

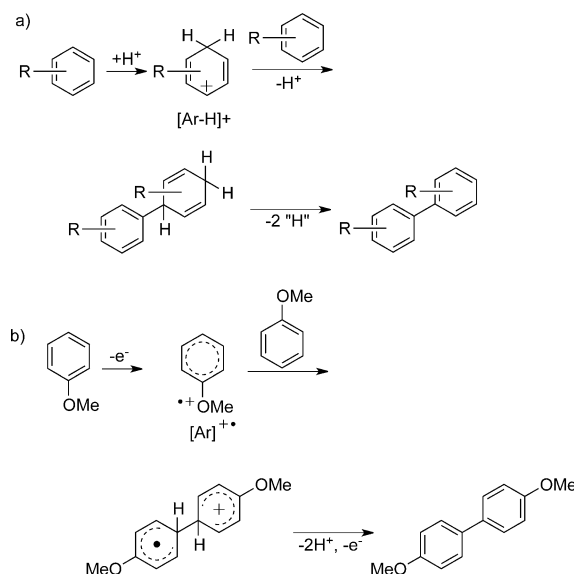
Oxidative Kupplung

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201508035
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201508035Überoxidation als Schlüsselschritt im Mechanismus der MoCl₅-vermittelten dehydrierenden ArenkupplungMoritz Schubert, Peter Franzmann, Anica Wünsche von Leupoldt, Konrad Koszinowski,*
Katja Heinze* und Siegfried R. Waldvogel*

Abstract: Molybdänpentachlorid ist ein effizientes Reagens für die dehydrierende Kupplung von Arenen. Wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung mit MoCl₅ wird eine Reihe von labilen Molekülbereichen in dieser Transformation toleriert. Der mechanistische Verlauf der Reaktion wurde bislang sehr kontrovers diskutiert, auch wenn vor kurzem Hinweise gefunden wurden, dass ein Ein-Elektronen-Transfer die Umsetzung einleitet. Hier kann aus einer kombinierten Studie in Form von systematischen Synthesversuchen, elektrochemischen Messungen, EPR-Spektroskopie, DFT-Rechnungen und Massenspektrometrie eine hochkonsistente mechanistische Vorstellung abgeleitet werden. MoCl₅ fungiert als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel in der Abwesenheit von TiCl₄ und als Zwei-Elektronen-Oxidationsmittel in Gegenwart von TiCl₄. In beiden Fällen führt es zu einem überoxidierten Intermediat, das die Zielstruktur vor Nebenreaktionen schützt. Im Zuge der wässrigen Aufarbeitung wirkt der Reagensabfall (Mo^{III/IV}-Verbindungen) als Reduktionsmittel und liefert das gewünschte organische C-C-Kupplungsprodukt.

Molybdänpentachlorid ist ein ungewöhnlich leistungsfähiges Reagens und wird oft in der oxidativen Kupplung von Arenen genutzt.^[1] Diese Reaktivität kann zum Aufbau von fünf- bis achtegliedrigen Ringen eingesetzt werden.^[2] Dies umfasst auch Carbazole^[2a] und Phenanthrene^[2b] mit einer großen Bandbreite an labilen, aber präparativ nützlichen funktionellen Gruppen, wie Iodsubstituenten und Ketalen.^[2c-j] Die Verträglichkeit mit empfindlichen Molekülbereichen wird der hohen Reaktionsgeschwindigkeit der oxidativen Kupplung durch MoCl₅ zugeschrieben.^[1b] Empirische

Studien belegen, dass die Zugabe von Lewis-Säuren wie TiCl₄ den oxidativen Kupplungsprozess durch MoCl₅ fördert.^[1b,c] Obwohl diese Reaktion bereits in den frühen 1960er Jahren von Kovacic und Lange erwähnt wurde,^[1a,3] wird der Mechanismus immer noch kontrovers diskutiert. Außer dem Mechanismus war auch die genaue Stöchiometrie der Reaktion bislang unklar. Wegen der ursprünglich berichteten geringen Ausbeuten und der vielen Nebenreaktionen geriet MoCl₅ zunächst in Vergessenheit. Dies änderte sich 1997, als Kumar und Manickam es in der oxidativen Trimerisierung von Veratrol einsetzten.^[4] Danach wurde die MoCl₅-vermittelte Kupplung intensiv untersucht. Die beiden vorgeschlagenen Reaktionsverläufe für die MoCl₅-vermittelte oxidative Umsetzung von Arylethern enthalten als zentrale Intermediate entweder Kationen des Typs Arenium, [Ar-H]⁺, oder Radikalkationen, [Ar]^{•+} (Schema 1; detaillierte Diskussion der Schwächen früherer mechanistischer Studien: Lit. [1a,5]).



