

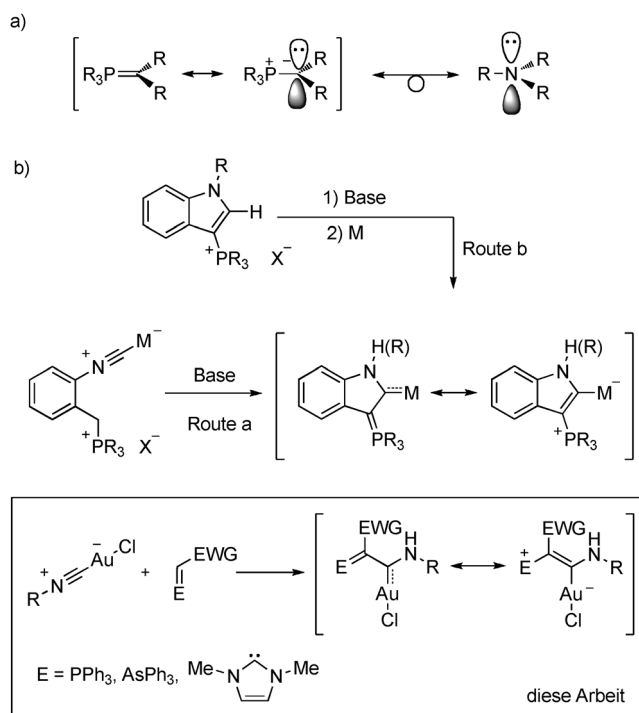
Synthese und Reaktivität von Komplexen mit acyclischen (Amino)(ylid)carben-Liganden**

Elisa González-Fernández, Jörg Rust und Manuel Alcarazo*

Professor José M. Lassaletta gewidmet

Für die verbreitete Anwendung von N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) als Hilfsliganden in der Übergangsmetallkatalyse sind zwei Faktoren entscheidend: 1) ihre ausgeprägte σ -Elektronendonorfähigkeit und 2) ihre relativ hohe Stabilität, die auf der guten Donorfähigkeit beider nichtbindender Stickstoff-Elektronenpaare in das formal leere Carbenorbital beruht.^[1] In dieser Funktion sind Stickstoffatome jedoch nicht einzigartig, und andere Struktureinheiten, die ein Elektronenpaar mit geeigneter Orbitalsymmetrie aufweisen, müssten diesem Zweck auch dienen können. In Einklang damit hat sich der Ersatz von einem oder sogar beiden Stickstoffatomen durch andere Hauptgruppenelemente wie O, S oder P als effiziente Möglichkeit erwiesen, die Elektronendonoreigenschaften und die Reaktivität von NHCs zu modifizieren.^[2] Auch Ylide können hier aufgrund ihres nichtbindenden Elektronenpaares am formal negativ geladenen Kohlenstoffatom als adäquater Ersatz für Stickstoff gesehen werden (Schema 1 a). Darüber hinaus sollte die niedrigere Elektronegativität des Kohlenstoffs gegenüber der des Stickstoffs das resultierende Carben zu einem Liganden mit besseren guten Elektronendonorfähigkeit modifizieren.

Tatsächlich sind Metallkomplexe mit solchen (Amino)(ylid)carben(AYC)-Liganden seit langem bekannt,^[3] wenngleich sie erst vor wenigen Jahren Anwendung in der Katalyse fanden.^[4] Sie werden vornehmlich auf zwei Wegen synthetisiert: durch Behandlung des entsprechenden Isocyanidübergangsmetallkomplexes, der eine intramolekular verknüpfte Phosphoniumereinheit trägt, mit einer Base (Schema 1 b oben, Route a)^[3a-c] oder über die Deprotonierung der heterocyclischen Vorstufe (Schema 1 b oben, Route b).^[5] Beide Methoden liefern ausnahmslos Metallkomplexe mit cyclischen AYC-Liganden, d.h., ihre acyclischen Analoga sind so nicht zugänglich.^[6] Angesichts der fundamentalen Unterschiede in den geometrischen und elektronischen Eigenschaften cyclischer und acyclischer Carbene^[7] beschlossen wir zu untersuchen, ob auch AAYC-Metall-Komplexe hergestellt werden



