

Mechanistisches Umschalten bei der dualen Goldkatalyse von Diinen: C(sp³)-H-Aktivierung über Bifurkation – Vinyliden- versus Carbenreaktionswege**

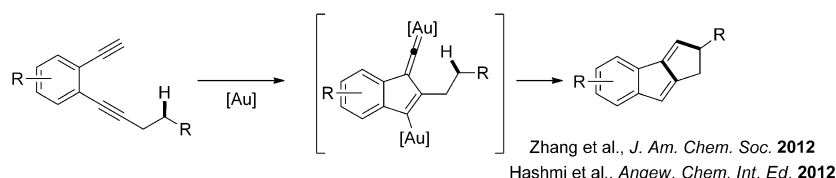
Max M. Hansmann,* Matthias Rudolph, Frank Rominger und A. Stephen K. Hashmi*

An Übergangsmetall-katalysierten C-H-Aktivierungen und -Funktionalisierungen besteht großes Interesse, da sie einen raschen und atomökonomischen Aufbau komplexer Moleküle ermöglichen.^[1] Die selektive Bildung von C-C-Bindungen über C-H-Aktivierung nichtaktivierter C(sp³)-H-Bindungen ohne jegliche nahe benachbarten dirigierenden Gruppen ist nach wie vor eine anspruchsvolle Aufgabe für die Übergangsmetallkatalyse und ein momentan hochaktives Forschungsfeld.^[2]

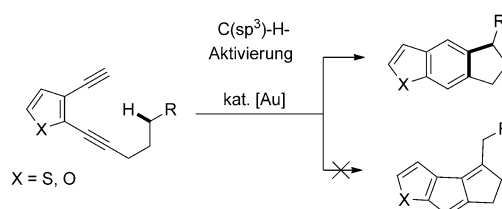
In der letzten Dekade entwickelte sich die Goldkatalyse zu einem effizienten Hilfsmittel für die organische Synthese.^[3] Es gibt einige Berichte über die heterolytische C(sp³)-H-Bindungsspaltung durch goldkatalysierte Hydridübertragungen, jedoch sind hierfür spezielle Faktoren erforderlich, die den Hydridtransfer elektronisch oder strukturell begünstigen.^[4] Kürzlich konnten Zhangs und unsere Gruppe zeigen, dass Vinylidengoldverbindungen^[5] als hochreaktive Zwischenstufen C(sp³)-H-Bindungen effizient aktivieren können,^[6] selbst bei intermolekularen Reaktionen von Alkanen.^[6c]

Für intramolekular angebotene Alkylketten in aromatischen Diinsubstraten wurde eine selektive Aktivierung des β -ständigen Wasserstoffatoms beobachtet, und es wurden Produkte mit einer Fulventeilstuktur erhalten (Schema 1, oben). Basierend auf den Rechnungen von Zhang et al., die über einen Bifurkationsweg^[7] für die Cyclisierung von Diinen be-

frühere Arbeiten:



diese Arbeit:



Schema 1. Goldkatalysierte Diincyclisierung unter Einbeziehung einer C(sp³)-H-Aktivierung.

richteten,^[6a] wollten wir durch den Einsatz von 2,3-Diethynylthiophenen mit terminaler C \equiv C-Bindung als heteroaromatischen Vorstufen den bisher unbekannten 6-*endo-dig*-Cyclisierungsmodus erreichen; die Zwischenstufe der 5-*exo-dig*-Cyclisierung mit der Anellierung von zwei fünfgliedrigen Ringen sollte weniger stabil als die Zwischenstufe der 6-*endo-dig*-Cyclisierung mit der Anellierung von einem fünf- und einem sechsgliedrigen Ring sein. Dies würde die Möglichkeiten der σ - π -dualen Aktivierung durch Gold zusätzlich erweitern.^[8] Anstelle der erwarteten Thiofulvensubstrate sollten Benzothiophene gebildet werden (Schema 1, unten). Die Anwendung dieser Reaktion sowie mechanistische Studien, die auf einen alternativen Reaktionsweg neben dem Verlauf über Vinylidenintermediate hinweisen, werden hier diskutiert.