Schema 1. Bisherige mechanistische Vorstellungen: a) Arenium- und b) Radikalkationmechanismus.

In Vorarbeiten erhielten wir klare Hinweise, dass die dehydrierende Kupplung von Arenen beginnend mit einem Innensphären-Ein-Elektronen-Transfer (Innensphären-SET) zunächst ein Radikalkation [Ar]^{•+} und MoCl₅⁻ bildet. Dieser Befund belegt aber keinen Radikalmechanismus, da das zunächst gebildete Intermediat ein Wasserstoffatom z.B. vom Lösungsmittel abstrahieren und anschließend den Weg des Areniummechanismus einschlagen könnte.^[5,6]

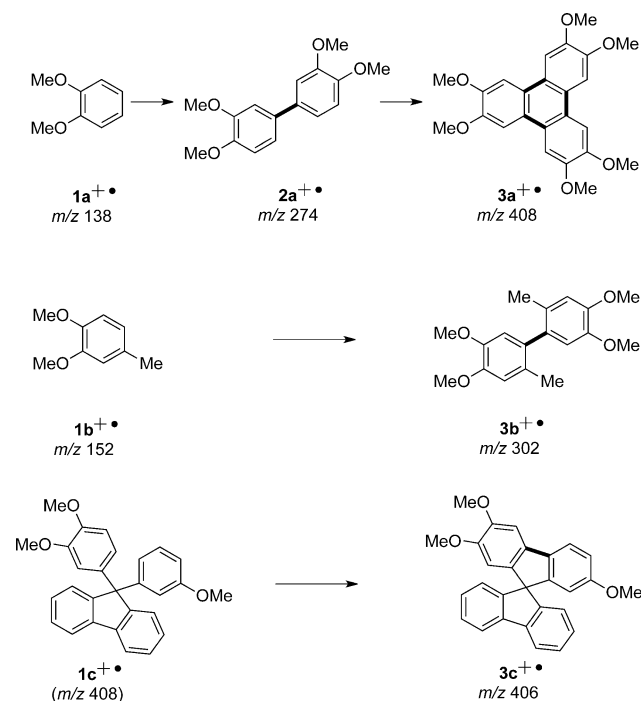
[*] M. Schubert, P. Franzmann, Prof. Dr. S. R. Waldvogel
Institut für Organische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: waldvogel@uni-mainz.de

Dr. A. Wünsche von Leupoldt, Prof. Dr. K. Heinze
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: katja.heinze@uni-mainz.de

Prof. Dr. K. Koszinowski
Institut für Organische und Biomolekulare Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: konrad.koszinowski@chemie.uni-goettingen.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (experimentelle Einzelheiten, analytische Daten und kartesische Koordinaten der DFT-optimierten Strukturen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201508035> zu finden.

Um weitere Einblicke in den Reaktionsmechanismus zu erhalten, haben wir voltammetrische Studien (Squarewave), Elektrosprayionisierungs-Massenspektrometrie (ESI-MS)- und Elektronenspinresonanz (EPR)-Experimente der Reaktionsgemische aus den Substraten **1a–c** mit MoCl_5 in Dichlormethan ausgeführt (Schema 2) und mit Dichtefunktion



Schema 2. Durch ESI-Massenspektrometrie und EPR-Spektroskopie beobachtete Reaktionszwischenstufen.

nalthorie (DFT)-Rechnungen abgerundet. Die Kombination der Ergebnisse belegt eindeutig, dass die erwarteten Produkte **3a–c** zu den entsprechenden Radikalkationen **3a⁺–c⁺** überoxidiert werden.^[7,8] Die elektrochemischen Studien zeigen in der Tat, dass die Produkte **3a–c** leichter zu den Radikalkationen **3a⁺–c⁺** oxidiert werden als die entsprechenden Ausgangsverbindungen **1a–c** (Tabelle 1). Deshalb sollte Mo^V oder

Tabelle 1: Erste Oxidationspotentiale von **1a–c**, **2a** und **3a–c**, bestimmt durch Voltammetrie (Squarewave) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/[n\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ gegen Ferrocen/Ferrocenium.