Scheme 1. a) Ylide als Stickstoffersatz in NHCs. b) Bekannte Zugänge zu Komplexen cyclischer AYC-Liganden und die von uns entwickelte Route zu AAYC-Gold-Komplexen. AAYC: acyclisches (Amino)(ylid)carben.

können. Im Folgenden wird ein Synthesansatz vorgestellt, der AAYC-Gold-Komplexe aus P- und As-Yliden oder elektronenreichen Olefinen wie Enaminen oder En-1,1-diaminen zugänglich macht (Schema 1 b unten). Ihre strukturelle Charakterisierung und erste Untersuchungen zur Reaktivität in Transmetallierungen werden ebenfalls beschrieben.

Unsere erste Idee war, durch einen intermolekularen Angriff von substituierten Phosphor-Yliden auf Alkyl- oder Arylisocyanidgoldkomplexe die gewünschten AAYC-Gold-Komplexe herzustellen.^[8] Daher wurden Suspensionen der Isocyanidkomplexe **1** in Toluol mit den Yliden **2** umgesetzt. In allen Fällen reagierte **1** unter Bildung von zwei neuen Produkten, **3** und **4**, abhängig von den elektronischen Eigenschaften des verwendeten Ylids und des Substituenten am Isocyanid in unterschiedlichen Verhältnissen (Tabelle 1). Aus NMR-Untersuchungen der Rohprodukte ging hervor, dass die Nebenprodukte **3** nur einer Ylid-Einheit zuweisbare Signale aufwiesen, während die Verbindungen **4** alle für

[*] E. González-Fernández, J. Rust, Dr. M. Alcarazo
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
E-Mail: alcarazo@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Europäischen Forschungsrat (ERC Starting Grant für M.A.) und Sus-ChemSys (NRW-Ziel-2-Programm) für finanzielle Unterstützung. Außerdem danken wir Prof. A. Fürstner für die beständige Ermutigung und den Abteilungen für NMR-Spektroskopie und Kristallstrukturanalyse für ihre Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201305311> zu finden.

Tabelle 1: Synthese von AAYC-Komplexen durch nucleophilen Angriff von P-Yliden auf Isocyanidkomplexe.^[a]

Eintrag	R	EWG	Verhältnis 3:4 ^[b]	Ausbeute [%]
1	Ph, 1a	COMe, 2a	< 2:98	85, 4a
2		COOEt, 2b	< 2:98	74, 4b
3		CN, 2c	< 2:98	88, 4c
4		CONMe ₂ , 2d	< 2:98	81, 4d
5		2-py, 2e	2:98	98, 4e
6		Ph, 2f	76:24	5, 4f
7	2,6-Me ₂ C ₆ H ₃ , 1b	COMe, 2a	< 2:98	30, 4g ^[c]
8		COOEt, 2b	23:77	37, 4h
9		CN, 2c	26:74	25, 4i
10		CONMe ₂ , 2d	75:25	12, 4j
11		2-py, 2e	> 98:2	83, 3e

[a] Reaktionsbedingungen: Toluol, 35–50 °C. [b] ³¹P-NMR-spektroskopisch bestimmt. [c] Nach drei Tagen betrug der Umsatz nur 43 %.

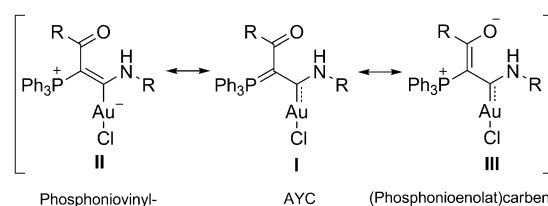
AAYC-Gold-Komplexe erwarteten Signale zeigten, einschließlich eines recht charakteristischen ³¹P-NMR-Signals bei 18–22 ppm und eines breiten N-H-Signals.