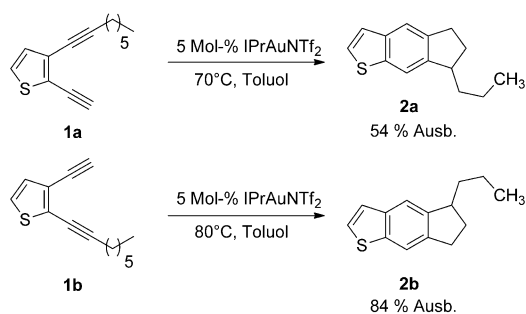
Heteroaromatische Gerüste wären für uns von besonderem Interesse, weil außer dem elektronischen Effekt auch die Aufweitung des Alkin-Alkin-Winkels von 60° auf 70° einen dominierenden Effekt auf die Chemo-selektivität haben sollte.^[9] Unser erstes Experiment war die Umwandlung des 2,3-Diethynylthiophens **1a** mit IPrAuNTf₂ (IPr = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden, Tf = Trifluormethansulfonyl) als Katalysator (Schema 2, oben). Anstelle eines Thiofulvens, das über den 5-*endo*-Reaktionsweg gebildet werden sollte (das Analogon des aus dem entsprechenden Benzolderivat gebildeten Produkts), wurde das Indanothiophen **2a** als einziges Produkt in moderater Ausbeute erhalten. Eine Verschiebung der Alkylgruppe von der C \equiv C-Bindung in 3-Position des Thiophengerüsts zur C \equiv C-Bindung in 2-Position (**1b**) führte zu einer sauberen Bildung des Regioisomers

[*] M. Sc. M. M. Hansmann, Dr. M. Rudolph, Dr. F. Rominger,^[1a] 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>

[†] Kristallographische Untersuchung.

[**] Wir danken Umicore AG & Co. KG für die großzügige Spende von Goldsalzen. M.M.H. dankt dem FCI für ein Chemiefonds-Stipendium sowie der Studienstiftung des deutschen Volkes. Die Rechnungen wurden unterstützt von bwGrid, einem Mitglied der deutschen d-Grid-Initiative, finanziert vom BMBF und dem Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201208777> zu finden.



Schema 2. Goldkatalysierte Synthese von Indanothiophenen – die Rolle der terminalen C≡C-Bindung.

2b in signifikant höherer Ausbeute. Wie mit **1a** wurden nicht einmal Spuren des fünfgliedrigen Pentalenprodukts beobachtet (Schema 2). Bisher sind Berichte über die Übergangsmetall-katalysierte Endiincyclisierung mit fünfgliedrigen heteroaromatischen Ringen selten.^[10] Es gibt Berichte über die goldkatalysierte Addition von externen oder internen Nucleophilen an Endiine, bei der nach der ersten Addition eine Cyclisierung erfolgt, aber diese Systeme gehen keine C-H-Bindungsaktivierung ein, und die Reaktion gehorcht einem völlig anderem Mechanismus.^[11] Die Konnektivität in den Cycloisomerisierungsprodukten ist ebenfalls ungewöhnlich. Mit Sechsringergerüsten generieren Platin(II) und gelegentlich auch Ruthenium Produkte mit 2,3- anstelle einer 3,4-Anellierung, wobei die Rutheniumkatalysatoren nur niedrige Ausbeuten an Produkten ähnlicher Konnektivität ergaben.^[12]

Nach der Synthese einer kleinen Bibliothek von 2,3-Diethynylthiophenen über eine neue sequenzielle Eintopf-Tandem-Sonogashira-Strategie^[9] führten wir Katalysator-Screening-Experimente mit zwei Substraten durch.^[9] Dabei erwiesen sich die zuvor von unserer Gruppe^[13a] entwickelten Dualaktivierungskatalysatoren als ideal. Additivfreie, sperrige Phosphanliganden wie BrettPhosAuNTf₂ oder XPhosAuNTf₂ (BrettPhos = 2-(Dicyclohexylphosphanyl)-3,6-dimethoxy-2',4',6'-triisopropyl-1,1'-biphenyl, XPhos = 2-Dicyclohexylphosphanyl-2',4',6'-triisopropylbiphenyl) waren bezüglich der Selektivität ebenso geeignet, benötigten im Allgemeinen aber längere Reaktionszeiten. Dies stimmt mit einer längeren Initiierungsphase für die Bildung der Gold-acetylide überein.^[5a] Einfache Präkatalysatoren wie AuCl oder PtCl₂ führten nicht zu den gewünschten Produkten.

