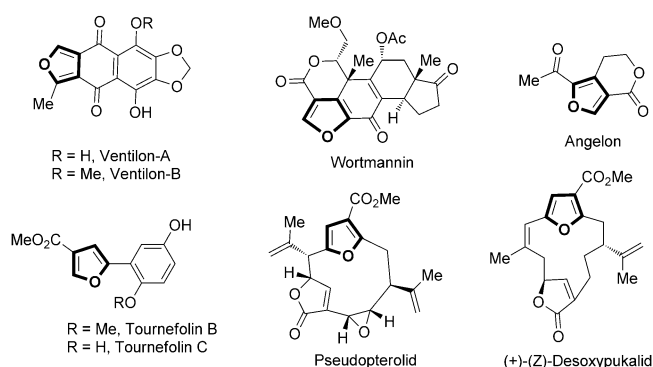


Gold-katalysierte Synthese von Furanen und Furanonen aus Schwefel-Yliden**

Xueliang Huang, Bo Peng, Marco Luparia, Luis F. R. Gomes, Luís F. Veiros und Nuno Maulide*

Polysubstituierte Furanderivate sind wichtige Bausteine in der organischen Synthese. Die große Zahl der Naturstoffe, Agrarchemikalien und Pharmazeutika, die in ihrer Struktur einen Furankern aufweisen, bestätigt dies (Schema 1).^[1] Eine flüchtige Betrachtung der in Schema 1 dargestellten Verbin-



Schema 1. Beispiele von furanoiden Naturstoffen.^[1]

dungen zeigt deutlich das häufige Auftreten von 3-Carboxy-funktionalisierten hochsubstituierten Furanen im Grundgerüst von Naturstoffen, einschließlich Furofuranon- und Furopyranon-Einheiten (etwa in Angelon).

Wir beschreiben hier eine einfache und flexible Goldkatalysierte^[2,3] Synthese von hochfunktionalisierten 3-Carboxyfuranderivaten, die auf der Kreuzkupplung von Schwefel-Yliden und Alkinen basiert.^[4-6] Dabei konnten wir einen in-

teressanten Wechsel der Reaktivität aufdecken, bei dem Furanone mit quartären Kohlenstoffzentren entstehen, und den Mechanismus dieser Reaktionen mithilfe theoretischer Untersuchungen bestimmen.^[7]

Erste Studien konzentrierten sich auf das Alkin-substituierte Schwefel-Ylid **1a**, das durch einen direkten Ylid-Transfer^[8] auf den entsprechenden Ketoester zugänglich ist. Die Reaktion dieser Verbindung mit verschiedenen Gold(I)-Verbindungen führte zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen (siehe Hintergrundinformationen für Details), und wir konnten zeigen, dass die Behandlung mit kommerziell erhältlichem PPh_3AuCl und AgSbF_6 bereits bei Raumtemperatur innerhalb von 3 Stunden quantitativ zum Furofuranon **2a** führt.^[9]

Mit den gefundenen einfachen, sehr effizienten Reaktionsbedingungen zur Synthese bicyclischer Furane wurde anschließend die Bandbreite der Reaktion überprüft. Es ist wichtig anzumerken, dass alle Alkin-substituierten Schwefel-Ylid-Substrate durch einen einfachen, von uns beschriebenen Ylid-Transfer zugänglich sind.^[8] Ihre Stabilität in der chromatographischen Aufarbeitung und der Umkristallisation, einhergehend mit ihrer hohen Kristallinität, macht sie zu einfach handhabbaren Substraten für weitere Transformationen.

Wie in Tabelle 1 gezeigt, konnte eine große Bandbreite von bicyclischen Furanen durch einfaches Rühren der Ylide in Gegenwart des Goldkatalysators bei Raumtemperatur hergestellt werden. Es ist anzumerken, dass für die Bildung von Furopyranon **2i** (Eintrag 9) leicht abgeänderte Reaktionsbedingungen benötigt werden. Unter Verwendung eines elektronenärmeren Phosphans ließ sich auch diese Verbindung erhalten. Dies deutet einmal mehr darauf hin, dass schwierigere Cyclisierungen von Schwefel-Yliden mit Alkinen in Gegenwart elektronenärmerer Gold(I)-Spezies einfacher ablaufen. Verschiedenste Alkyl- und Arylreste werden in dieser Reaktion toleriert, und auch Furopyrrolone wie **2k** sind durch Amid-gebundene Alkine zugänglich. Auch Alkin-substituierte Ketone können als Ausgangsmaterialien verwendet werden, und das bicyclische Furan **2l** wurde in guten Ausbeuten erhalten (Eintrag 12). Unseres Wissens nach ist dies die erste intramolekulare Synthese von Furanen aus Schwefel-Yliden.^[9a]

Weitere Studien galten der Entwicklung einer intermolekularen Version dieser Reaktion. Die doppelt stabilisierte Natur der Schwefel-Ylide machte eine Optimierung der Reaktionsbedingungen notwendig;^[11] einige der Schlüssel-ergebnisse sind und Schema 2 dargestellt.

