

Leistungsstarkes Fluoralkoxy-Molybdän(V)-Reagens für die selektive oxidative Arenkupplung

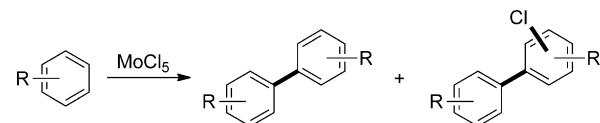
Moritz Schubert, Jana Leppin, Kathrin Wehming, Dieter Schollmeyer, Katja Heinze* und Siegfried R. Waldvogel*

Professor Rudolf Zentel zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Wir stellen ein neues Fluoralkoxy-Molybdän(V)-Reagens **1**, mit im Vergleich zu MoCl_5 oder $\text{MoCl}_5/\text{TiCl}_4$ höherer Reaktivität und Selektivität in der oxidativen Kupplung von Arenen vor. Häufige Nebenreaktionen wie Chlorierung und/oder Oligomerenbildung werden erheblich reduziert, sodass ein leistungsstarkes und nützliches Reagens für die oxidative Kupplung erhalten wird. Theoretische Untersuchungen der Wechselwirkung des Reagens mit 1,2-Dimethoxybenzol-artigen Substraten deuten auf einen Innenosphären-Elektronentransfer gefolgt von einem radikalischen Reaktionspfad für den oxidativen Kupplungsprozess hin. ESR-spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen, Röntgenkristallstrukturanalysen, computerchemische Studien sowie vergleichende Substratuntersuchungen ergeben ein hoch konsistentes Bild. Die Substitution von Chlorido- durch Hexafluorisopropoxido-Liganden scheint sowohl die Reaktivität als auch die Selektivität des Metallzentrums zu erhöhen, weshalb diese Strategie auf andere Metallzentren übertragbar sein sollte.

Die oxidative Kupplung von Arenen basiert auf einer zweifachen C-H-Aktivierung. Diese seit langem bekannte Reaktion erfährt zurzeit eine Renaissance in der organischen Syntheseschemie, da keine Abgangsgruppen erforderlich sind.^[1] Viele Metallsalze in hohen Oxidationsstufen oder starke Elektronenakzeptoren sind in der Lage, diese Reaktion effizient einzuleiten.^[2] Moderne Anwendungen fokussieren auf Oxidationsreagentien, die auf biokompatiblen Metallen, z.B. Eisen und Molybdän, oder metallfreien Systemen wie den hypervalenten Iodverbindungen basieren.^[3] Zurzeit scheinen Bis(trifluoracetoxy)iodbenzol-Derivat die

vielseitigsten Reagentien zu sein. Dennoch konnte in mehreren vergleichenden Studien die Überlegenheit von MoCl_5 gegenüber Iod(III)-Reagentien gezeigt werden.^[4] Darüber hinaus unterstreichen ausschließlich von MoCl_5 eingeleitete Dominooxidationen die einzigartige Reaktivität.^[5] MoCl_5 wurde in zahlreichen oxidativen Arylierungsreaktionen eingesetzt (Schema 1).^[6] Die Besonderheit des Reagens resultiert daraus, dass der Kupplungsprozess schneller abläuft als typische Nebenreaktionen, zum Beispiel die Protodeiodie-



Schema 1. Umsetzung des organischen Substrats zum gewünschten Produkt und zum unerwünschten Chlorierungsprodukt.

rung bei Iodarylsubstraten oder die Spaltung von Ketalen.^[7] MoCl_5 wurde erfolgreich zur Bildung von Fünf-,^[8] Sechs-,^[4,9] Sieben-^[5,10] und Achtringen eingesetzt.^[11] Die Chlorierung ist jedoch eine typische Nebenreaktion (Schema 1).^[1,12] Sie kann sogar den Hauptreaktionspfad darstellen, wenn sehr elektronenreiche Substrate verwendet werden oder die C-C-Kupplung eher langsam verläuft.^[13] Die Zugabe von Lewis-Säuren (gewöhnlich TiCl_4), denen eine Chloridfänger-Funktion zugeschrieben wird, hat sich in einigen Fällen als hilfreich erwiesen. Der positive Effekt ist jedoch nicht von genereller Natur.^[14] Daher ist die Entwicklung eines neuen Molybdän-Reagens mit verringertem Chlorierungspotential äußerst wünschenswert.