Um über die Konnektivität der neuen Verbindungen Klarheit zu gewinnen, wurden Einkristall-Röntgenbeugungsanalysen durchgeführt, die die Strukturen von **4a–j** als AAYC-Gold-Komplexe bestätigten (Abbildung 1 und Hintergrundinformationen). Dagegen ließen sich die Nebenprodukte **3a–f** nicht ohne weiteres in reiner Form isolieren. Nur von **3e** wurden Kristalle erhalten, die sich für eine NMR-spektroskopische und röntgenographische Charakterisierung eigneten. Danach handelt es sich bei **3e** um einen Ylid-Gold-Komplex, bei dem der Isocyanidligand am Goldzentrum durch das Ylid **2e** ersetzt wurde (Tabelle 1, Eintrag 11; Abbildung 1 und Hintergrundinformationen).^[9] Dieser parasitäre Ligandenaustauschprozess, der zur Bildung von **3a–f** führt, wird durch die Verwendung eines sterisch anspruchsvollen Isocyanidliganden (**1b**) und besonders durch den Einsatz von nichtstabilisierten Yliden als Nucleophile begünstigt (vgl. die Einträge 6–11 in Tabelle 1). Doch auch in diesen Fällen konnten die AAYC-Gold-Komplexe **4f–j** durch schrittweises fraktionierendes Umkristallisieren in reiner Form, allerdings in geringerer Ausbeute, isoliert werden.

Ein Vergleich der Molekülstrukturen der AAYC-Gold-Komplexe (Abbildung 1) ist höchst aufschlussreich. Die sterische Abstoßung zwischen dem Triphenylphosphanyl- und dem (Dimethylamino)carbonyl-Substituenten bei **4j** zwingt letzteren, sich vollständig aus der C2-C1-N1-Ebene herauszudrehen ($\Phi = 90.6^\circ$). Infolgedessen ist die Wechselwirkung dieses Liganden mit dem Carben- π -System weitgehend unterbunden. Aus diesem Grund ist die C2-C3-Bindung (1.513 Å) länger

als für eine normale C_{sp}²–C_{sp}²-Einfachbindung erwartet und fällt eher in den Bereich von C_{sp}³–C_{sp}³-Bindungen.^[11] Eine Folge davon ist, dass die Elektronendichte maximal vom Ylid-Kohlenstoffzentrum zum Carbenzentrum verschoben ist, was zu einer C1-C2-Bindungslänge von nur 1.390 Å führt. Diese Daten weisen auf eine Struktur von **4j** hin, die zwischen den mesomeren Formen Carbengoldkomplex **I** und Phosphoniovinylligandkomplex **II** liegt (Schema 2).

Eine sehr ähnliche Bindungssituation weist Komplex **4f** auf (seine Kristallstruktur ist in den Hintergrundinformationen beschrieben). Dagegen ist bei **4a** eine Konjugation zwischen der Carbonylgruppe und der Carbeneinheit möglich (Abbildung 1). Der C2-C3-Abstand ist in diesem Komplex (1.451 Å) deutlich kürzer als in **4j**, die C1-C2-Bindung dagegen länger (1.422 Å). Dies bestätigt, dass **III** (Schema 2) die diese Verbindung und weitere verwandte Strukturen wie **4c** und **4e** am besten beschreibende Resonanzstruktur ist.



Schema 2. Denkbare Resonanzstrukturen der hergestellten AAYC-Gold-Komplexe.

