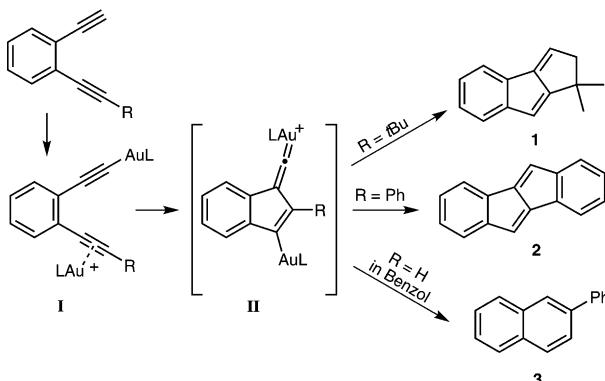


Vinylidengoldverbindungen: intermolekulare C(sp³)-H-Insertionen und Cyclopropanierungspfade**

A. Stephen K. Hashmi,* Marcel Wieteck, Ingo Braun, Matthias Rudolph und Frank Rominger

Das häufigste Reaktionsmuster für goldkatalysierte Transformationen ist der inter- oder intramolekulare Angriff eines Nukleophils auf eine durch π -Koordination an einen Goldkatalysator aktivierte Mehrfachbindung. Dies öffnet ein weites Spektrum an nützlichen Transformationen für die organische Synthese.^[1] Zu Beginn dieses Jahres berichteten die Gruppe von Zhang und unsere Gruppe unabhängig voneinander über einen neuen Aktivierungsmodus, der eine duale Rolle des Goldkatalysators beinhaltet (Schema 1).^[2] Wäh-



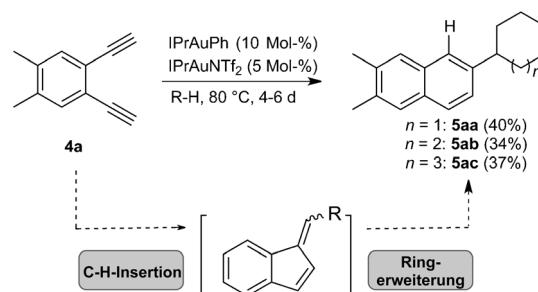
Schema 1. Erste Umwandlungen unter Beteiligung von Vinylidengoldverbindungen.

rend ein Molekül des Goldkatalysators ein Alkin über den bekannten π -Koordinationsmodus aktiviert, bewirkt ein zweiter Goldkomplex [LAu⁺] bei einer terminalen Dreifachbindung über die Bildung eines Gold(I)-Acetylids ebenfalls eine Aktivierung, was den gesamten Reaktionspfad ändert. Hochreaktive Digoldzwischenstufen **II** mit einer Gold(I)-Vinylidene-Teilstruktur werden gebildet und eröffnen völlig neue Reaktionswege (Schema 1). Bis jetzt waren Fulvenderivate **1**^[2a,d] und **2**^[2c] über intramolekulare sp³- und sp²-Insertionspfade zugänglich. Zudem lieferte die Umsetzung

von zweifach terminalen Alkinen selektiv β -substituierte Naphthaline **3**.^[2b] Im zuletzt genannten Fall war sogar eine intermolekulare Reaktion der Vinylidenzwischenstufe mit dem Lösungsmittel Benzol möglich. Dies ermutigte uns, weitere mögliche Transformationen der Zwischenstufe **II** in intermolekularen Reaktionen zu erforschen. Die Ergebnisse dieser Studien sind hier zusammengefasst.

Die Fähigkeit der Vinylidenzwischenstufen, intramolekular in C(sp³)-H-Bindungen zu insertieren, wurde bereits von Zhangs und unserer Gruppe genutzt. Nun wurden auch erste Experimente zu intermolekularen C(sp³)-H-Bindungsinsertionen durchgeführt. Bisher ist bei solchen Reaktionen mit unaktivierten Alkanen eine intermolekulare C(sp³)-H-Insertion für jede andere Goldspezies unbekannt. Somit würde ein Erfolg die immense Reaktivität der Gold(I)-Vinylidene-Zwischenstufen dokumentieren.