Wir berichten von der Synthese und den Eigenschaften eines Molybdän(V)-Reagens **1** (Abbildung 1, Schema 2) der nächsten Generation und klären einige grundlegende mechanistische Details auf. Die überlegene Reaktivität von **1** im

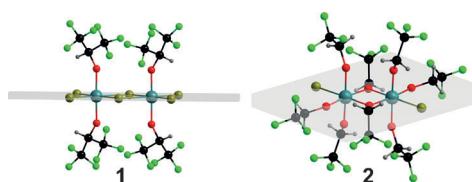
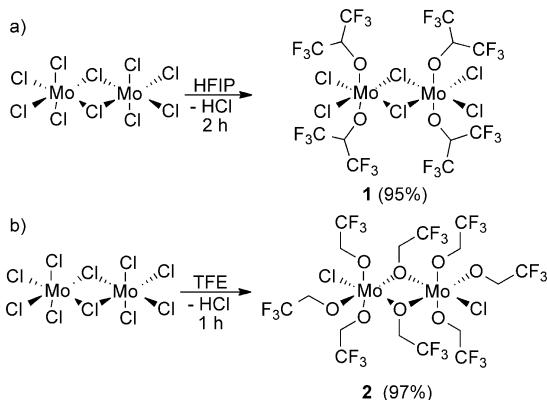


Abbildung 1. Molekülstrukturen von **1** und **2**, ermittelt durch Röntgenkristallstrukturanalysen von Einkristallen.

[*] M. Schubert, Dr. K. Wehming, Dr. D. Schollmeyer, Prof. Dr. S. R. Waldvogel
Institut für Organische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: waldvogel@uni-mainz.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-mainz.de/OC/AK-Waldvogel/>

J. Leppin, Prof. Dr. K. Heinze
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: katja.heinze@uni-mainz.de
Homepage: <http://www.ak-heinze.chemie.uni-mainz.de/>

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (experimentelle Details) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201309287> zu finden.



Schema 2. Synthese von **1** und **2** ausgehend von MoCl_5 .

Tabelle 1: Vergleich von Umsetzungen mit MoCl_5 , $\text{MoCl}_5/\text{TiCl}_4$ und **1** (neu gebildete C-C-Bindungen sind fett dargestellt).

Produkt	MoCl_5	Ausbeute [%] ^[a]	$\text{MoCl}_5/\text{TiCl}_4$	1
3	26	58		71
4	47 ^[7a]	41		60
5	67 ^[20]	44		82
6	53 ^[4a]	40		89
7	34 ^[13]	< 5 ^[b]		78

[a] Ausbeuten an isoliertem Produkt. [b] Ausbeute mit GC bestimmt (siehe die Hintergrundinformationen).

Vergleich zu MoCl_5 wird anhand von einigen herausfordernden Substratumsetzungen gezeigt (Tabelle 1).

Ein erfolgreicher Ligandenaustausch an MoCl_5 kann nur durch die Verwendung von sehr oxidationsstabilen Anionen mit ähnlichen elektronischen Eigenschaften wie dem Chlorido-Liganden erfolgen. Dies ist essenziell, um die einzigartige Reaktivität des Mo^{V} -Reagens zu erhalten. 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol (HFIP) ist als sehr stabiles Lösungsmittel bekannt und hat positive Effekte auf die oxidative Kupplung von Arenen.^[15] Hexafluorisopropoxy- sowie Trifluorethoxy-Liganden wurden wegen ihrer guten Verfügbarkeit gewählt. Daher erschien uns der Ligandenaustausch von

Chlorid durch 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanolat als geeignet. Dieser Austausch wurde durch einfaches Erhitzen der beiden Reaktionspartner erzielt (Schema 2a). Unter Freisetzung von Chlorwasserstoff wurde ein rotbrauner Kristallbrei erhalten, aus dem **1** in 95 % Ausbeute isoliert wurde.

Ein weiterer gängiger, weniger fluorierter Alkohol – 2,2,2-Trifluorethanol (TFE) – ergibt unter denselben Bedingungen selektiv **2**, das in 97 % Ausbeute isoliert wurde (Schema 2b). Da TFE elektronenreicher und kleiner als HFIP ist, werden vier von fünf Chlorido-Liganden pro Mo substituiert.