	1/1 ⁺ [V]	2/2 ⁺ [V]	3/3 ⁺ [V]
a	1.03	0.68	0.60
b	0.88	–	0.74
c	0.93	–	0.51

sogar Mo^{IV} in der Lage sein, **3a–c** zu **3a⁺–c⁺** zu oxidieren. Interessanterweise verläuft im elektrochemischen Experiment die Oxidation von **1c** zu **1c²⁺** über **1c⁺** (0.93 und 1.50 V). Dabei können im kathodischen Bereich die Reduktionen den Paaren **3c⁺/3c²⁺** und **3c/3c⁺** (1.23 bzw. 0.51 V) zugeordnet werden. Diese Befunde lassen darauf schließen, dass die C–C-Kupplung an der Elektrode unter Verlust von

zwei Elektronen und Protonen erfolgt (siehe Hintergrundinformationen (SI) 5.6).

Werden Lösungen von MoCl_5 und **1a** in CH_2Cl_2 mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht, findet man die Radikalkationen des aromatischen Substrats **1a⁺**, seines Dehydridimers **2a⁺** und des Triphenyl-Endprodukts **3a⁺** (Abbildung 1 und Schema 2 sowie Tabelle S3.1 der Hinter-

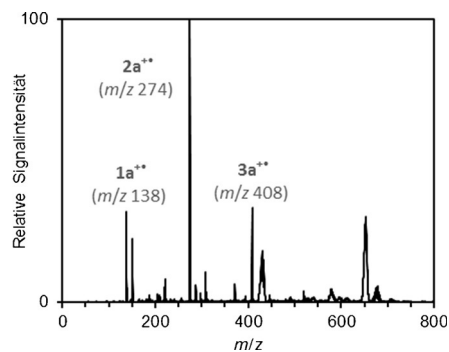


Abbildung 1. ESI-Massenspektrum (Positivionen-Modus) von MoCl_5 (21 mM) und **1a** (10 mM) in CH_2Cl_2 . Die um m/z 430 und 653 zentrierten Signale enthalten offensichtlich Mo, konnten aber nicht eindeutig zugeordnet werden.

grundinformationen). Die zeitlichen Intensitätsverläufe der letztgenannten Verbindungen weisen klar darauf hin, dass **2a⁺** in einer nachfolgenden Reaktion zu **3a⁺** umgesetzt wird (Abbildung S3.1).^[9] Um auszuschließen, dass die beobachteten Radikalkationen durch den ESI-Vorgang generiert wurden,^[10] haben wir Kontrollexperimente mit dem Endprodukt **3a** durchgeführt. Nach ESI von **3a** in CH_2Cl_2 werden im Positivionen-Modus nur sehr schwache Signale gefunden. In Gegenwart von MoCl_5 werden dagegen sehr hohe Signalintensitäten für **3a⁺**, aber auch für chlorierte Nebenprodukte beobachtet (Abbildung S3.2). Diese Befunde demonstrieren, dass die nachgewiesenen Radikalkationen **1a⁺**, **2a⁺** und **3a⁺** aus den Reaktionen mit MoCl_5 und nicht aus einer anodischen Oxidation während des ESI-Vorgangs stammen.