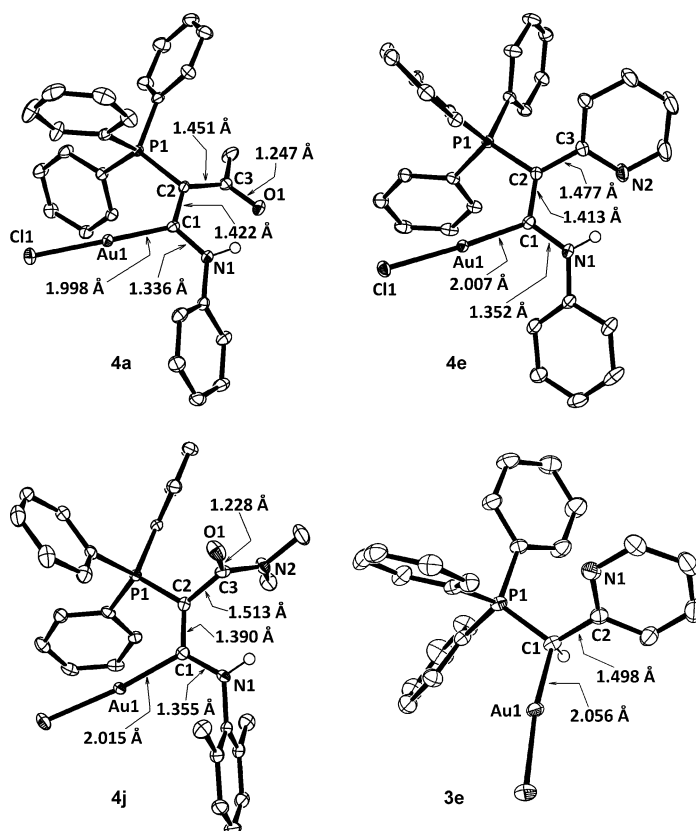


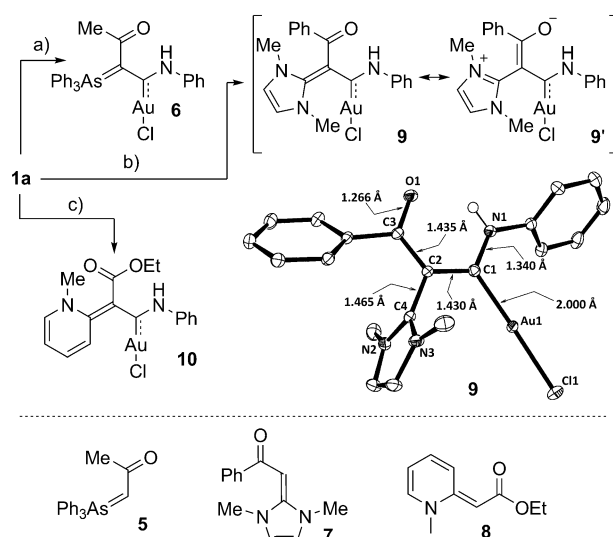
Abbildung 1. Molekülstrukturen von **4a**, **4e**, **4j** und **3e** im Festkörper. Solvensmoleküle und Wasserstoffatome, außer NH und C_{ylid}H, sind nicht gezeigt. Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.^[10]

Um zu prüfen, ob sich unsere Syntheseroute verallgemeinern lässt, haben wir untersucht, ob auch andere Ylide benachbarte Carbenzentren stabilisieren können. Dazu wurde eine Suspension von **1a** in Toluol mit dem Arsen-Ylid **5** versetzt (Schema 3). Wiederum trat eine saubere Reaktion ein, die den gewünschten AAYC-Gold-Komplex **6** in moderater Ausbeute ergab. Die Bindungslängen (C2-C3: 1.449, C3-O1: 1.252 Å) legen einen Zustand ähnlichen dem für **4a** beschrieben nahe: Die laterale Ph₃As-Einheit trägt eine positive Partialladung, und ein Teil der Elektronendichte ist entlang der Enolat-Seitenkette delokalisiert.

Außerdem wollten wir wissen, ob polarisierte C=C-Bindungen acyclische Carbene ebenfalls stabilisieren können. Da En-1,1-diamine und einige Enamine einen Kohlenstoff-Ylid-Charakter aufweisen,^[12] wurde **1a** unter Standardbedingungen mit den Verbindungen **7** und **8** umgesetzt, die beide eine elektronenreiche und stark polarisierte Doppelbindung aufweisen. Die neuen ¹³C-NMR-Signale bei $\delta = 194.6$ bzw. 189.6 ppm sind charakteristisch für an Gold koordinierte Carbenzentren und belegten einen AAYC-Bindungscharakter für **9** und **10**. Diese Bindungsweise konnte im Fall von **9** röntgenographisch bestätigt werden. Damit gelang eine Ausweitung der strukturellen Vielfalt der AAYCs, die mit unserem Verfahren hergestellt werden können. Nach der ORTEP-Darstellung von **9** (Einschub in Schema 3) zu urteilen, ist die dipolare Form **9'** vorherrschend: Die C2-C3- (1.435 Å) und C3-O1-Bindungen (1.266 Å) sind die jeweils kürzesten bzw. längsten in der ganzen Serie der Organogoldkomplexe, und der C1-C2-C4-N3-Torsionswinkel von 75.9° verhindert jegliche effiziente Überlappung des Imidazoliumkations mit dem π -System des Carbens.