Sowohl **1** als auch **2** sind im festen Aggregatzustand zweikernige Komplexe (Abbildung 1). Ähnlich zu $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ sind die Mo^{V} -Zentren durch Chlorido-Liganden in **1** bzw. durch Alkoxido-Liganden in **2** verbrückt. Die kleinere Alkoxido-Brücke führt zwangsläufig zu einem deutlich kleineren Mo-Mo-Abstand in **2** (2.832 Å) im Vergleich zu **1** (3.805 Å) oder $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ (3.825 Å–3.886 Å).^[16]

Auflösen der diamagnetischen zweikernigen Komplexe $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$, **1** oder **2** in Dichlormethan führt in allen Fällen zur Bildung ESR-aktiver Spezies. Die X-Band-ESR-Spektren zeigen charakteristische Resonanzen bei *g*-Werten unterhalb von 2.0 mit $^{95/97}\text{Mo}$ -Satelliten ($A = 46\text{--}51\text{ G}$), die die Anwesenheit von magnetisch ungekoppeltem Mo^{V} anzeigen (Abbildung 2) ($^{95/97}\text{Mo}$: $I = 5/2$ mit 25 % natürlicher Häufigkeit;

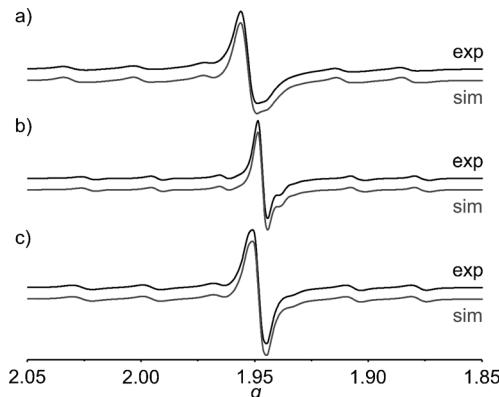


Abbildung 2. X-Band-ESR-Spektren (schwarz) und Simulationen (grau) von a) $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$, b) **1** und c) **2** in Dichlormethan bei 243 K ($\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$: $g_1 = 1.9532$, $A_1 = 50.5\text{ G}$, 62%; $g_2 = 1.9472$, $A_2 = 50.0\text{ G}$, 38%; **1**: $g_1 = 1.9466$, $A_1 = 50.0\text{ G}$, 75%; $g_2 = 1.9407$, $A_2 = 46.0\text{ G}$, 25%; **2**: $g_1 = 1.9505$, $A_1 = 51.0\text{ G}$, 25%; $g_2 = 1.9476$, $A_2 = 50.5\text{ G}$, 75%).

alle anderen Isotope (75 % natürliche Häufigkeit): $I = 0$). Daraus folgt, dass die beiden Brücken (Chlorido in $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ und **1**; Alkoxido in **2**) zumindest teilweise aufgebrochen sind und in allen Fällen freie Koordinationsstellen für Substrate vorhanden sein sollten (siehe die Hintergrundinformationen für mögliche Mo^{V} -Spezies und ESR-Spektren bei 298 K einschließlich Simulationen).^[17] In den jeweiligen Alkoholen gelöst (HFIP oder TFE), dissoziieren **1** und **2** jeweils vollständig zu einkernigen, sechsfach koordinierten Spezies durch Alkoholkoordination (**1**: $g = 1.9501$; **2**: $g_1 = 1.9480$ (80 %), $g_2 = 1.9403$ (20 %); **1,2**: $A(^{95/97}\text{Mo}) = 51.0\text{ G}$). Diese Werte ähneln den berichteten Werten für MoCl_5 gelöst in Ethanol (siehe die Hintergrundinformationen für ESR-

Spektren und Simulationen), auch wenn diese Reaktion deutlich komplexer zu sein scheint.^[17b,18]

Um die Oxidationskraft zu bestimmen, wurden die Peakpotentiale gegen Ferrocen von allen drei Verbindungen in Dichlormethan/[*n*Bu₄N][B(C₆F₅)₄] bestimmt. Mo₂Cl₁₀ und **1** zeigen die erwarteten hohen Potentiale ($E_p = 1.16$ V, 1.22 V), wohingegen **2** einen deutlich niedrigeren Wert von $E_p = 0.31$ V aufweist. Daher sollte **2** thermodynamisch deutlich schlechter geeignet sein, aromatische Substrate zu oxidierten. Diese Folgerung wird zusätzlich durch DFT-Rechnungen (B3LYP, LANL2DZ, PCM CH₂Cl₂) für MoCl₅, MoCl₃(OCH(CF₃)₂)₂ und MoCl(OCH₂CF₃)₄ in Gegenwart von 3,4-Dimethoxytoluol gestützt (Abbildung 3).