Als nächstes untersuchten wir die Anwendungsbreite dieser Transformations (Tabelle 1). Durch Wahl der geeigneten Alkylkettenlänge ist eine C(sp³)-H-Insertion in eine CH₃-Gruppe möglich, was das unsubstituierte Indano[5,6-*b*]thiophen ergibt (Tabelle 1, Nr. 1). Eine Verlängerung der Alkylkette führt zur selektiven Aktivierung einer Methylengruppe, wobei es unwichtig ist, ob nichtaktivierte (Tabelle 1, Nr. 2 und 3) oder benzyliche Wasserstoffatome (Tabelle 1, Nr. 5) angeboten werden. Durch Wahl enantiotoper Methylgruppen ist es möglich, ein Stereozentrum in der 6-Position der Indanothiophen-Substruktur aufzubauen (Tabelle 1, Nr. 4). Es ist bemerkenswert, dass eine Methingruppe ebenfalls selektiv aktiviert werden kann, was zu höher substituierten Produkten mit quartären Zentren führt (Tabelle 1, Nr. 6). C-H-Gruppen

Tabelle 1: Goldkatalysierte Synthese von Indanothiophenen, einem Dibenzothiophen und einem Indanofuran.^[a]

Nr.	Substrat 1	Produkt 2	t [h]	Ausb. [%]
1			1.5	81
2			2	90
3			2	87
4			2.5	50
5			2	74
6			1.5	73
7			2.5	61 ^[b]
8			6	56 ^[c]
9			2	81
10			6.5	56

[a] Die Reaktionen wurden mit 0.2 mmol Substrat in Toluol (0.2 M) bei 70°C durchgeführt. Alle Ausbeuten beziehen sich auf isoliertes Produkt. [b] Ein Diastereomer. [c] d.r. = 1:3.

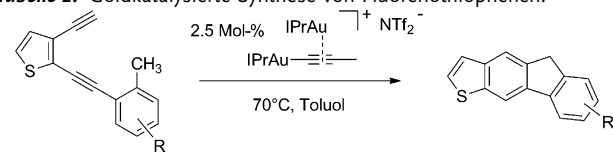
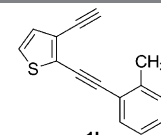
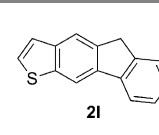
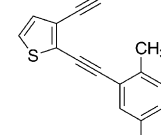
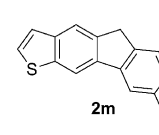
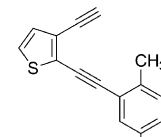
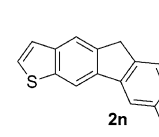
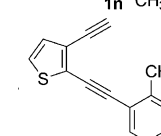
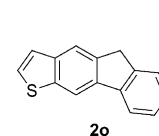
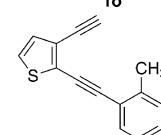
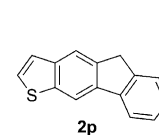
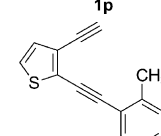
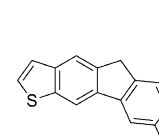
in cyclischen Substituenten können auch aktiviert werden: Während das Cyclopentanfragment in einer glatten Reaktion nur das *cis*-Diastereomer des polycyclischen Indanothiophens ergibt (Tabelle 1, Nr. 7), wurde für den Cyclohexanring eine

Mischung von Diastereomeren erhalten (Tabelle 1, Nr. 8). Anstatt vom 2,3-Diethinylthiophen auszugehen, ist es ebenso möglich, die entsprechenden Benzothiophene einzusetzen. Nach der Goldkatalyse wurde das Benzo[*b*]indano[5,6-*b*]thiophen **2j** in guter Ausbeute erhalten (Tabelle 1, Nr. 9). Diese Transformation konnte auch auf Furane ausgeweitet werden, aber die Ausbeute sank signifikant (Tabelle 1, Nr. 10). Die Zuordnung des Indanothiophens wurde zweifelsfrei durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse^[9,14] von **2j** bestätigt.