Für eine Testreaktion nutzten wir das Diin **4a**, das bei der intermolekularen Hydroarylierung bereits als Substrat verwendet worden war.^[2b] Um Regioselektivitätsprobleme zu vermeiden, wurden Cycloalkane für eine mögliche C-H-Insertion eingesetzt. In Analogie zu den hydroarylierenden Cyclisierungen wurden diese unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen als Lösungsmittel verwendet (Schema 2),



Schema 2. Intermolekulare C(sp³)-H-Insertionen.

und IPrAuPh wurde als Additiv eingesetzt. Ein schneller Ligandenaustrausch dieser Organogoldverbindungen mit der Ausgangsverbindung initiiert den Katalysezyklus der dualen Aktivierung durch die Bildung des Acetylids. Mit Dünnschichtchromatographie konnte ein Umsatz des Diins festgestellt werden, aber die Reaktionsgeschwindigkeiten waren viel niedriger als im Fall der Benzoladdition. Trotzdem erhielten wir die Produkte der Insertion in eine C(sp³)-H-Bindung für drei verschiedene Cycloalkane (Schema 2, **5aa-ac**). Die vergleichsweise geringen Ausbeuten für diesen Reaktionstyp beruhen vermutlich auf der langsamen Zersetzung des eingesetzten Diins bei 80°C in Verbindung mit den langen

[*] Prof. Dr. A. S. K. Hashmi, M. Sc. M. Wieteck, Dr. I. Braun, Dr. M. Rudolph, Dr. F. Rominger^[+]
Organisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: hashmi@hashmi.de
Homepage: <http://www.hashmi.de>

[+] Kristallographische Untersuchung

[**] Die Autoren 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.201204015> zu finden.

Reaktionszeiten.^[3] Von dem Produkt der Reaktion mit Cyclohexan konnten für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.^[4] Diese bestätigt in perfekter Analogie zur Hydroarylierung die Bildung des Naphthalingerüsts mit dem Substituenten in β -Position. Es ist bemerkenswert, dass – anders als im Fall der intramolekularen C-H-Insertion – keine Benzofulvenstrukturen erhalten werden. Stattdessen findet eine Ringerweiterung unter Bildung des Naphthalingerüsts statt. Das Ausbleiben einer Ringerweiterung im Fall der Fulvene **1** und **2** (intramolekulare Reaktion) kann dadurch erklärt werden, dass sonst gespannte Cyclobutanderivate die Endprodukte wären.

Als nächstes untersuchten wir Alkene als reaktivere Reaktionspartner. Da die Cyclopropanierung durch Goldcarbene ein häufig beobachtetes Reaktionsmuster ist,^[5] vermuteten wir, dass das Goldvinyliden **II** eine vergleichbare Reaktivität zeigen könnte und somit ein Synthon für ein Alkylidencarben darstellen würde.^[6]

Ein erstes Experiment mit dem Diin **4a** und einer Mischung von 5 Mol-% IPrAuNTf₂ und 10 Mol-% IPrAuPh oder IPrAuMe (als Additiv für die Acetylidbildung)^[2b] ergab eine quantitative Umsetzung der Ausgangsverbindung in Cyclohexen als Lösungsmittel (etwa 100 $\mu\text{mol mL}^{-1}$). Die präparative Variante dieser Reaktion lieferte das Produkt in 64% Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 1). Auch für das Produkt **7aa** konnten wir für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.^[4] Diese zeigt ein Naphthalingerüst, das an α,β -Position an einen Cyclobutenring anelliert ist. Es gibt nur wenige Syntheserouten zu solchen Strukturen, und diese benötigen drastische Reaktionsbedingungen.^[7] Es wurde ausschließlich das *cis*-Diastereomer erhalten.

Ermutigt durch dieses erste Experiment, untersuchten wir die Reaktion des Diins **4a** in verschiedenen Alkenen als Lösungsmittel (etwa 100 $\mu\text{mol mL}^{-1}$). 1,4-Cyclohexadien lieferte ebenfalls das Benzocyclobuten-Produkt (Nr. 2). Aufgrund des Überschusses an Alken wurden nicht einmal Spuren einer zweifachen Addition detektiert. Norbornen konnte ebenfalls verwendet werden und ergab eine sehr gute Ausbeute (Nr. 3). Das entsprechende Dien, Norbornadien, lieferte unerwarteterweise eine deutlich geringere Ausbeute (Nr. 4). Dass größere Cycloalkene ebenfalls umgesetzt werden, wurde anhand von *cis*-Cycloocten (Nr. 5) und 1,5-Cyclooctadien gezeigt (Nr. 6). Beide Reaktionen lieferten glatt die interessanten Bicyclo[6.2.0]decan-Gerüste in hohen Ausbeuten.