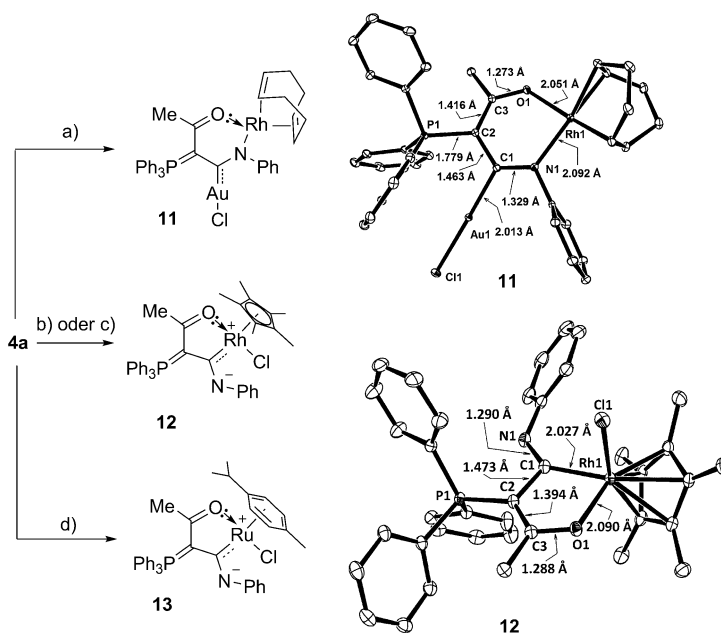
Abschließend stellten wir uns die Frage, ob unter Nutzung der zusätzlichen funktionellen Gruppen in der Seitenkette des acyclischen Carbens auch ein Heterodimetallkomplex zugänglich sein könnte, denn nach Deprotonierung der zur Carbeneinheit benachbarten NH-Einheit sollte die Bildung von Metallchelaten begünstigt sein. Tatsächlich lieferte die Umsetzung von **4a** in THF mit 1 Äquiv. KOMe und 0.5 Äquiv. [[RhCl(cod)]₂] bei 5°C nach der Aufarbeitung einen hellgelben Feststoff (**11**) in 72% Ausbeute (Schema 4). In Lösung weist Verbindung **11** die für ein Rh-koordiniertes Cyclooctadien und eine PPh₃-Gruppe erwarteten ¹H- und ¹³C-NMR-Signale auf, während das charakteristische N-H-Signal von **4a** verschwunden ist. Darüber hinaus zeigte die ESI-massenspektrometrische Analyse einen Molekülpeak bei m/z 863, der in Einklang mit einer AuCl enthaltenden Struktur ist. Einkristalle wurden durch langsame Diffusion von Pentan in eine verdünnte Lösung von **11** in CH₂Cl₂ gezüchtet, und ihre röntgenographische Untersuchung belegte die Bildung der erwarteten Dimetallspezies, bei der das Rh-Atom über das Stickstoffatom und die laterale Carbonylgruppe koordiniert ist. Das Au-Atom bleibt an das Carbenzentrum gebunden (siehe Schema 4 für eine ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **11**).^[13]

Überraschenderweise wird diese Reaktion stark durch die Oxidationsstufe des neu eintretenden Me-



Scheme 3. Synthese von **6**, **9** und **10** sowie die Molekülstruktur von **9** im Festkörper (Solvensmoleküle und Wasserstoffatome, außer NH und C_{ylid}H, sind nicht gezeigt; die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).^[10] Reaktionsbedingungen: a) **5** (1 Äquiv.), Toluol, -10°C, 1 d; 40%; b) **7** (1 Äquiv.), Toluol, 35°C, 8 h; 95%; c) **8** (1 Äquiv.), Toluol, 35°C, 1 h; 87%.

talls beeinflusst. Die Umsetzung der Organogoldspezies **4a** in Dichlorethan mit einer härteren Rh-Quelle wie [[Cp*RhCl₂]₂] und einer Base lieferte in 83% Ausbeute einen orangefarbenen Feststoff, der kein Au zu enthalten schien. NMR-Messungen ergaben auch hier das Verschwinden des