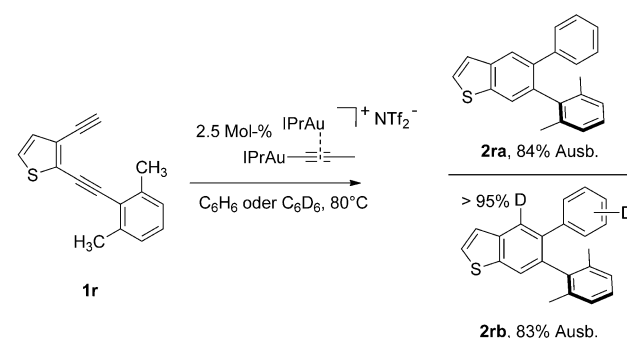
Da wir selektiv die γ -C(sp³)-H-Bindung in Gegenwart anderer C(sp³)-H-Bindungen aktivieren konnten, waren wir daran interessiert, den Bindungsabstand beizubehalten und eine C-H-Aktivierung in Benzylposition selbst in Gegenwart einer C(sp²)-H-Bindung in β -Position der C \equiv C-Bindung zu erreichen.^[15] Während die entsprechenden (2-Ethynylphenyl)alkine in die β -C(sp²)-H-Bindung insertieren, was zu Dibenzopentalenen führt,^[6c] wurden für das fünfgliedrige Thiophengerüst Fluorenothiophene als einzige Produkte erhalten (Tabelle 2). Weil diese Verbindungen sehr vielversprechend für die Materialwissenschaften^[16] und anderweitig schwer zugänglich sind, ist dieser neue Zugang von großem Interesse. Diese Reaktion ist auch breit anwendbar und verträglich mit verschiedenen Substitutionsmustern am aromatischen Ring. Elektronenreiche (Tabelle 2, Nr. 1–4) ebenso wie elektronenarme Diine (Tabelle 2, Nr. 5 und 6) können eingesetzt werden. Es ist anzumerken, dass mit dem sehr elektronenreichen Substrat **1o** und dem Dualaktivierungskatalysator nur einige Turnover erreicht werden konnten. Eine mögliche Erklärung könnte die Bildung hochstabiler *gem*-diaurierter Zwischenstufen sein, die den Katalysezyklus inhibieren; eine ähnliche Stabilisierung durch Donoratome wurde auch von Gagné und Mitarbeitern beobachtet.^[17] Diese Annahme wurde durch die Verwendung katalytischer Mengen von *t*BuXPhosAuNTf₂ bestätigt, einem Katalysator mit einem sterisch anspruchsvollen Liganden, der *gem*-diaurierte Goldverbindungen destabilisieren und somit die katalytische Aktivität wiederherstellen sollte. In der Tat wurden mit **1o** ein kompletter Umsatz und gute Ausbeuten beobachtet. Die elektronenarmen fluorierten Verbindungen **1p** und **1q** konnten ebenfalls in guten Ausbeuten in die jeweiligen fluorierten Fluorenothiophene überführt werden (Tabelle 2, Nr. 5 und 6). Die Röntgenkristallstrukturanalyse von **2l** zeigt klar die Konnektivität des Produkts.^[9,14]

Mit dem 2,6-dimethylphenylsubstituierten Diin **1r** wurde keine Bildung des gewünschten Fluorenothiophens beobachtet; stattdessen wurde ein Solvensmolekül in das Produkt inkorporiert, wobei das Benzothiophen **2ra** entstand (Schema 3). Diese goldkatalysierte hydroarylierende Aromatisierung schlägt einen anderen Reaktionsweg ein, der in Übereinstimmung mit den jüngsten Entdeckungen auf dem Feld der Vinylidengoldchemie ist.^[5a] Ein möglicher Grund dafür ist die sterische Hinderung durch die beiden Methylgruppen in *ortho*-Position, die eine Verdrillung des aromatischen Ringes aus der Molekülebene heraus verursacht. Anstelle der intramolekular offerierten Wasserstoffatome, die sich außer Reichweite befinden, wird ein Solvensmolekül vom elektrophilen Zentrum angegriffen, was zum Produkt einer formalen intermolekularen C(sp²)-H-Aktivierung führt