Um nutzbare Ausbeuten an Produkt **5a** zu erhalten, war es notwendig, *t*BuXPhos als Ligand zu verwenden, um die Polymerisation von Phenylacetylen **4a** (Schema 2) weitest-

[*] Dr. X. Huang, Dr. B. Peng,^[1] Dr. M. Luparia,^[1] L. F. R. Gomes,^[1] Dr. N. Maulide
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
E-Mail: maulide@mpi-muelheim.mpg.de
Homepage: <http://www.kofo.mpg.de/maulide>

Prof. Dr. L. F. Veiros

Centro de Química Estrutural, Complexo I
Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa
Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisbon (Portugal)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu dieser Arbeit beigetragen.

[**] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft, der DFG (MA 4861/4-1), dem DAAD (ID 50750793), der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Stipendium für M.L.) und der Fundação para a Ciência e Tecnologia (Stipendium SFRH/BD/61220/2009 für L.G., PEst-OE/QUI/UI0100/2011 und PTDC/QUI-QUI/099389/2008 für L.V.) gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201203637> zu finden.

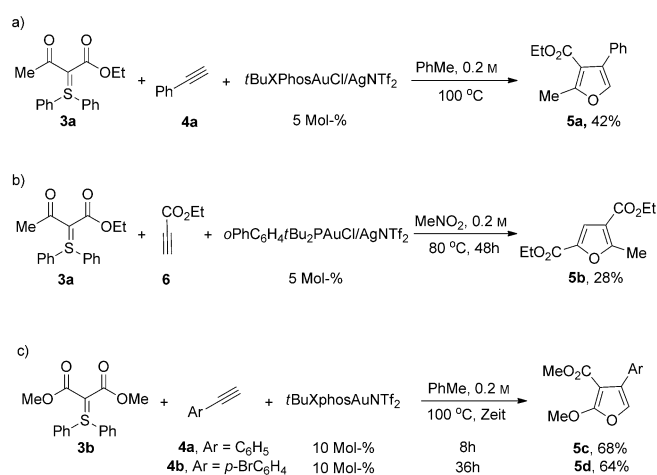
Tabelle 1: Intramolekulare Synthese von Bicyclofuranen.

Eintrag	Ylid	t [h]	Produkt	Ausbeute [%] ^[a]
1		3		99
2		3		90
3		3		87
4		3		63
5		4		60
6 ^[b]		7		2 f , R = <i>p</i> -Me, 66 2 g , R = <i>p</i> -Cl, 49 2 h , R = <i>m</i> -(2-Naph), 46
9 ^[c]		24		2 i , n = 2, 80 2 j , n = 3, 0
11 ^[b]		13		50
12		20		45

[a] Für detaillierte Reaktionsbedingungen siehe Hintergrundinformationen. Ausbeuten beziehen sich auf isolierte Produkte nach Chromatographie. [b] 5 Mol-% Ph₃PAuCl/AgSbF₆ wurden eingesetzt. [c] 5 Mol-% [3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₃PAuCl wurden anstatt Ph₃PAuCl eingesetzt.

gehend zu unterdrücken. Die hohe Regioselektivität der Reaktion ist hervorzuheben, und es konnten nur Spuren von anderen Regioisomeren nachgewiesen werden. Ergänzend zu der kürzlich erschienenen Arbeit von Skyrdstrup et al., die einfach-stabilisierte Schwefel-Ylide nutzen,^[4g] konnten wir zeigen, dass Arylalkine die besten Dreifachbindungspartner sind. Die besten Ergebnisse konnten erzielt werden, wenn das Ylid als limitierendes Reagens und das Alkin im Überschuss verwendet wurden.

Dabei fanden wir, dass die intermolekulare Furansynthese sehr empfindlich vom Substitutionsmuster sowohl am


Schema 2. Intermolekulare Synthese von Furanen.