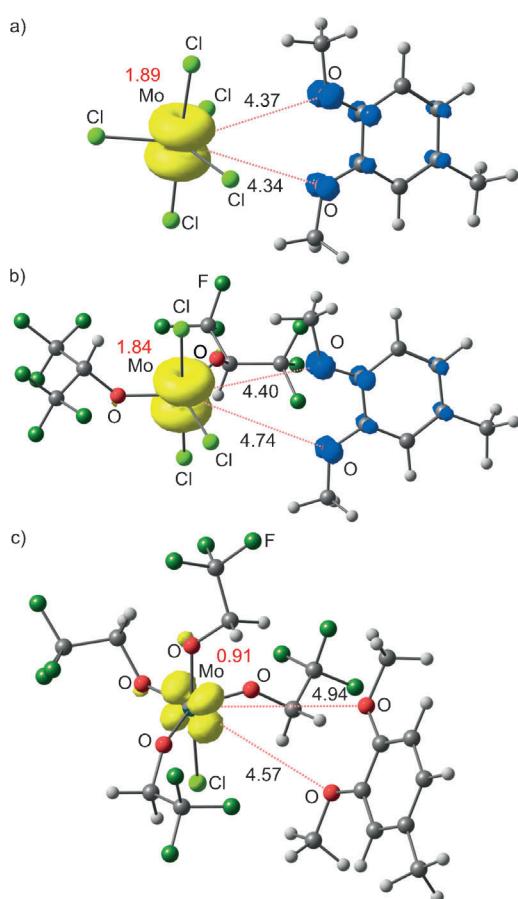


Abbildung 3. DFT-optimierte Geometrien und Spindichten von a) MoCl₅, b) MoCl₃(OCH(CF₃)₂)₂ mit äquatorialen Alkoxido-Liganden und c) MoCl(OCH₂CF₃)₄ mit äquatorialen Alkoxido-Liganden in Gegenwart von 3,4-Dimethoxytoluol (Spinmultiplizität = 2; gelb/blaue Isoflächen bei 0.02 a.u.; Mulliken-Spindichten am Mo in rot angegeben; Mo-O-Abstände in Å).

Für die ersten beiden Systeme konnte ein Elektronentransfer von 3,4-Dimethoxytoluol zu Molybdän klar gezeigt werden. Die Mulliken-Spindichten am Molybdänzentrum betragen 1.89 (MoCl₅ + 3,4-Dimethoxytoluol) und 1.84 (MoCl₃(OCH(CF₃)₂)₂ + 3,4-Dimethoxytoluol), was Indizien für die Gegenwart von d²-Mo^{IV} und negative Spindichten auf

den Substraten sind (Abbildung 3 a und b). Diese Ergebnisse deuten auf die Bildung eines organischen Radikalkations hin, das den oxidativen Reaktionspfad einschlägt. Für MoCl(OCH₂CF₃)₄ konnte kein Elektronentransfer vom 3,4-Dimethoxytoluol auf Mo beobachtet werden (Mulliken-Spindichten am Mo: 0.91). Dies deutet auf die Gegenwart von d¹-Mo^{IV} hin (Abbildung 3 c).

Zusätzlich zu den bereits diskutierten thermodynamischen Argumenten waren wir in der Lage, stationäre Strukturen von 3,4-Dimethoxytoluol κO- und κOkO'-koordiniert an MoCl₅ und MoCl₃(OCH(CF₃)₂)₂ zu berechnen. Dies führte entsprechend zu sechs- und siebenfach koordinierten Komplexen (siehe die Hintergrundinformationen). Die Koordination des Substrates an MoCl(OCH₂CF₃)₄ erwies sich gemäß DFT-Rechnungen als unmöglich. Offenbar behindern die vier Alkoxido-Liganden pro Molybdänzentrum in **2** die Substratkoordinierung, und somit kommt zu dem thermodynamisch ungünstigen Elektronentransfer auch noch eine kinetische Barriere hinzu.