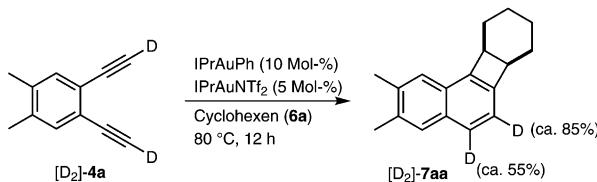
Bei den Umsetzungen mit acyclischen Alkenen lieferte das unsymmetrische 1-Hepten überraschenderweise nur ein einziges Produkt, allerdings in nur mäßiger Ausbeute (Nr. 7). Das NOE-NMR-Spektrum von Verbindung **7ag** zeigt Kreuzpeaks zwischen den Protonen der direkt am Cyclobutenring gebundenen Methylengruppe und einem aromatischen Singulett. Aufgrund der räumlichen Nähe dieser beiden Gruppen kommt nur die angegebene Struktur **7ag** infrage. Zur weiteren Untersuchung des stereochemischen Verlaufs der Reaktion wurden sowohl *trans*- als auch *cis*-3-Hexen als Reaktanten verwendet (Nr. 8 und 9). Die Reaktion verlief hoch stereoselektiv, und beide Produkte wurden diastereomerenrein erhalten; auch in den ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte konnten keine Spuren der anderen Diastereo-

Tabelle 1: Goldkatalysierte Synthese von Cyclobutenderivaten **7a**.

Nr.	Olefin	Produkt (Ausbeute)
1		7aa (64%)
2		7ab (65%)
3		7ac (81%)
4		7ad (41%)
5		7ae (84%)
6		7af (71%)
7		7ag (64%)
8		7ah (49%)
9		7ai (28%)

mere detektiert werden. Die Doppelbindungskonfigurationen der Ausgangsalkene wurden glatt in das Produkt übertragen. Dies wurde über die ³J-Kopplungskonstanten im ¹H-NMR-Spektrum zugeordnet (*cis*: 10.5 Hz; *trans*: 1.4 Hz). Einen zusätzlichen Beweis lieferte eine Röntgenkristallstrukturanalyse von **7ai**.^[4] Diese Ergebnisse schließen einen schrittweisen Prozess mit kationischen Zwischenstufen für den Schritt des intermolekularen Angriffs am Olefin aus.

Unser nächstes Ziel war es, Einblicke in den Reaktionsmechanismus zu gewinnen. Ein erstes Experiment wurde mit dem Substrat **[D₂]-4a** durchgeführt, das Deuteriummarkierungen an beiden terminalen Positionen des Alkins trägt (Schema 3). Im Produkt wurde ein hoher Deuterierungsgrad

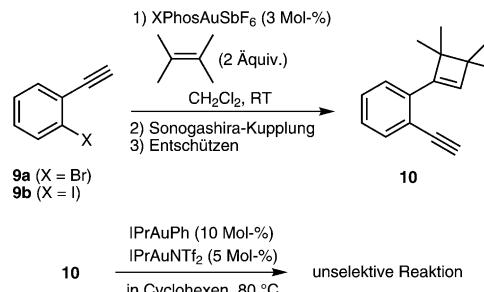


Schema 3. Isotopenmarkierungsexperiment.

am aromatischen Proton direkt neben dem Anellierungs punkt beobachtet. Zudem konnte für das benachbarte Proton des aromatischen Rings, der durch die Cyclisierung entsteht, ein Deuterierungsgrad über 50 % detektiert werden. Das Deuterierungsmuster des Produkts zeigt eine enge Verwandtschaft zu demjenigen der zuvor untersuchten hydroarylierten Aromatisierungsprodukte und ist somit ein Hinweis auf einen verwandten Reaktionspfad.^[2b] Die geringfügig niedrigeren Isotopenmarkierungsgrade könnten von Spuren an Säure in Abwesenheit basischer Additive herrühren. (Solche Basen wurden bei den Markierungsexperimenten der Hydroarylierung verwendet.)