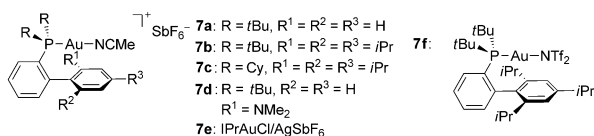
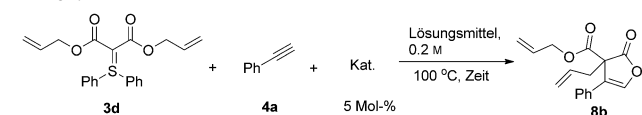
Ylid als auch am Alkin abhängt (Schema 2b). Während elektronenarme Alkine (wie Propionatderivate) zu geringen Ausbeuten an Produkt **5b** führen, lieferte ein Malonat-abgeleitetes Schwefel-Ylid 2-Methoxyfurane in guter Ausbeute (Schema 2c). Damit bietet die hier entwickelte Reaktion eine gute Ergänzung zu einer kürzlich beschriebenen stöchiometrischen Silber-vermittelten Furansynthese mit aktivierten Methylenverbindungen, in der Malonatester keine guten Ausgangsverbindungen waren.^[9b] In Anbetracht ihrer präparativen Vielseitigkeit verdient die Möglichkeit zur Herstellung von 2-Methoxyfuranen der Erwähnung.^[12]

Wir nahmen an, dass durch Modifizierung einer oder beider Alkoxy-carbonyleinheiten neue Reaktivitäten der substituierten Ylid-Substrate aufgedeckt werden könnten. Tatsächlich führte die Reaktion des leicht erhältlichen Allyloxyster 3c mit Phenylacetylen in Gegenwart des Echavarren-Katalysators **7**^[13] zur Bildung des Furanons **8a** mit einem vierfach substituierten Kohlenstoff zusammen mit dem erwarteten Furan.^[14] Da polysubstituierte γ -Lactone verbreitete Strukturen in biologisch aktiven Naturstoffen sind,^[15,16] wollten wir diese Reaktion näher untersuchen.^[17]

Dazu haben wir das auf Diallylmalonat basierende Ylid **3d** hergestellt und dessen Reaktionen mit Phenylacetylen studiert. Unter ähnlichen Bedingungen wie oben beschrieben war die Reaktion in 2 Stunden abgeschlossen und ergab Lacton **8b** in hohen Ausbeuten (Tabelle 2, Eintrag 2). Andere Liganden führten zu längeren Reaktionszeiten, mit geringfügig kleineren Ausbeuten (Einträge 1 und 3–5). Unter einer Auswahl von Lösungsmitteln lieferte 1,2-Dichlorethan die höchsten Ausbeuten (Einträge 2 und 7–10). Interessanterweise führte die Verwendung eines stärker koordinierenden Gegenions zu niedrigeren Ausbeuten von **8b** (Eintrag 6).

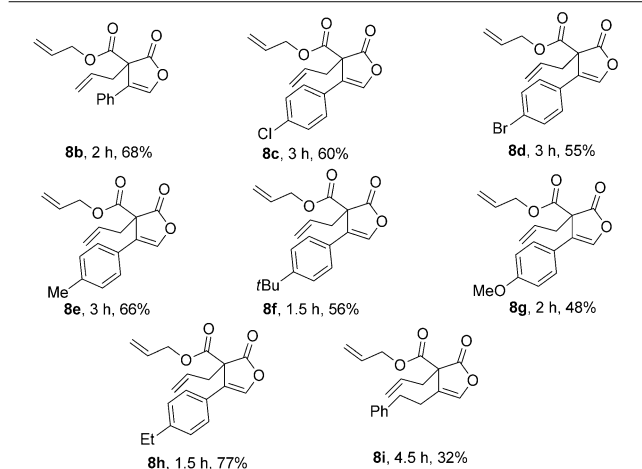
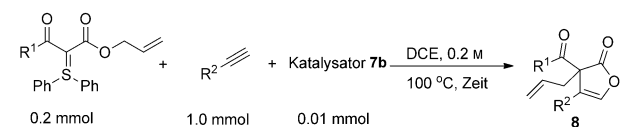
Mit diesen Reaktionsbedingungen haben wir anschließend den Anwendungsbereich der Reaktion untersucht (Schema 3). Verschiedene Alkine können in dieser Reaktion eingesetzt werden, und die besten Resultate wurden mit aromatischen Alkinen erreicht. Aliphatische Alkine führten dagegen zu geringeren Ausbeuten an Furanon-Produkt (siehe **8i**).