Die unerwünschte Chlorierung während der oxidativen Kupplung kann signifikant durch die Verwendung von **1** minimiert werden. Die Hauptgründe dafür sind der reduzierte Chlorgehalt des neuen Reagens sowie die geringere Nucleophilie des HFIP-Liganden im Vergleich zum Chlorido-Liganden.^[15a,19] Die Verwendung von **1** führt zu einer verringerten Bildung unerwünschter oligomerer Produkte. Diese Beobachtung kann sehr wahrscheinlich durch das höhere Oxidationspotential von **1** im Vergleich zu MoCl₅ erklärt werden, welches zu einer schnelleren Reaktion des Substrates führt und damit zu Umsetzungen mit weniger Nebenprodukten. Tabelle 1 zeigt eine Auswahl von Substraten, die bezüglich Ausbeuten und Selektivitäten in oxidativen Kupplungsreaktionen mit MoCl₅ bislang problematisch waren. Reagens **1** steigert die Ausbeuten des gewünschten Produkts in allen Fällen deutlich (Tabelle 1), wohingegen Reagens **2** ungeeignet war. Die oxidative Kupplung des äußerst empfindlichen α -Arylazimtsäureesters zu **3** gelang mit **1** in 71% Ausbeute; dabei wurden lediglich 18% des unerwünschten Nebenprodukts gebildet (siehe die Hintergrundinformationen).^[21] Vergleichende Experimente mit MoCl₅ ergaben nur 26% des gewünschten Produkts **3**, jedoch 63% des chlorierten Produkts. Die Verwendung einer MoCl₅/TiCl₄-Reagensmischung führt zwar zu einer gewissen Verringerung der Ausbeute des Chlorierungsprodukts, aber die Gesamtausbeute des Phenanthren-Produkts ist signifikant kleiner. Bei der Umsetzung von 1,5-Diod-2,3-dimethoxybenzol mit **1** konnte **4** in 60% Ausbeute erhalten werden. Vorherige Untersuchungen dieser Umsetzung mit MoCl₅ resultierten in 47% Ausbeute an isoliertem Produkt. Es ist erwähnenswert, dass das MoCl₅ portionsweise zugegeben werden musste, um die Ausbeute protodeiodierter Nebenprodukte gering zu halten.^[7] Die Verwendung der MoCl₅/TiCl₄-Reagensmischung führte zu einer erheblichen Beschleunigung der Protodeiodierung. Die Reaktion von 3,4-Dimethoxytoluol mit **1** zum entsprechenden Biaryl ergab 82% von **5** (MoCl₅: 67%).^[16] Durch die Verwendung von **1** konnte in diesem Fall die Bildung chlorierter Nebenprodukte sogar vollständig unterbunden werden. Bei der Oxidation von 3,3'-Dimethoxy-*o*-terphenyl mit **1** wurde 2,7-Dimethoxytriphenyl (**6**) in

89 % Ausbeute isoliert. King und Mitarbeiter berichten über eine Ausbeute an isoliertem Produkt von 53 % unter Verwendung eines ähnlichen Protokolls mit MoCl_5 .^[4a] Die Verwendung einer $\text{MoCl}_5/\text{TiCl}_4$ -Reagensmischung brachte keinerlei Verbesserung. Die Ausbeute ist sogar niedriger (40 %), und es scheinen sich verstärkt oligomere Strukturen zu bilden. Die oxidative Kupplung von 1,3,5-Trimethylbenzol unter Verwendung von **1** ergab **7** (isoliert in 78 % Ausbeute). Kovacic und Mitarbeiter isolierten das Produkt bei Verwendung von MoCl_5 in 34 % Ausbeute. Zusätzlich beobachteten sie die Bildung verschiedener chlorierter und oligomerer Nebenprodukte, die für die geringe Ausbeute verantwortlich gemacht wurden.^[16] Der Einsatz von TiCl_4 brachte keinerlei Verbesserung. Die Bildung des gewünschten Produkts in sehr niedrigen Ausbeuten konnte lediglich mit GC-Methoden verfolgt werden, was die Vorteile der HFIP-Liganden erneut unterstreicht.