Kürzlich berichteten Echavarren und Mitarbeiter über eine goldkatalysierte intermolekulare [2+2]-Cycloaddition von Alkinen mit Alkenen.^[8] Um zu erforschen, ob ein verwandter Mechanismus (d. h. eine anfängliche [2+2]-Cycloaddition gefolgt von einer Enincyclisierung mit der zweiten Alkingruppe) für unsere Reaktion relevant ist, wurde ein Kontrollexperiment unter den Originalbedingungen von Echavarren et al. durchgeführt (CH_2Cl_2 , Cyclohexen/Alkin 2:1, 3 Mol-% *tert*-Butyl-XPhosAuSbF₆, RT), aber keine Umsetzung des Diins **4a** wurde beobachtet. (Nicht einmal ein [2+2]-Cycloadditionprodukt wurde gebildet.) Zusätzlich testeten wir die Reaktion von Phenylacetylen in Cyclohexen mit unserem eigenen Katalysatorsystem. Selbst nach 3 Tagen bei 80 °C konnte keine Reaktion beobachtet werden. Um zu prüfen, ob ein Cyclobuten wie **10** eine mögliche Zwischenstufe darstellt, synthetisierten wir diese Verbindung ausgehend von den *ortho*-Alkinylhalogenaren **9** (Schema 4). Es ist bemerkenswert, dass Echavarrens Cyclobutensynthese für die Alkine **9** nicht mit Cyclohexen funktionierte (das bereitwillig mit unseren Diinsubstraten reagierte!). Stattdessen verwendeten wir Tetramethylethylen, ein Alken, das sich mit unseren Diinsystemen als unreaktiv erwies. Wir setzten die hieraus resultierende mögliche Reaktionszwischenstufe **10** unter unseren Bedingungen um. Das Ergebnis war ein unselektiver Reaktionsverlauf. Zusammen mit der erwähnten orthogonalen Reaktivität der Alkene schließt dies einen [2+2]-Mechanismus für den ersten Reaktionsschritt klar aus.

Somit scheint ein Mechanismus mit dualer Aktivierung vorzuliegen. Für diesen Reaktionsmodus würde der erste Schritt ein Goldacetylid als reaktive Verbindung mit einbeziehen. Um die Reaktivität eines Goldacetylids zu überprü-



Schema 4. Kontrollexperiment mit Cyclobuten **10**.

fen, stellten wir **8a** aus dem Diin **4a** und IPrAuCl her ($\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, RT, 92 %) und setzten es mit stöchiometrischen Mengen an aktiviertem Katalysator in Cyclohexen um (Schema 5). Dabei wurde **8a** innerhalb von Sekunden verbraucht, und ein kristalliner Feststoff konnte isoliert werden. Um die Produktstruktur klar zuzuordnen, wurde eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt (Abbildung 1). In völliger Übereinstimmung mit unseren kürzlich veröffentlichten Ergebnissen zur dualen Goldkatalyse^[2b-d] hatte sich eine *gem*-diaurierte Spezies **11aa** gebildet (Schema 5). Die

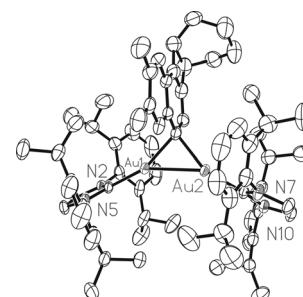
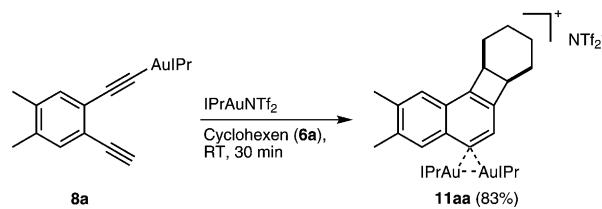


Abbildung 1. Molekülstruktur von **11aa** im Festkörper (ohne H-Atome, Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

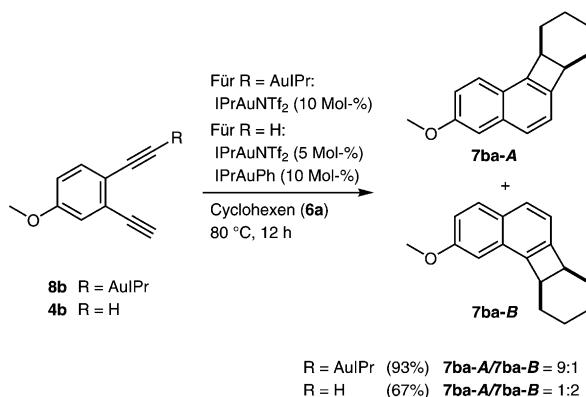


Schema 5. Isolierung des diaurierten Benzocyclobutens **11aa**.

