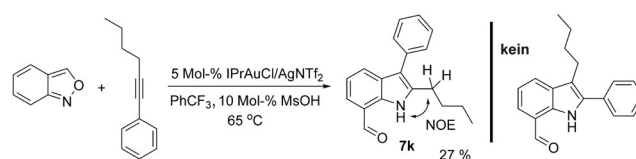
**Tabelle 3:** Anwendungsbreite in Bezug auf die Alkine.<sup>[a,b]</sup>



[a] Reaktionsbedingungen: **6** (0.8 mmol) und **2** (0.2 mmol) wurden für 4 h auf 65 °C in 2 mL PhCF<sub>3</sub> erhitzt. MsOH = Methansulfonsäure. [b] Isolierte Ausbeuten.

lieferte die Produkte in moderaten Ausbeuten. Unter den angepassten Bedingungen waren sowohl Alkyl- als auch Arylalkine für den Aufbau von C2-funktionalisierten und C2,C3-diarylierten Produkten geeignet (Tabelle 3, **7a–7i**). Das 7-substituierte Indol **7j**, das ein Schlüsselintermediat für die Synthese von Pyrrolchinolinderivaten ist,<sup>[13]</sup> konnte – trotz der konjugierten Doppelbindung – bequem hergestellt werden.

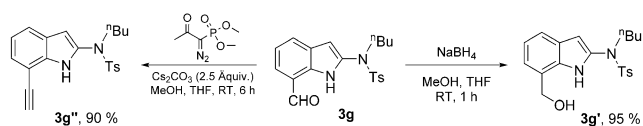
Schließlich testeten wir ein unsymmetrisch substituiertes Alkylarylalkin. In diesem Fall wurde eine niedrige Ausbeute des 2-Alkyl-3-arylindols **7k** erhalten (über den Kern-Overhauser-Effekt zugeordnet), kein anderes Indolisomer wurde gebildet (Schema 4). Die niedrige Ausbeute könnte auf eine



**Schema 4.** Umsetzung eines unsymmetrischen Alkins.

konkurrierende Hyridverschiebung im Fall des Carbenintermediats neben dem Alkyl-Rest zurückzuführen sein (ähnlich zur Bildung von **3l'**).

Aufgrund der Anwesenheit von sowohl elektrophilen als auch nukleophilen Gruppen, wurden 7-Formylindole als flexible Grundgerüste für die Synthese von 1,7-kondensierten Indolen genutzt, von denen die meisten signifikante biologische Aktivität aufweisen.<sup>[13,14]</sup> Während viele Studien auf den Reaktionen von Indolen mit Elektrophilen beruhen, widmen wir unsere Aufmerksamkeit nukleophilen Umwandlungen



**Schema 5.** Anwendung in der Herstellung verschiedener 7-substituierter Indole.

gen von 7-Acylindolen. Beispielsweise ergab die Reduktion von **3g** das 7-alkylierte Produkt **3g'**, und das ungeschützte 7-Alkylindol **3g''** konnte bequem in ausgezeichneter Ausbeute über eine Seyferth-Gilbert-Homologisierung erhalten werden (Schema 5).

Zusammenfassend wurde eine neue, kurze und atomökonomische Synthese von 7-Acylindolen über eine goldkatalysierte C-H-Anellierung von Anthranilen mit Alkinen entwickelt. Die Anwendungsbreite ist bemerkenswert, und die milden Reaktionsbedingungen tolerieren unterschiedlichste funktionelle Gruppen, was die Bedeutung der neuen Methode für die Synthese zusätzlich unterstreicht. Die erhaltenen Indole sind hochinteressante Synthesebausteine, z. B. für die Synthese von 7-substituierten Indolyl- und kondensierten Indolyl-Grundgerüsten. Basierend auf der Verfügbarkeit der Edukte und dem enormen Zugewinn an molekularer Komplexität glauben wir, dass diese Methode ein wichtiges Synthesewerkzeug darstellen wird.

## Danksagung

H.J. dankt dem CSC (Chinese Scholarship Council) für ein Promotionsstipendium. L.H. promoviert mit Unterstützung des Heinz Goetze Memorial Fellowship Program der Athenaeum Foundation.

**Stichwörter:** Alkine · C-H-Funktionalisierung · Goldcarbenoide · Goldkatalyse · Indole

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 794–797  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 804–808