Tabelle 2: Goldkatalysierte Synthese von Fluorenothiophenen.^[a]

			
Nr.	Substrat 1	Produkt 2	Ausb. [%]
1			77
2			74
3			82
4			84 ^[b]
5			92
6			79

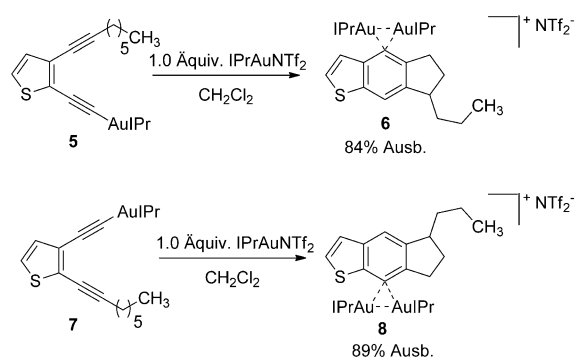
[a] Die Reaktionen wurden mit 0.2 mmol Substrat in Toluol (0.05 M) bei 70 °C durchgeführt. Alle Ausbeuten beziehen sich auf isoliertes Produkt.
[b] 5 Mol-% *t*BuXPhosAuNTf₂ wurde stattdessen verwendet.



Schema 3. Experimente mit dem sterisch gehinderten Substrat **1r**.

(ein Einbau von Solvensmolekülen im Fall der in Tabelle 2 gezeigten Substrate konnte mit GC-MS oder NMR-Spektroskopie in keinem Fall detektiert werden). Interessanterweise wird mit deuteriertem Benzol nicht nur ausschließlich das β -Produkt **2rb** gebildet, sondern darüber hinaus das Deuterium selektiv nur an einer der beiden möglichen Positionen eingebaut. Mit einer 1:1-Mischung von Benzol/[D₆]Benzol beobachteten wir eine 1:1-Mischung von **2ra** und **2rb**, ohne dass Kreuzprodukte gebildet wurden.

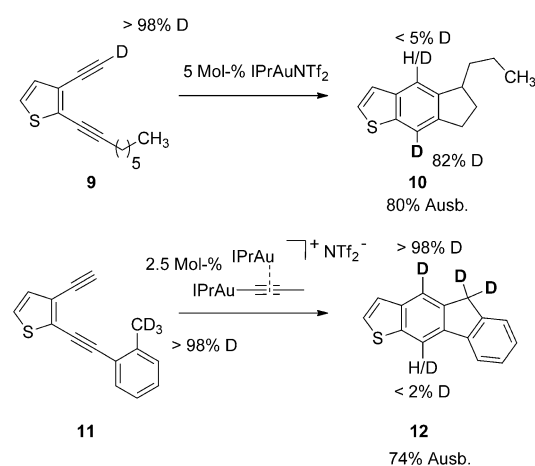
Für weitere mechanistische Einblicke wurden stöchiometrische Experimente durchgeführt. Die Umsetzung des Goldacetylids des Thiophendiins **5** mit einer stöchiometrischen Menge an IPrAuNTf₂ resultierte in der Bildung von *gem*-diaurierten Spezies **6** (Schema 4). Langsame Gaspha-



Schema 4. Stöchiometrische Experimente zum Abfangen von Arylgoldintermediaten als diaurierte Spezies.

sendiffusion von Pentan in eine Lösung von **6** in Dichlormethan bei -30°C ergab UV/Vis-fluoreszierende (selbst im Festkörper^[9,18]) orangefarbene, für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle.^[9,14] Mehrere IR-spektroskopische Messungen der Probe für die Röntgenkristallstrukturanalyse und der gesamten Materialprobe belegten, dass nur diese *gem*-diaurierte Verbindung gebildet wird.^[9] Die gleiche Prozedur für das andere Regioisomer **7** platziert die *gem*-Diaurierung an der anderen Position. In diesem Fall konnten ebenfalls für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle des Produkts **8** erhalten werden.^[9,14] Diese Strukturen bestätigen die Konnektivität der Produkte und belegen zweifelsfrei die Relevanz von diaurierten Goldverbindungen für diese Transformationen. In Übereinstimmung mit früheren Befunden^[5,6] können diese Spezies als Ruhezustand des dualen Katalysekreislaufts betrachtet werden.