Grundstruktur des Endprodukts liegt bereits vor, zusätzlich sind zwei Goldatome an die δ-Position der Naphthalineinheit gebunden. Da diese Spezies durch einen elektrophilen Angriff an die monoaurierten Derivate entstehen,^[9] ist aus unseren vorangegangenen Arbeiten^[2b-d] offensichtlich, dass in der letzten Phase der Reaktion das Monogoldderivat von **11aa** eine Zwischenstufe sein sollte. In perfekter Analogie zu den von uns zuvor publizierten, verwandten *gem*-diaurierten Spezies, war diese Verbindung für die Umsetzungen

katalytisch aktiv: Bei der Umsetzung von **4a** in Gegenwart von 3 Mol-% **11aa** wurde **7aa** in 62 % Ausbeute isoliert.

Unsere nächsten Experimente adressierten die Positionsselektivität des Alkeneinbaus. Wir stellten das unsymmetrische Diin **4b** her und setzten es einer katalytischen Menge unserer Katalysatorkombination in Cyclohexen aus (Schema 6). Nach der Aufarbeitung wurde eine Mischung



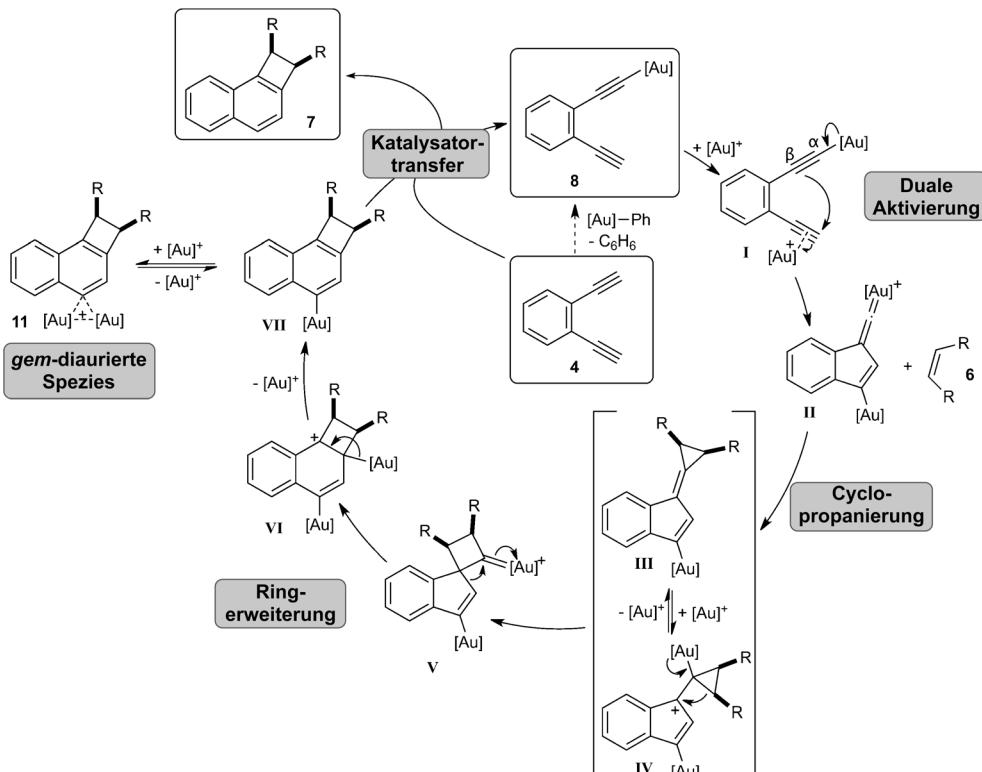
Schema 6. Positionsselektivität des Alkeneinbaus.