Tabelle 2: Optimierung der γ -Lacton-Synthese aus Schwefel-Yliden und Alkinen.^[a]



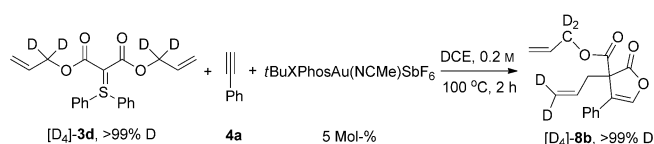
Eintrag	Kat.	Lösungsmittel	t [h]	Ausbeute [%] ^[b]
1	7a	DCE	7	64
2	7b	DCE	2	68
3	7c	DCE	2	65
4	7d	DCE	5	65
5	7e	DCE	5	32
6	7f	DCE	3	63
7	7b	PhMe	3	50
8	7b	PhH	3	36
9	7b	MeCN	8	45
10	7b	MeNO ₂	2	48

[a] Die Reaktion wurden im 0.2-mmol-Maßstab durchgeführt; das Verhältnis von **3d** zu **4a** war 1:5. [b] Ausbeute der isolierten Produkte nach Säulenchromatographie.



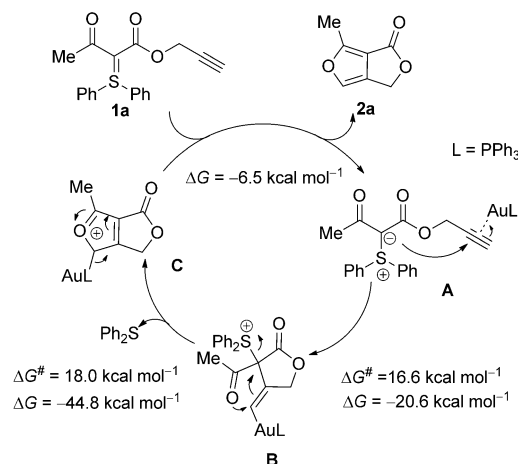
Schema 3. Intermolekulare Synthese von Furanon. Die Ausbeuten sind für reine isolierte Substanzen angegeben.

Die beobachtete Reaktion von Allyloxycarbonyl-Substraten mit Alkinen und Gold(I)-Katalysatoren resultiert aus einer Allyl-Umlagerung der Estergruppe. Um herauszufinden, ob der Metallkatalysator in dieser Umlagerung beteiligt ist, wurde der tetradeuterierte Ester **3d** hergestellt und den Reaktionsbedingungen ausgesetzt (Schema 4). Das umgelagerte Furanon wurde mit vollständigem Deuteriumtransfer in die Vinylposition erhalten, was charakteristisch für konzentrierte [3,3]-sigmatrope Reaktionen ist.^[16]



Schema 4. Markierungsexperiment für die Gold-katalysierte Furanon-synthese.

Der Mechanismus der intramolekularen Bildung von Bicyclofuranen wurde durch DFT-Rechnungen genauer betrachtet. Der resultierende Mechanismus ist in Schema 5 dargestellt, zusammen mit den berechneten freien Energien



Schema 5. Berechneter Mechanismus für die intramolekulare Synthese von Bicyclofuranen.

der relevanten Schritte (für das Energieprofil der Reaktion siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Die Reaktion beginnt mit der Aktivierung der C≡C-Bindung durch π -Koordination an den Gold-Katalysator (Intermediat **A**). Ein intramolekularer Angriff des Ylid-Kohlenstoffs auf das interne Alkin führt zum Gold-Vinyl-Komplex **B**, in dem der fünfgliedrige Ring bereits gebildet ist. Der anschließende Schritt beinhaltet die Abspaltung von SPh_2 sowie einen nucleophilen Angriff des Acyl-Sauerstoffs auf den am Gold koordinierten Kohlenstoff, um Intermediat **C** zu bilden. Abschließender Ligandenaustausch unter Abspaltung von **2a** und Koordination eines weiteren Ylids (**1a**) regeneriert den π -Komplex **A** und schließt den Katalysezyklus. Alle Schritte in diesem Mechanismus sind thermodynamisch günstig (Schema 5). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Bildung des Furanrings, auch wenn die zugehörige Barriere nur $1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher ist als die der anfänglichen C-C-Bindungsbildung.