In weiteren ESI-Experimenten wurden Gemische von MoCl_5 mit **1b** oder **1c** untersucht. Die Radikalkationen der jeweiligen Kupplungsprodukte, **3b⁺** und **3c⁺** (Schema 2, Abbildung S3.3–S3.5 und Tabelle S3.1), wurden detektiert. Im ersten Fall kann sogar zunächst das Radikalkation des Substrats (**1b⁺**) beobachtet werden, wohingegen die intramolekulare Kupplung von **1c⁺** offensichtlich zu schnell für einen Nachweis mittels ESI-MS abläuft.^[11]

Die vermuteten Radikalkationen **3a⁺–c⁺** wurden zweifelsfrei in den Reaktionsgemischen von **3a–c** und einem Äquivalent MoCl_5 pro Aren anhand der charakteristischen Hyperfeinkopplungsmuster ihrer EPR-Signale identifiziert (siehe SI 4). Besonders aussagekräftig sind die EPR-Spektren der Ausgangsverbindungen **1a–c** und **2a** in Gegenwart eines Äquivalents MoCl_5 pro Aren. **1a** und MoCl_5 reagieren unter diesen Bedingungen zum oxidierten Biarylradikalkation **2a⁺**. Eine Weiterreaktion zu **3a⁺** ist mangels Mo^V nicht möglich (siehe SI 4.2a,b). Das Biaryl **2a** wird ohne weitere C–C-Knüpfungsreaktionen einfach zu **2a⁺** oxidiert (siehe SI 4.2c).

1b und MoCl_5 liefern das oxidierte Biaryl **3b**⁺⁺ (siehe SI 4.3). Das Fluorenderivat **1c** wird rasch zu **1c**⁺⁺ oxidiert,^[5a] vollzieht die C-C-Kupplung zu **3c** und wird weiter zum Spiroradikal-kation **3c**⁺⁺ oxidiert (siehe SI 4.4). Die Hyperfeinkopplungsmuster aller Radikalkationen wurden zusätzlich durch DFT-Rechnungen bestimmt. Die erhaltenen Daten stützen die jeweiligen Zuordnungen (siehe SI). Also wird ein weiteres Oxidationsäquivalent durch die Oxidation der Biaryle **3a-c** zu **3a**⁺⁺-**3c**⁺⁺ verbraucht.

Die analytischen und theoretischen Ergebnisse werden zusätzlich durch eine systematische Synthesestudie gestützt, in der die Kupplung des Substrates **1b** in Abwesenheit und Gegenwart von TiCl_4 durchgeführt wurde (Tabellen 2 und 3).

Tabelle 2: Stöchiometriestudie für die Umsetzung von **1b** durch MoCl_5 in Abwesenheit von TiCl_4 .

$$1 \text{ Ar-H} + 1.5 \text{ MoCl}_5 \longrightarrow 0.5 [\text{Ar-Ar}]^{++} \text{Cl}^- + 1 \text{ HCl} + 1.5 \text{ "MoCl}_4\text{"}$$

Verhältnis $\text{MoCl}_5/1\text{b}$	Ausb. 3b [%]
0.8	54
1.0	73
1.2	92
1.4	93
1.6	93

Tabelle 3: Stöchiometriestudie für die Umsetzung von **1b** mit MoCl_5 in Gegenwart von TiCl_4 .

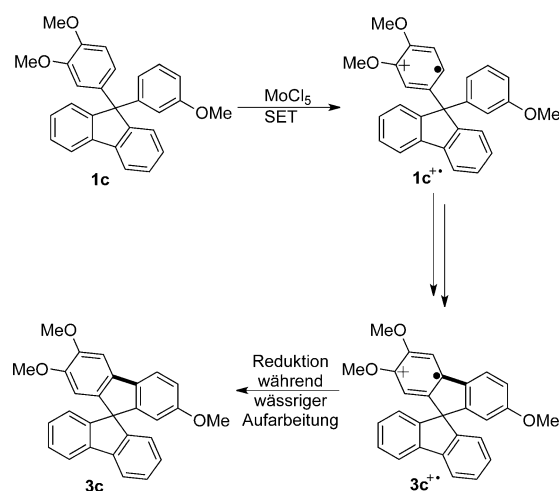
$$1 \text{ Ar-H} + 0.75 \text{ MoCl}_5 \longrightarrow 0.5 [\text{Ar-Ar}]^{++} \text{Cl}^- + 1 \text{ HCl} + 0.75 \text{ "MoCl}_3\text{"}$$

Verhältnis $\text{MoCl}_5/1\text{b}$	Verhältnis $\text{TiCl}_4/1\text{b}$	Ausb. 3b [%]
0.0	1.0	0
0.5	0.5	59
0.6	0.6	75
0.7	0.7	87
0.8	0.8	100