Darüber hinaus führten wir Deuteriummarkierungsexperimente durch, um Einblicke in die Natur des Protonentransfers, der zu den beiden H-Atomen der Benzoleinheit des Benzothiophens führt, zu erhalten (Schema 5). Eine Deuteriummarkierung der terminalen C≡C-Bindung ergab einen hohen Deuterierungsgrad an der bei der stöchiometrischen Reaktion diaurierten Arenposition. Das zweite Arenproton wurde nicht beeinflusst. Die goldkatalysierte Umsetzung von deuteriertem **11** führte zu einer selektiven Deuterierung an der anderen Arenposition. Dies lässt klar auf einen komplett selektiven Mechanismus schließen.



Schema 5. Markierungsexperimente mit Deuterium. Fettgedruckte D-Atome stehen für die Positionen mit hohem Deuterierungsgrad.

Die Experimente weisen klar auf einen goldkatalysierten dualen Aktivierungsmodus hin (Schema 6). Um weitere Einblicke zu erhalten und unseren postulierten Mechanismus zu bestätigen, wurden DFT-Rechnungen auf dem B3LYP/cc-pVDZ-Theorieniveau für die wichtigsten Intermediate und Übergangszustände durchgeführt (Abbildung 1; komplettes Energieprofil siehe Hintergrundinformationen).^[9]

Wie bei den verwandten Transformationen^[5,6] wird der duale σ,π -Aktivierungszyklus durch den Präkatalysator, der das an das Gold gebundene Thiophenacetylid **II** generiert, eingeleitet. Gemäß der Arbeiten unserer und anderer Gruppen koordiniert, wie in **I** gezeigt, das Goldfragment bevorzugt an das Goldacetylid.^[13,19] Möglicherweise verschiebt eine zusätzliche Koordination an das Schwefelatom der Thiopheneinheit das Gleichgewicht zu **II** (was auch die höhere Reaktivität von Substraten erklären würde, die die alkylsubstituierte C≡C-Bindung in 2-Position des Thiophens tragen). Für die Bildung des Produkts **2** müssen zwei mögliche Reaktionswege in Erwägung gezogen werden: eine zum Intermediat **III** führende 6-*endo-dig*-Cyclisierung oder eine die Vinylidengoldverbindung **IX** generierende 5-*endo-dig*-Cyclisierung. Bisher wurden experimentell beim Anbieten von intramolekularen C-H-Bindungen noch nie aromatische Sechsringprodukte beobachtet. Die hier beschriebenen Experimente zeigen ein Umschalten im Bifurkationssweg durch eine kleine Änderung des aromatischen Gerüsts.^[20] Wir konnten tatsächlich einen Übergangszustand lokalisieren, der das 6-*endo*-Cyclisierungsprodukt **III** und das 5-*endo*-Cyclisierungsprodukt **IX** miteinander verbindet, was typisch für eine Ridge-Valley-Situation und in Übereinstimmung mit der Arbeit von Zhang et al.^[6a] ist. Wir vermuten, dass beide Cyclisierungsprodukte über diesen Übergangszustand äquilibrieren und dass die Selektivität durch den nachfolgenden Reaktionsschritt kontrolliert wird.^[21] Da die C-H-Insertion der Vinylidengoldverbindung in der Rechnung eine höhere Aktivierungsenergie als die Äquilibrierung über den Ridge-Reaktionsweg über **IV** und **IX** aufweist, scheint die Annahme einer solchen Äquilibrierung vernünftig. Das 6-*endo*-Cyclisierungsprodukt **III**, das energetisch um etwa 10 kcal mol⁻¹ gegenüber dem 5-*endo*-Cyclisierungsprodukt **IX** bevorzugt