Scheme 4. Synthese von **11–13** und Molekülstrukturen von **11** und **12** im Festkörper (Solvensmoleküle und Wasserstoffatome sind nicht gezeigt; die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).^[10] Reaktionsbedingungen: a) **4a** (1 Äquiv.), [[Rh(cod)Cl]₂] (0.5 Äquiv.), KOMe (1 Äquiv.), THF, 5°C, 12 h; 72%; b) **4a** (1 Äquiv.), [[RhCp*Cl₂]₂] (0.5 Äquiv.), Et₃N (15 Äquiv.), Dichlorethan, 50°C, 4 d; 83%; c) **4a** (1 Äquiv.), [[RhCp*Cl₂]₂] (0.5 Äquiv.), KOMe (0.5 Äquiv.), THF, 5°C, 12 h; 41%; d) **4a** (1 Äquiv.), [[Ru(cym)Cl₂]₂] (0.5 Äquiv.), Et₃N (15 Äquiv.), Dichlorethan, 50°C, 1 d; 59%. cym: *p*-Cymol.

charakteristischen N-H-Signals von **4a**. Doch das ^{13}C -NMR-Signal, das dem Carbenkohlenstoffatom zugeschrieben wird, war nach 185.1 ppm verschoben und trat als Dublett vom Dubletts mit $J_{\text{C,Rh}} = 3.3$ und $J_{\text{C,P}} = 36.2$ Hz auf. Aus diesen Daten lässt sich auf eine $\text{Au} \rightarrow \text{Rh}^{\text{III}}$ -Transmetallierung des Carbens und einen wahrscheinlich zweizählig koordinierenden Carbenliganden im Produkt schließen.^[14,15] Kristalle wurden durch Diffusion von Pentan in eine gesättigte Dichlormethanolösung des Produkts erhalten, und die anschließende Röntgenstrukturanalyse ergab **12** als Verbindung (Schema 4). Wie die spektroskopischen Daten hatten vermuten lassen, enthält **12** keine AuCl -Einheit, was die Fähigkeit von **4a**, einen organischen Liganden zu übertragen, bestätigt. Des Weiteren ist das Stickstoffatom deprotoniert, und der resultierende monoanionische Ligand koordiniert über das zentrale Kohlenstoffatom und die laterale Carbonylgruppe zweizählig an die $[\text{RhCp}^*\text{Cl}]^+$ -Einheit.

Dieselbe Ligandentransfer-Reaktivität wurde bei der Behandlung von **4a** mit $[\text{Ru}(\text{cym})\text{Cl}_2]_2$ beobachtet, bei der Verbindung **13** gebildet wurde. Während die Synthese von Metallkomplexen mit acyclischen Carbenliganden über die Isocyanid-Route im Wesentlichen auf Au^{I} -, Pd^{II} - und Pt^{II} -Isocyanid-Vorstufen beschränkt ist,^[16] scheint durch diese Reaktivität der Zugang zu unterschiedlichen Metallkomplexen möglich zu werden, wenn das eintretende Metall zur Chelatbildung geeignet ist.

Wir haben hier die Synthese von bisher unbekannten AAYC-Gold-Komplexen aus Goldisocyaniden und Phosphor- oder Arsen-Yliden beschrieben. Darüber hinaus ließ sich die Reaktion in sehr guten Ausbeuten auf Kohlenstoff-Ylide wie En-1,1-diamine und Enamine übertragen. Schlussendlich wurde die Fähigkeit der AAYC-Gold-Komplexe, Dimetallspezies zu bilden und als Ligandentransferreagentien zu fungieren, durch die Reaktion mit geeigneten Rh- und Ru-Quellen belegt. Die Anwendbarkeit der hier beschriebenen Mono- und Dimetallkomplexe in der Katalyse ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Eingegangen am 20. Juni 2013

Online veröffentlicht am 3. September 2013

Stichwörter: Acyclische Carbene · Gold · Ligandendesign · Transmetallierungen · Ylide