zweier regioisomerer Produkte erhalten, dabei ist **7ba-B** bevorzugt (2:1). Wir vermuten, dass der Unterschied im pK_S -Wert die Selektivität steuert. Die Methoxygruppe in *para*-Position zum Alkin sollte die Acetylidbildung ungünstiger machen. Daher ist es wahrscheinlich, dass die Cyclohexeneinheit an der anderen Acetylideinheit eingebaut wird. Ein zusätzlicher Beweis für diese Annahme wurde mit dem unsymmetrisch substituierten Monoacetylid **8b** erhalten (Synthese siehe die Hintergrundinformationen). Das Ergebnis der Reaktion unter den Katalysebedingungen zeigte eine hohe Positionsselektivität (9:1), und das Regioisomer **7ba-A** war in diesem Fall bevorzugt. Die Positionsselektivität des Cyclohexens in Bezug auf das Goldacetylid schließt den Alkin/Alken-[2+2]-Cycloadditionsweg ebenfalls aus. Mechanistische Untersuchungen von Corma^[10] haben bereits gezeigt, dass Goldacetylide in der Cycloaddition unreaktiv sind, was durch die fehlende Reaktivität des IPr-substituierten Phenylacetylids unter unseren Reaktionsbedingungen bestätigt wird.

Die mechanistische Untersuchung weist klar auf einen Reaktionsweg hin,

der eine enge Verwandtschaft zu den bereits berichteten dualen Goldkatalysen zeigt. Unser Vorschlag für den Mechanismus ist in Schema 7 gezeigt. Der Katalysekreislauf wird durch einen Ligandenaustausch über den Phenylgoldkomplex initiiert, der als Additiv zugegeben wird. Nach der Bildung des Goldacetylids führt der Angriff des β -Kohlenstoffatoms am π -aktivierten Alkin zur Bildung der hochaktiven Vinylidenzwischenstufe (**I** → **II**). Diese ersten Elementarschritte sind zu denen der hydroarylierenden Aromatisierung identisch.^[2b] Im nächsten Schritt findet eine stereospezifische Cyclopropanierung statt, was auf eine Alkylen-Carbenoid-Reaktivität des Vinylidens hinweist. (Wenn ein elektrophiler Angriff am Olefin stattfinden würde, der ein offenkettiges Carbeniumion erzeugt, sollte die Reaktion im Fall der offenkettigen *cis*- und *trans*-Alkene nicht stereospezifisch sein.) Das Intermediat **IV** durchläuft dann eine goldkatalysierte Ringerweiterungskaskade. Die Umlagerung von Methylen-cyclopropanen zu Cyclobutenen unter Platin-^[11] oder Palladiumkatalyse^[12] wurde kürzlich publiziert. Nach Koordination des Goldkomplexes an die hochaktivierte Doppelbindung von **III** wird eine Cyclobutan-Carben-Zwischenstufe **V** gebildet, die nach einer Verschiebung der Vinylgruppe das Molekülgerüst des Produkts liefert. Die Eliminierung des kationischen Goldkatalysators $[Au]^+$ aus **VI** führt dann zur Bildung des aromatischen Rings. Schließlich wird der Katalysekreislauf durch einen Katalysatortransfer von der monoaurierten Verbindung **VII** (die im Gleichgewicht mit der *gem*-diaurierten Spezies **11** steht) auf die Ausgangsverbindung **4** unter erneuter Bildung der σ -aktivierten Diins **8** geschlossen.

Zusammenfassend wurden, basierend auf den hochreaktiven Goldvinylidenspezies, zwei neue intermolekulare Re-



Schema 7. Mechanistischer Vorschlag.

aktionen entwickelt. Sogar normalerweise unreaktive Spezies wie Cycloalkane reagieren mit diesen energiereichen Zwischenstufen. Zudem können diese Spezies als Alkylen-Carben-Synthone betrachtet werden – Spezies, die für gewöhnlich nur unter harschen Reaktionsbedingungen und mit toxischen Reagentien gebildet werden können. Der hier präsentierte Alkeneinbau zeigt einmal mehr die Vorteile der dualen Goldkatalyse. Komplexe polycyclische aromatische Systeme sind in nur einem Schritt aus einfachen Diinvorstufen zugänglich. Durch die Nutzung der hohen Reaktivität der Goldvinylidene werden ganz neue Reaktionen zugänglich.