In vorangegangenen Synthesestudien von uns wie auch anderen Gruppen wurde MoCl_5 als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel bewertet.^[1] Wird die zusätzliche Überoxidation der Produkte **3a-c** mitberücksichtigt, lassen sich die Befunde nur schlüssig erklären, wenn man annimmt, dass MoCl_5 in Abwesenheit von TiCl_4 wirklich als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel fungiert. Wird jedoch die Umsetzung in Gegenwart von TiCl_4 durchgeführt, wirkt das Molybdänreagens als Zwei-Elektronen-Oxidationsmittel (Tabellen 2 und 3). Deshalb werden für eine komplette Umsetzung in der Praxis via überoxidierte Zwischenstufen 1.6 Äquivalente (theoretisch 1.5 Äquivalente) MoCl_5 als alleiniges Reagens benötigt. In Gegenwart von TiCl_4 reichen bereits 0.8 Äquivalente (theoretisch hier 0.75 Äquivalente) MoCl_5 . Die genannten Äquivalentangaben beziehen sich auf die eingesetzten Kupplungskomponenten (Ar-H). Diese Erkenntnis erklärt, warum in früheren Debatten genug Argumente für beide Stöchiometrievarianten gefunden wurden.

Der mögliche Einfluss der TiCl_4 -Zugabe bei der Oxidation von **3b** zu **3b**⁺⁺ durch MoCl_4 wurde mittels DFT-Rechnungen überprüft (siehe SI 6.7 und 6.8). In Abwesenheit von TiCl_4 koordiniert MoCl_4 an die 1,2-Dimethoxybenzoleinheit von **3b** in einer $\kappa\text{O},\kappa\text{O}'$ -Weise; eine Oxidation von **3b** zu **3b**⁺⁺ findet jedoch nicht statt. Wird dagegen die Lewis-Säure TiCl_4 an das koordinierte MoCl_4 -Fragment über zwei Chloridbrücken geknüpft, so erfolgen ein Ladungsübertrag von der nicht koordinierten Aryleinheit auf das Molybdänzentrum und damit die Bildung von **3b**⁺⁺ und Mo^{III} (siehe SI 6.7 und 6.8: Spindichte am Molybdän und den gemischten Metallkomplexen). Diese DFT-Rechnungen lassen darauf schließen, dass die Lewis-Säure TiCl_4 die oxidative Kraft von MoCl_4 erhöht. Somit ergibt sich auch aus den Rechnungen ein konsistentes Bild: MoCl_5 fungiert als Zwei-Elektronen-Oxidationsmittel, wenn TiCl_4 zugegen ist – fehlt das TiCl_4 , wirkt es als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel (Tabellen 2 und 3). Für ein erläuterndes Schema zur entscheidenden Rolle von TiCl_4 oder anderen Lewis-Säuren in der MoCl_5 -vermittelten oxidativen Kupplung sei auf Abbildung S2.1 verwiesen.^[1c]

Die erforderliche Reduktion der überoxidierten Produkte **3a**⁺⁺-**3c**⁺⁺ zu den isolierten Endprodukten erfolgt innerhalb der wässrigen Aufarbeitung durch die gebildeten Molybdate (höchstwahrscheinlich durch $\text{Mo}^{\text{III/IV}}$ -Spezies).^[12,13] Unter Berücksichtigung aller analytischen, theoretischen und experimentellen Ergebnisse schlagen wir einen erweiterten Mechanismus für die oxidative Kupplung von Arenen durch MoCl_5 vor (Schema 3).