gem-diaurierte Spezies



gem-diaurierte Spezies

gem-diaurierte Spezies

gem-diaurierte Spezies

gem-diaurierte Spezies

ebnet einen neuen Reaktionsweg für die intramolekulare C-(sp³)-H-Aktivierung. In Übereinstimmung mit theoretischen Arbeiten postulieren wir einen Selektivitätswechsel an einem Bifurkationsweg, der erstmals die Produkte einer dualen σ - π -Aktivierung und einer 6-*endo*-Diincyclisierung liefert. Deuteriummarkierungsstudien und das Abfangen sowie die Charakterisierung von *gem*-diarurierten Goldintermediaten, die als potenzielle Ruhezustände des Katalysezyklus gelten, sind in Übereinstimmung mit der neuen Reaktivität der dualen Goldkatalyse.

Eingegangen am 1. November 2012
Online veröffentlicht am 30. Januar 2013

Stichwörter: Alkine · C-H-Aktivierung · Computerchemie · Duale Katalyse · Gold

- [1] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281.
- [2] Ausgewählte Beiträge: a) K. Godula, D. Sames, *Science* **2006**, *312*, 67–72; b) D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 174–238; c) X. Chen, K. M. Engle, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5196–5217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094–5115; d) T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147–1169; e) W. R. Gutekunst, P. S. Baran, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1976–1991; f) M. C. White, *Science* **2012**, *335*, 807–809; g) „Syntheses via C–H Bond Functionalizations“: L. Ackermann, A. R. Kapdi, H. K. Potukuchi, S. I. Kozhushkov, *Handbook of Green Chemistry* (Hrsg.: C.-J. Li), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 259–305.
- [3] Repräsentative Übersichten zur Goldkatalyse: a) A. S. K. Hashmi, G. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064–8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896–7936; b) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478–3519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410–3449; c) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180–3211; 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. Corma, A. Leyva-Pérez, M. J. Sabater, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1657–1712; h) J. Xiao, X. Li, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7364–7375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7226–7236; i) M. Rudolph, A. S. K. Hashmi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2448–2462; j) *Modern Gold Catalyzed Synthesis* (Hrsg.: A. S. K. Hashmi, F. D. Toste), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [4] C(sp³)-H-Aktivierungen mit Gold: a) G. Lemièrre, V. Gandon, N. Agenet, J.-P. Goddard, A. de Kozak, C. Aubert, L. Fensterbank, M. Malacria, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7758–7761; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7596–7599; b) A. S. K. Hashmi, S. Schäfer, M. Wölfe, C. D. Gil, P. Fischer, A. Laguna, M. C. Blanco, M. C. Gimeno, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6297–6300; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6184–6187; c) S. Bhunia, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16488–16489; d) I. D. Jurberg, Y. Odabachian, F. Gagosz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3543–3552; e) B. Bolte, Y. Odabachian, F. Gagosz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7294–7296; f) B. Bolte, F. Gagosz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7696–7699; g) S. Bhunia, S. Ghorpade, D. B. Huplé, R.-S. Liu, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2993–2996; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2939–2942; h) J. Barluenga, R. Sigüero, R. Vicente, A. Ballesteros, M. Tomás, M. A. Rodríguez, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10523–10527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10377–10381.
- [5] a) A. S. K. Hashmi, I. Braun, M. Rudolph, F. Rominger, *Organometallics* **2012**, *31*, 644–661; b) A. S. K. Hashmi, M. Wieteck, I. Braun, P. Nösel, L. Jongbloed, M. Rudolph, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 555–562.
- [6] 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, P. Nösel, J. Schädlich, M. Wieteck, M. Rudolph, F. Rominger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4532–4536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4456–4460; c) A. S. K. Hashmi, M. Wieteck, I. Braun, M. Rudolph, F. Rominger, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10785–10789; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10633–10637.