Eingegangen am 23. Mai 2012,
veränderte Fassung am 11. Juli 2012
Online veröffentlicht am 17. September 2012

Stichwörter: Benzocyclobutene · C-H-Aktivierung ·
Duale Aktivierung · Gold · Vinylidene

- [1] a) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064–8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896–7936; b) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2007**, 333–346; c) R. Skouta, C.-J. Li, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4917–4938; d) Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239–3265; e) A. Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266–3325; f) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351–3378; g) A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1766–1775; h) S. Sengupta, X. Shi, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 609–619; i) C. Nevado, *Chimia* **2010**, *64*, 247–251; j) A. Corma, A. Leyva-Pérez, M. J. Sabater, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1657–1712; k) J. Xiao, X. Li, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7364–7375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7226–7236.
- [2] 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. Wieteck, 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. Wieteck, M. Rudolph, F. Rominger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4532–4536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4456–4460; für das Konzept der dualen Goldkatalyse, siehe auch: e) Y. Odabachian, X. F. Le Goff, F. Gagoss, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8966–8970; f) P. H.-Y. Cheong, P. Morganelli, M. R. Luzung, K. N. Houk, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4517–4526.
- [3] Im Alkan ist der Katalysator nur schlecht löslich, was zu der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit führt. In bahnbrechenden Arbeiten zur goldkatalysierten C-H-Aktivierung von Methan wurde konzentrierte Schwefelsäure mit Selensäure als Oxidationsmittel bei 180°C verwendet: C. J. Jones, R. Periana, D. Taube, V. Ziatdinov, R. Nielsen, J. Osgaard, W. Goddard III, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4726–4729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4626–4629.
- [4] CCDC-883063 (**5aa**), -883060 (**7aa**), -883061 (**7ai**) und -883062 (**9aa**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [5] Repräsentative Publikationen zu Cyclopropanierungen durch Goldcarbene: a) M. J. Johansson, D. J. Gorin, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18002–18003; b) G. Lemière, V. Gandon, K. Cariou, T. Fukuyama, A.-L. Dhimane, L. Fensterbank, M. Malacria, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2207–2209; c) D. J. Gorin, I. D. G. Watson, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3736–3737; d) G. Lemière, V. Gandon, K. Cariou, A. Hours, T. Fukuyama, A.-L. Dhimane, L. Fensterbank, M. Malacria, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2993–3006; e) F. Miege, C. Meyer, J. Cossy, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 717–734; f) C. R. Solorio-Alvarado, Y. Wang, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11952–11955.
- [6] Ausgewählte Übersichten zur Chemie von Alkylidencarbenen: a) P. J. Stang, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 383–403; b) W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1212–1218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1164–1170; c) R. Knorr, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3795–3849; d) B. M. Trost, A. McClory, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 164–194.
- [7] a) M. P. Cava, R. L. Shirley, B. W. Erickson, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 755–757; b) P. Schiess, M. Heitzmann, S. Rutschmann, R. Stäheli, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 4569–4572.
- [8] V. López-Carrillo, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9292–9294.
- [9] Zur Synthese von *gem*-diaurierten Arylspezies aus Monogoldverbindungen: a) A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, K. I. Grandberg, D. A. Lemenovskii, T. V. Baukova, O. B. Afanassova, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 131–144; b) H. Schmidbaur, Y. Inoguchi, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1646–1653; c) R. Usón, A. Laguna, P. Brun, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *197*, 369–373; d) R. Usón, A. Laguna, E. J. Fernández, M. E. Ruiz-Romero, P. G. Jones, J. Lautner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 2127–2131; e) T. V. Baukova, L. G. Kuz'mina, N. A. Oleinikova, D. A. Lemenovskii, A. L. Blumenfeld, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 27–38; f) O. Schuster, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2003**, *22*, 4079–4083; g) K. A. Porter, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2003**, *22*, 4922–4927; h) M. Osawa, M. Hoshino, D. Hashizume, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2008**, 2248–2252; i) J. E. Heckler, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6026–6030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5924–5928.
- [10] A. Grirrane, H. Garcia, A. Corma, E. Álvarez, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1647–1653.
- [11] A. Fürstner, C. Aïssa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6306–6307.
- [12] M. Shi, L.-P. Liu, J. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7430–7431.