Schema 3. Erweiterter Mechanismus für die oxidative und MoCl_5 -vermittelte Kupplung von **1c**. Die Zwischenstufen **1c**⁺⁺ und **3c**⁺⁺ wurden eindeutig durch EPR- und ESI-MS-Experimente nachgewiesen.^[5a]

Die Verträglichkeit mit vielen labilen Molekülbereichen an den aromatischen Kupplungskomponenten kann den gebildeten kationischen Intermediaten **3a**⁺⁺-**3c**⁺⁺ zugeschrieben werden. Diese reichern sich im Reaktionsverlauf an und verhindern wegen ihrer kationischen Natur einen weiteren Angriff von Elektrophilen, wie Protonen oder Areniumspezies. Dies erklärt auch, warum Oligomere nicht die Hauptprodukte der Umsetzung sind. Sollten 2,2-substituierte

Benzo-1,3-dioxole vorhanden sein, sind eine schnelle Ringöffnung sowie Ringschluss denkbar, was für die Isomerisierung und stereoselektive Bildung von Triphenylenketalen notwendig ist.^[14] Darüber hinaus liefert unsere mechanistische Vorstellung eine Erklärung der möglichen Chlorierung als Nebenreaktion, die bei einigen Substraten beobachtet wird, da Chlorid derartige Kationen angreifen kann. Bei der elektrochemischen Synthese von **3a** ist die Überoxidation zum Radikalkation **3a^{•+}** bekannt und begrenzt dort die präparative Anwendung, da sich die Reduktion bei der Aufarbeitung schwierig gestaltet. Dies führt aufgrund von Zersetzungsreaktionen zu geringen Ausbeuten an isoliertem Produkt.^[15] Werden jedoch Reaktionsmedien verwendet, in denen **3a** und verwandte Verbindungen unlöslich sind, erfahren die Produkte eine Potentialverschiebung, die eine Überoxidation vermeidet und eine brauchbare Synthesemethode eröffnet.^[16] Unser erweiterter Reaktionsmechanismus enthält als überoxidiertes Produkt Radikalkationen (Schema 3), die eine starke Ähnlichkeit zur „Cation-Pool“-Methode und zu Aminierungen von Arenen über Zincke-Zwischenstufen, wie sie von Yoshida und Mitarbeitern entwickelt wurden, aufweisen.^[17] In beiden Fällen ist der Schlüssel zu einer selektiven Umsetzung die kationische Zwischenstufe. Darüber hinaus sind unsere Befunde in völliger Übereinstimmung mit den Berichten von Rathore und Mitarbeitern, die 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) in der oxidativen Kupplung von Arenen einsetzen.^[8]

Durch eine Kombination der analytischen Verfahren EPR-Spektroskopie, Elektrochemie und ESI-Massenspektrometrie sowie ergänzende DFT-Rechnungen und systematische präparative Studien ist es gelungen, einen wichtigen Teil des Mechanismus der MoCl₅-vermittelten dehydrierenden Arenkupplung aufzuklären. Zusätzlich konnte der laufende Diskurs über die Stöchiometrie des Molybdänreagens geklärt werden: In elektrophilen Medien fungiert MoCl₅ klar als Zwei-Elektronen-Akzeptor, und die Oxidation führt zur überoxidierten Spezies. Deshalb werden für den dehydrierenden Bindungsaufbau mindestens 0.75 Äquivalente MoCl₅ pro Aryleinheit benötigt. Die aktuelle Studie zeichnet ein hochkonsistentes Bild, das mit früheren Beobachtungen in Einklang ist. Die selektive Bildung von entsprechend überoxidierten Produkten könnte ein idealer Ausgangspunkt sein, um Kreuzkupplungssequenzen anzuschließen. Die gebildeten überoxidierten Zwischenstufen können somit als „Cation-Pool“ verstanden werden, der vollkommen neue Syntheseoptionen eröffnet.

Danksagung

M.S., A.W.v.L., K.H. und S.R.W. danken dem Center of Innovative and Emerging Materials (CINEMA) für finanzielle Unterstützung.

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

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1156–1159
Angew. Chem. **2016**, *128*, 1168–1172