- [7] D. H. Ess, S. E. Wheeler, R. G. Iafe, L. Xu, N. Celebi-Ölcüm, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7704–7713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7592–7601.
- [8] A. Gómez-Suárez, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8278–8281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8156–8159.
- [9] Siehe Hintergrundinformationen.
- [10] Die beiden einzigen Beispiele sind tellurvermittelte Cyclisierungen: a) H. Ebata, E. Miyazaki, T. Yamamoto, K. Takimiya, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4499–4502; und eine platinkatalysierte Reaktion: b) C.-Y. Lo, M. P. Kumar, H.-K. Chang, S.-F. Lush, R.-S. Liu, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10482–10487.
- [11] a) S. Naoe, Y. Suzuki, Y. Inaba, S. Oishi, N. Fujii, H. Ohno, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4907–4916; b) G. Ferrara, T. Jin, K. Oniwa, J. Zhao, A. M. Asiri, Y. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 914–918; c) Y. Inaba, S. Oishi, Y. Takemoto, N. Fujii, H. Ohno, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9068–9080; d) K. Hirano, Y. Inaba, T. Watanabe, S. Oishi, N. Fujii, H. Ohno, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 368–372.
- [12] a) B. P. Tadori, Y.-F. Ran, C.-W. Huang, R.-S. Liu, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 883–886; b) A. Odedra, C.-J. Wu, T. B. Pratap, C.-W. Huang, Y.-F. Ran, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3406–3412.
- [13] a) A. S. K. Hashmi, T. Lauterbach, P. Nösel, M. Højer Vilhelmsen, M. Rudolph, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1058–1065; über ein verwandtes Dimetallsystem wurde für einen [2+2]-Cycloadditionsprozess berichtet: b) A. Gorrane, H. Garcia, A. Corma, E. Álvarez, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1647–1653.
- [14] CCDC 907239 (2j), CCDC 907240 (2i), CCDC 907241 (6), CCDC 907242 (8) und CCDC 907243 (Thiophendiingold(I)-acetylid) 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.
- [15] Verwandte stöchiometrische Reaktion mit Rhodium: K. Ohe, M. Kojima, K. Yonehara, S. Uemura, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1959–1962; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1823–1825.
- [16] C. Du, S. Ye, J. Chen, Y. Guo, Y. Liu, K. Lu, Y. Liu, T. Qi, X. Gao, Z. Shuai, G. Yu, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8275–8282.
- [17] D. Weber, T. D. Jones, L. L. Adduci, M. R. Gagné, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2502–2506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2452–2456.
- [18] Optische Eigenschaften *gem*-diarierter Verbindungen: M. Osawa, M. Hoshino, D. Hashizume, *Dalton Trans.* **2008**, 2248–2252.
- [19] a) T. J. Brown, R. A. Widenhoefer, *Organometallics* **2011**, *30*, 6003–6009; vergleiche auch Lit. [13]; b) A. Simonneau, F. Jaroschik, D. Lesage, M. Karanik, R. Guillot, M. Malacria, J.-C. Tabet, J.-P. Goddard, L. Fensterbank, V. Gandon, Y. Gimbert, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2417–2422.
- [20] Bifurkationen bei Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen wurden bisher nur selten beschrieben, konnten aber bei goldkatalysierten Transformationen beobachtet werden: a) G. Garayalde, E. Gomez-Bengoa, X. Huang, A. Goeke, C. J. Nevado, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4720–4730; b) Z. J. Wang, D. Benitez, E. Tkatchouk, W. A. Goddard III, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13064–13071; c) E. L. Noey, X. Wang, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3477–3483.

[21] Wir konnten zwei energetisch (weniger als 1 kcal mol⁻¹ auseinander liegende) und strukturell sehr nahe verwandte Übergangszustände, die zu den *5-endo*- und *6-endo*-Produkten führen, lokalisieren, die als ein zu einem Post-Übergangszustand führenden Übergangszustand betrachtet werden können.^[9]

[22] Die optimierte Struktur des Carbens **IV** zeigt eine starke Verzerrung in Richtung einer abgewinkelten Allengoldverbindung, die durch die *para*-Digoldsubstitution stabilisiert wird; diese Verzerrung wirkt als Triebkraft.