Eingegangen am 24. Oktober 2013,
veränderte Fassung am 9. Dezember 2013
Online veröffentlicht am 29. Januar 2014

Stichwörter: Arenkupplungen · C-C-Kupplungen · Cyclisierungen · Molybdän · Oxidative Kupplungen

- [1] M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10084–10115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900–9930.
- [2] G. Lessene, K. S. Feldman in *Modern Arene Chemistry* (Hrsg.: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 479–538.
- [3] a) H. Tohma, H. Morioka, S. Takizawa, M. Arisawa, Y. Kita, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 345–352; b) T. Dohi, A. Maruyama, M. Yoshimura, K. Morimoto, H. Tohma, Y. Kita, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6349–6352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6193–6196; c) T. Dohi, K. Morimoto, Y. Kiyono, A. Maruyama, H. Tohma, Y. Kita, *Chem. Commun.* **2005**, 2930–2932; d) K. Morimoto, N. Yamaoka, C. Ogawa, T. Nakae, H. Fujioka, T. Dohi, Y. Kita, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3804–3807; e) K. Morimoto, T. Nakae, N. Yamaoka, T. Dohi, Y. Kita, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 6326–6334; f) T. Dohi, M. Ito, K. Morimoto, M. Iwata, Y. Kita, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1321–1324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1301–1304; g) E. Faggi, R. M. Sebasyán, R. Pleixats, A. Vallribera, A. Shafir, A. Rodríguez-Gimeno, C. R. de Arellano, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17980–17982; h) T. Dohi, M. Ito, I. Itani, N. Yamaoka, K. Morimoto, H. Fujioka, Y. Kita, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6208–6211; i) T. Dohi, Y. Minamitsuji, A. Maruyama, S. Hirose, Y. Kita, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3559–3562 zit. Lit.
- [4] a) B. T. King, J. Kroulik, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek, L. M. Gortari, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2279–2288; b) K. Hackelöer, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 6314–6319.
- [5] K. Hackelöer, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 916–919.
- [6] S. R. Waldvogel, S. Trosien, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9109–9119.
- [7] a) S. R. Waldvogel, E. Aits, C. Holst, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2002**, 1278–1279; b) S. R. Waldvogel, A. R. Wartini, P. H. Rasmussen, J. Rebek, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3515–3518; c) S. R. Waldvogel, R. Fröhlich, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2580–2583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2472–2475; d) M. C. Schopohl, A. Faust, D. Mirk, R. Fröhlich, O. Kataeva, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2987–2999.
- [8] S. Trosien, D. Schollmeyer, S. R. Waldvogel, *Synthesis* **2013**, 1160–1164.
- [9] S. Trosien, S. R. Waldvogel, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2976–2979.
- [10] B. Kramer, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2501–2503; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2446–2449.
- [11] B. Kramer, A. Averhoff, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3103–3104; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2981–2982.
- [12] a) J. San Filippo, Jr., A. F. Sowinski, L. J. Romano, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3295–3296; b) J. San Filippo, Jr., A. F. Sowinski, L. J. Romano, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3463–3464; c) E. L. McCann III, T. M. Brown, *Inorg. Synth.* **1970**, *12*, 181–186; d) J. San Filippo, Jr., A. F. Sowinski, L. J. Romano, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1599–1600.
- [13] P. Kovacic, R. M. Lange, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4251–4254.
- [14] B. Kramer, R. Fröhlich, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3549–3554.
- [15] a) T. Dohi, N. Yamaoka, Y. Kita, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 5775–5785; b) A. Kirste, M. Nieger, I. M. Malkowsky, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2273–2277; c) A. Kirste, G. Schnakenburg, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 983–987; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 971–975; d) A. Kirste, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3126–3129; e) A. Kirste, B. Elsler, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3571–3576.
- [16] J. Beck, F. Wolf, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1997**, *53*, 895–903.
- [17] a) K. Dyrek, K. Kruczala, Z. Sojka, S. Schlick, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9196–9200; b) Z. Gao, S. Schlick, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4239–4245.
- [18] C. Limberg, R. Boese, B. Schiemenz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1633–1637.
- [19] R. Francke, D. Cericola, R. Kötz, S. R. Waldvogel, *Electrochim. Acta* **2012**, 59–86, 372–380.
- [20] S. R. Waldvogel, *Synlett* **2002**, 622–624.
- [21] Substratsynthese gemäß: A. Ianni, S. R. Waldvogel, *Synthesis* **2006**, 2103–2112.