- [1] a) M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900–9930; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10084–10115; b) S. R. Waldvogel, S. Trosien, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9109–9119; c) B. Kramer, R. Fröhlich, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3549–3554; d) P. Rempala, J. Kroulík, B. T. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15002–15003; e) P. Rempala, J. Kroulík, B. T. King, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5067–5081; f) B. T. King, J. Kroulík, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek, L. M. Gortari, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2279–2288; g) M. Danz, R. Tonner, G. Hilt, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 377–379.
- [2] a) S. Trosien, P. Böttger, S. R. Waldvogel, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 402–405; b) K. Wehming, M. Schubert, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12463–12469; c) M. Schubert, S. Trosien, L. Schulz, C. Brandscheid, D. Schollmeyer, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 7091–7094; d) S. Trosien, S. R. Waldvogel, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2976–2979; e) S. R. Waldvogel, E. Aits, C. Holst, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2002**, 1278–1279; f) B. Kramer, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2446–2449; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2501–2503; g) S. R. Waldvogel, A. R. Wartini, P. H. Rasmussen, J. Rebek, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3515–3517; h) S. R. Waldvogel, R. Fröhlich, C. A. Schalley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2472–2475; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2580–2583; i) M. C. Schopohl, C. Siering, O. Kataeva, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2620–2623; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2724–2727; j) M. Bomkamp, C. Siering, K. Landrock, H. Stephan, R. Fröhlich, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3724–3732.
- [3] a) P. Kovacic, R. M. Lange, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 968–972; b) P. Kovacic, R. M. Lange, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 4251–4254.
- [4] S. Kumar, M. Manickam, *Chem. Commun.* **1997**, 1615–1616.
- [5] a) J. Leppin, M. Schubert, S. R. Waldvogel, K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4229–4232; b) M. Schubert, J. Leppin, K. Wehming, D. Schollmeyer, K. Heinze, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2494–2497; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2527–2530.
- [6] F. Marchetti, G. Pampaloni, C. Pinzino, S. Zacchini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5755–5761.
- [7] Die Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit einer präparativen Studie über Dibenzo[a,c]cycloheptane. Dennoch war wegen der untypischen Natur der verwendeten Substrate keine Vorhersage der Überoxidation als generelles Phänomen möglich. Siehe: a) K. Hackelöer, S. R. Waldvogel, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 1579–1581; b) K. Hackelöer, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 916–919; c) K. Hackelöer, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 6314–6319.
- [8] L. Zhai, R. Shukla, S. H. Wadumethrige, R. Rathore, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4748–4760.
- [9] Für **1a^{•+}** war die Signalintensität zu gering, um einen klaren Trend in der Entwicklung über die Zeit abzuleiten.
- [10] G. J. Van Berkel, *J. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 773–778.
- [11] Die ESI-MS-Detektion von **1c^{•+}** ist wegen der Überlagerung der Isotopenmuster von **1c^{•+}** und **3c^{•+}** sehr schwierig.
- [12] „Molybdenum(IV) chloride“: E. L. McCann III, T. M. Brown in *Inorganic Syntheses, Vol. XII* (Hrsg.: R. W. Parry), McGraw-Hill Book Company, New York, **1970**.
- [13] „Molybdenum(III) chloride“: A. K. Mallock in *Inorganic Syntheses, Vol. XII* (Hrsg.: R. W. Parry), McGraw-Hill Book Company, New York, **1970**.
- [14] a) N. M. Boshta, G. Schnakenburg, M. Bomkamp, S. R. Waldvogel, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3459–3466; b) R. Francke, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2357–2362.

- [15] a) K. Bechgaard, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4749–4750; b) V. Le Berre, L. Angély, N. Simonet-Guéguen, J. Simonet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 984–986; c) J.-M. Chapuzet, N. Simonet-Guéguen, I. Taillepie, J. Simonet, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7405–7408; d) J.-M. Chapuzet, J. Simonet, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 791–798.
- [16] a) M. C. Schopohl, A. Faust, D. Mirk, R. Fröhlich, O. Kataeva, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2987–2999; b) S. R. Waldvogel, D. Mirk, J. Herbrüggen, *The Electrochemical Synthesis of Triphenylene ketals*, GDCh monography, Frankfurt/Main, **2001**, S. 233–239; c) S. R. Waldvogel, D. Mirk, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4769–4772.
- [17] a) T. Morofuji, A. Shimizu, J. Yoshida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7259–7262; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7371–7374; b) T. Morofuji, A. Shimizu, J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5000–5003; c) T. Morofuji, A. Shimizu, J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4496–4499; d) T. Morofuji, A. Shimizu, J. Yoshida, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3211–3214; e) S. R. Waldvogel, S. Möhle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6398–6399; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6496–6497.

Eingegangen am 27. August 2015

Online veröffentlicht am 16. Oktober 2015