- [1] a) R. J. Sundberg in *The Chemistry of Indoles*, Academic Press, New York, **1970**; b) J. E. Saxton, *Nat. Prod. Rep.* **1997**, *14*, 559; c) Q. Ye, Y.-H. Li, Y.-M. Song, X.-F. Huang, R.-G. Xiong, Z. Xue, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3618; d) J. Landwehr, S. George, E.-M. Karg, D. Poeckel, D. Steinhilber, R. Troschuetz, O. Werz, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 4327; e) W. Zhu, Y. Wu, S. Wang, W. Li, X. Li, J. Chen, Z.-S. Wang, H. Tian, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 756; f) M. Inman, C. J. Moody, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 29.
- [2] a) M. P. Moyer, J. F. Shiurba, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5106; b) F. D. Monache, R. D. Benedetto, M. A. De Moraes e Souza, P. Sandor, *Gazz. Chim. Ital.* **1990**, *120*, 387; c) A. B. Smith III, L. Kürti, A. H. Davulcu, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2167; d) T. Barf, F. Lahmann, K. Hammer, S. Haile, E. Axen, C. Medina, J. Uppenberg, S. Svensson, L. Rondahl, T. Lundback, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 1745; e) J. A. Nieman, S. K. Nair, S. E. Heasley, B. L. Schultz, H. M. Zerth, R. A. Nugent, K. Chen, K. J. Stephanski, T. A. Hopkins, M. L. Knechtel, N. L. Oien, J. L. Wieber, M. W. Wathen, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 3039.
- [3] a) E. Fischer, F. Jourdan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2241; b) G. Bartoli, F. Palmieri, M. Bosco, R. Dalpozzo, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2129; c) R. C. Larock, E. K. Yum, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6689; d) G. Zeni, R. C. Larock, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2285.
- [4] Übergangsmetallkatalysierte Synthesen von Indolen: a) S. Cacchi, G. Fabrizi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2873; b) M. Bandini, A. Eichholzer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9608; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9786; c) D. Shu, W. Song, X. Li, W. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3237; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3319; d) B. Liu, C. Song, C. Sun, S. Zhou, J. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16625; e) D. Shan, Y. Gao, Y. Jia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4902; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5002; f) J. S. Alford, J. E. Spangler, H. M. L. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11712; g) C. Wang, H. Sun, Y. Fang, Y. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5795; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5907; h) D. Zhao, Z. Shi, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12426; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12652; i) L. Zheng, R. Hua, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2352; j) G. Zhang, H. Yu, G. Qin, H. Huang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4331; k) S. E. Kiruthika, P. T. Perumal, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 484; l) S. G. Dawande, V. Kanchupalli, J. Kalepu, H. Chennamsetti, B. S. Lad, S. Katukojvala, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4076; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4160; m) C. Jones, Q. Nguyen, T. G. Driver, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 785; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 804; n) T. Miura, Y. Funakoshi, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2272; o) U. Sharma, R. Kancherla, T. Naveen, S. Agasti, D. Maiti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11895; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12089; p) N. Jana, F. Zhou, T. G. Driver, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6738.
- [5] Übersichten zur Goldkatalyse: a) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180; b) D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395; c) Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239; d) A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266; e) M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2448; f) A. S. K. Hashmi, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 864; g) H.-S. Yeom, S. Shin, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 966; h) L. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 877.
- [6] Beispiele von goldkatalysierten intramolekularen Nitrentransfers zur Synthese von Indolyl- und Pseudoindoxyl-Grundgerüsten: a) A. Wetzel, F. Gagosz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7354; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7492; b) B. Lu, Y. Luo, L. Liu, L. Ye, Y. Wang, L. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8358; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8508; c) N. Li, T.-Y. Wang, L.-Z. Gong, L. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3585; d) C.-H. Shen, Y. Pan, Y.-F. Yu, Z.-S. Wang, W. He, T. Li, L.-W. Ye, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *795*, 63.
- [7] Goldkatalysierte intermolekulare Synthesen von heterocyclischen Grundgerüsten: a) P. W. Davies, A. Cremonesi, L. Dumitrescu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8931; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9093; b) E. Chatzopoulou, P. W. Davies, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8617; c) A.-H. Zhou, Q. He, C. Shu, Y.-F. Yu, S. Liu, T. Zhao, W. Zhang, X. Lu, L.-W. Ye, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1265; d) C. Shu, Y.-H. Wang, B. Zhou, X.-L. Li, Y.-F. Ping, X. Lu, L.-W. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9567; e) Y. Wang, L. Liu, L. Zhang, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 739.
- [8] a) W. Yang, T. Wang, Y. Yu, S. Shi, T. Zhang, A. S. K. Hashmi, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1523–1528; b) A. S. K. Hashmi, W. Yang, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6576–6580; c) T. Wang, S. Shi, D. Pflästerer, E. Rettenmeier, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 292.
- [9] a) G. Evano, A. Coste, K. Jouvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2840; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2902; b) E. Rettenmeier, A. M. Schuster, M. Rudolph, F. Rominger, C. Gade, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5880; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5993; c) X.-N. Wang, H.-S. Yeom, L.-C. Fang, S. He, Z.-X. Ma, B. L. Kedrowski, R. P. Hsung, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 560.
- [10] CCDC 1415770 (**3g**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

- [11] M. Najafi, *Monatsh. Chem.* **2014**, *145*, 291.  
[12] Siehe Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen für Details.  
[13] D. S. Black, N. Kumar, P. S. R. Mitchell, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2464.  
[14] a) D. S. C. Black, A. J. Ivory, P. A. Keller, N. Kumar, *Synthesis* **1989**, 322; b) M. Adib, M. H. Sayahia, *Monatsh. Chem.* **2006**, *137*, 207; c) H. McNab, D. J. Nelson, E. J. Rozgowska, *Synthesis* **2009**, 2171; d) L. Yin, S. Lucas, F. U. Kazmaier, Q. Hu, R. W. Hartmann, *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 6629.
- Eingegangen am 5. September 2015  
Online veröffentlicht am 26. November 2015
-