Es ist wichtig anzumerken, dass ein hypothetisches Goldcarben^[4g,19] ohne benachbarten SPh_2 -Substituenten, auch nach mehreren Versuchen, nicht optimiert werden konnte. In jedem Versuch wurde die direkte Bildung von Furan und Intermediat **C** beobachtet.^[20] Vielmehr wurden die im zweiten Teil des Mechanismus nach SPh_2 -Abspaltung gebildeten Intermediate (**B1–B3**, siehe Abbildung S1) durch starke S-C-

und C-C-Wechselwirkungen stabilisiert, die auch diese Abgangsgruppe mit einbeziehen.

Es ist denkbar, dass beim Vorliegen einer Allyloxycarbonyl-Einheit im Substrat der Eliminierung von Gold (unter Bildung des 2-Allyloxyfurans) eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung folgt (siehe Schema S2, Hintergrundinformationen).^[11] Dies ist auch im Einklang mit dem Markierungsexperiment.

Zusammenfassend haben wir eine neue Gold-katalysierte Synthese von heterocyclischen Produkten aus doppelt stabilisierten Yliden entwickelt. Die Reaktivität dieser Transformation konnte durch einfaches Modifizieren der elektronenarmen Reste der Ylide (zu Furanen oder Furanonen mit quartären Zentren) verändert werden. DFT-Rechnungen stützen den vorgeschlagenen Mechanismus und belegen, dass ein Goldcarben nicht an der Reaktion beteiligt ist.

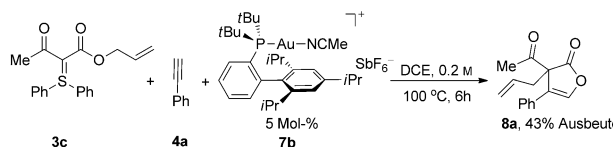
Eingegangen am 10. Mai 2012,

veränderte Fassung am 8. Juni 2012

Online veröffentlicht am 29. Juli 2012

Stichwörter: Alkine · DFT-Rechnungen · Furane · Gold · Schwefel-Ylide · Umlagerungen

- [1] a) R. J. Sundberg in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: A. R. Katrzyk, C. W. Rees), Pergamon, New York, **1984**, S. 313; b) B. H. Lipshutz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 795; c) X. L. Hou, H. Y. Cheung, T. Y. Hon, P. L. Kwan, T. H. Lo, S. Y. Tong, H. N. C. Wong, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1955; d) X.-S. Peng, X.-L. Hou, *Prog. Heterocycl. Chem.* **2011**, *22*, 181; e) H. N. C. Wong, X.-L. Hou, K.-S. Yeung, H. Huang in *Five-Membered Heterocycles: Furan*, Vol. 1 (Hrsg.: J. Alvarez-Builla, J. J. Vaquero, J. Barluenga), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**, S. 533; f) H. Tan, X. Chen, Z. Liu, D. Z. Wang, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 3952; g) M. J. Piggott, D. Wege, *Aust. J. Chem.* **2000**, *53*, 749; h) S. Breyer, K. Effenberger-Neidnicht, S. Knauer, R. Schobert, *Biol. Med. Chem.* **2011**, *19*, 1264.
- [2] Ausgewählte Berichte zur Goldkatalyse: a) D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395; b) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410; c) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180; d) D. J. Gorin, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351; e) A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266; f) Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239; g) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326; h) V. Michelet, P. Y. Toulllec, J.-P. Genêt, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4268; i) A. Fürstner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3208; j) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5360; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5232; k) C. Aubert, L. Fensterbank, P. Garcia, M. Malacria, A. Simonneau, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1954; l) N. Krause, C. Winter, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1994.
- [3] Grundlegende Arbeiten zur Goldkatalyse: J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415.
- [4] Beispiele für Gold-katalysierte Furansynthesen: a) A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2285; b) A. W. Sromek, M. Rubina, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10500; c) J. Zhang, H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6856; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6704; d) A. S. Dudnik, A. W. Sromek, M. Rubina, J. T. Kim, A. V. Kel'in, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1440; e) A. S. Dudnik, Y. Xia, Y. Li, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7645; f) G. Zhou, F. Liu, J. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3101; g) S. Kramer, T. Skrydstrup, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4759; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4681.
- [5] Beispiele anderer Metall-katalysierter Furansynthesen: a) S. Ma, J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12386; b) L. Peng, X. Zhang, M. Ma, J. Wang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1905; d) J. Chen, S. Ma, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2415; e) K.-D. Umland, A. Palisse, T. T. Haug, S. F. Kirsch, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9965; f) P. Lenden, D. A. Entwistle, M. C. Willis, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10657.
- [6] Reaktionen von Schwefel-Yliden mit hochaktivierten Alkinen zur Furansynthese: a) M. Higo, T. Mukaiyama, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *29*, 2565; b) Y. Hayasi, M. Kobayashi, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 4353.
- [7] Während der Fertigstellung dieses Manuskripts erschien ein Bericht über eine effiziente Gold-katalysierte Furansynthese aus einfach stabilisierten Schwefel-Yliden und Alkinen von Skrydstrup et al., siehe Lit [4g].
- [8] X. Huang, R. Goddard, N. Maulide, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8979.
- [9] Silber-vermittelte Furansynthesen: a) G. Verniest, A. Padwa, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4379; b) C. He, S. Guo, J. Ke, J. Hao, H. Xu, H. Chen, A. Lei, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5766.
- [10] Für Prozeduren mit Diazo-Reagentien siehe: a) A. Padwa, F. R. Kinder, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 21; b) H. M. L. Davies, K. R. Romines, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 3343; c) L. B. Zhao, Z.-H. Guan, Y. Han, Y.-X. Xie, S. He, Y.-M. Liang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 10276; d) W. Pang, S. Zhu, Y. Xin, H. Jiang, S. Zhu, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1261; e) L. Zhou, J. Ma, J. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5484.
- [11] Siehe die Hintergrundinformationen für weitere Details.
- [12] Zu nukleophilen Substitutionen an Methoxyfuranen siehe: M. R. Iesce, M. L. Graziano, F. Cermola, S. Montella, L. Di Gioia, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5781.
- [13] a) C. Nieto-Oberhuber, S. López, M. P. Muñoz, D. J. Cárdenas, E. Buñuel, C. Nevado, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6146; b) P. Pérez-Galán, N. Delpont, E. Herrero-Gómez, F. Maseras, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5324; c) V. López-Carrillo, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9292.
- [14] Die Originalbeobachtung ist folgend abgebildet:



- [15] a) E.-i. Negishi, M. Kotora, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6707; b) I. Collins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 1377; c) B. El Ali, H. Alper, *Synlett* **2000**, 161; d) M. Seitz, O. Reiser, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2005**, *9*, 285; e) S. Gil, M. Parra, P. Rodriguez, J. Segura, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2009**, *6*, 345.
- [16] Siehe C. Madelaine, V. Valerio, N. Maulide, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1583, zit. Lit.
- [17] Ausgewählte Beispiele verwandter Reaktionen: a) T. Shimada, I. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10546; b) I. Nakamura, Y. Mizushima, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15022; c) A. Fürstner, P. W. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15024; d) M. Uemura, I. D. G. Watson, M. Katsukawa, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3464; e) Y. Shi, K. E. Roth, S. D. Ramgren, S. A. Blum, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18022; f) A. S. K. Hashmi, C. Lothschütz, R. Döpp, M. Ackermann, J. D. B. Becker, M. Rudolph, C. Scholz, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 133.

- [18] a) R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**; b) DFT/PBE0-Rechnungen wurden mit Gaussian 03 ausgeführt. Die vollständigen Rechnungen und zugehörigen Literaturangaben werden in den Hintergrundinformationen bereitgestellt.
- [19] Ein Kurzaufsatz zu α -Oxo-Goldcarbenoiden in der Katalyse: a) J. Xiao, X. Li, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7226. Weitere aktuelle Beispiele zu α -Oxo-Goldcarbenoiden in der Katalyse: b) W. He, C. Li, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8482; c) A. Mukherjee, R. B. Dateer, R. Chaudhuri, S. Bhunia, S. N. Karad, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15372; d) Y. Wang, K. Ji, S. Lan, L. Zhang, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1915; e) S. Bhunia, S. Ghorpade, D. B. Huple, R.-S. Liu, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2993; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2939. Beispiele für die Bildung von Goldcarbenen durch Nitren-Transfer: f) A. Wetzel, F. Gagosz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7354; g) B. Lu, Y. Luo, L. Liu, L. Ye, Y. Wang, L. Zhang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8358.
- [20] Für einen bereits vorgeschlagenen Mechanismus zur Oxazolbildung über Goldcarben/-carbenoid-Zwischenstufen, siehe: P. W. Davies, A. Cremonesi, L. Dumitrescu, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9093; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8931.
-