- [1] a) J. A. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 913; b) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39; c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290; d) F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1348; e) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8810.
- [2] a) J. A. Arduengo, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *Liebigs Ann./Recl.* **1997**, 365; b) R. W. Alder, C. P. Butts, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11526; c) D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1700; d) A. S. K. Hashmi, C. Lothschütz, K. Graf, T. Häffner, A. Schuster, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 1407.
- [3] a) G. Facchin, R. Campostrini, R. A. Michelin, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 294, c21–c25; b) R. A. Michelin, G. Facchin, D. Braga, P. Sabatino, *Organometallics* **1986**, 5, 2265; c) R. A. Michelin, M. Mozzon, G. Facchin, D. Braga, P. Sabatino, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1803; d) M. Tamm, F. E. Hahn, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 175.
- [4] M. Alcarazo, T. Stork, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2596; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2542.
- [5] a) S. Nakafuji, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1157; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1141; b) M. Asay, B. Donnadieu, A. Baceiredo, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3949; c) A. Fürstner, M. Alcarazo, K. Radkowski, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8426; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8302; d) J. Kobayashi, S. Nakafuji, A. Yatabe, T. Kawashima, *Chem. Commun.* **2008**, 6233.
- [6] Carbene, die durch eine Ylid-Einheit und einen Sauerstoffsubstituenten stabilisiert werden, wurden aus $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und P-Yliden durch anschließende Alkylierung/Silylierung des resultierenden Intermediats hergestellt; siehe a) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2847; b) S. Voran, H. Blau, W. Malish, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, c33–c40; c) N. E. Kolobova, L. L. Ivanov, O. S. Zhvanko, I. N. Chechulina, A. S. Batsanov, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 238, 223.
- [7] a) J. Vignolle, X. Cattoën, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3333; b) L. M. Slaughter, *ACS Catal.* **2012**, 2, 1802.
- [8] Für die Synthese von acyclischen Diaminocarbenen und NHCs durch nucleophilen Angriff auf Isocyanidgoldkomplexe siehe z. B. a) C. Bartolomé, Z. Ramiro, D. García-Cuadrado, P. Pérez-Galán, M. Raducan, C. Bour, A. M. Echavarren, P. Espinet, *Organometallics* **2010**, 29, 951; b) A. S. K. Hashmi, C. Lothschütz, C. Böhling, F. Rominger, *Organometallics* **2011**, 30, 2411; c) A. S. K. Hashmi, C. Lothschütz, C. Böhling, T. Hengst, C. Hubbert, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 3001; d) A. S. K. Hashmi, T. Hengst, C. Lothschütz, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 1315; e) A. S. K. Hashmi, Y. Yu, F. Rominger, *Organometallics* **2012**, 31, 895; f) S. Handa, L. M. Slaughter, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2966; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2912; g) R. Manzano, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Organometallics* **2013**, 32, 2199; h) M. C. Blanco-Jaimes, C. R. N. Böhling, J. M. Serrano-Becerra, A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 8121; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7963.
- [9] Für eine frühere Synthese von **3e** siehe J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Lagunas, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3748.
- [10] CCDC 937966 (**3e**), 937968 (**4a**), 937970 (**4c**), 937969 (**4e**), 937972 (**4f**), 937967 (**4j**), 937971 (**6**), 937974 (**9**), 945351 (**11**) und 937973 (**13**) 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.
- [11] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [12] Allgemeine Übersichtsartikel zu En-1,1-diaminen: a) W. Kantlehner, *Science of Synthesis, Band 24* (Hrsg.: A. de Meijere), Thieme, Stuttgart, **2006**, S. 571; b) P. A. Keller, J. Morgan, *Science of Synthesis, Band 24* (Hrsg.: A. de Meijere), Thieme, Stuttgart, **2006**, S. 707.
- [13] Für eine Au/Rh-katalysierte Eintopf/Tandem-Durchführung siehe M. M. Hansmann, A. S. K. Hashmi, M. Lautens, *Org. Lett.* **2013**, 15, 3226.
- [14] Y. Shi, S. A. Blum, *Organometallics* **2011**, 30, 1776.
- [15] Ein NHC-Ligandentransfer von Au zu Pd wurde bereits beschrieben: S. Liu, C. Lee, C. Fu, C. Chen, Y. Liu, C. J. Elsevier, S. Peng, J. Chen, *Organometallics* **2009**, 28, 6957.
- [16] A. S. K. Hashmi, C. Lothschütz, C. Böhling, F. Rominger, *Organometallics* **2011**, 30, 2411. Siehe auch Referenz [8].