

Molekularer Sauerstoff als Redox-Katalysator in intramolekularen Cumarin-Photocycloadditionen**

Darius Paul Kranz, Axel Georg Griesbeck,* Ronald Alle, Raul Perez-Ruiz, Jörg Martin Neudörfl, Klaus Meerholz und Hans-Günther Schmalz*

Mithilfe lichtabsorbierender Photokatalysatoren wird in der Natur Sonnenlicht als Energiequelle für chemische Transformationen genutzt. Diese natürlichen Prozesse dienen als Vorbild für die Suche nach neuen photochemischen Verfahren, vor allem für Anwendungen in der Photovoltaik, der Speicherung von Sonnenenergie und der Wasserspaltung.^[1] Auch in der organischen Synthesechemie findet die Photokatalyse Anwendung,^[2] besonders für [2+2]-Cycloadditionen von Enonen,^[3] die photoredoxvermittelte Organokatalyse^[4] und die photoreduktive Erzeugung von Radikalen aus Alkylhalogeniden.^[5] Besonders erfolgreich sind metallbasierte, sichtbares Licht nutzende Photokatalysatoren wie der gut verfügbare Komplex [Ru(bpy)₃Cl₂] (bpy = 2,2'-Bipyridyl).^[6]

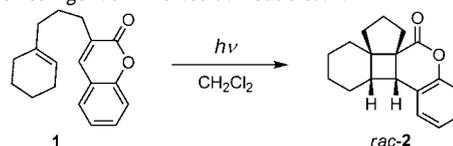
[2+2]-Cycloadditionen sind von Bedeutung, weil der Cyclobutanring als Strukturelement in vielen bioaktiven Naturstoffen auftritt und Cyclobutane zudem wertvolle Synthesewegstufen sind.^[7] Über intramolekulare [2+2]-Cycloadditionen von 4-substituierten Cumarinen berichteten Bach und Mitarbeiter, die mithilfe chiraler Template oder Lewis-Säuren sogar eine enantioselektive Reaktionsführung realisierten.^[8]

Im Zuge eines Syntheseprojektes interessierten wir uns kürzlich für die intramolekulare [2+2]-Cycloaddition von Cumarinen mit einer ungesättigten Seitenkette in 3-Position (z. B. **1**) und stellten dabei fest, dass bislang fast keine Beispiele für solche Reaktionen beschrieben wurden.^[9] Wir berichten hier nun von der Entdeckung, dass sich solche Transformationen durchaus effizient durchführen lassen, und zwar in Gegenwart von molekularem Sauerstoff als Redox-Katalysator, dessen einzigartige Rolle als Vermittler dieser (nichtoxidierenden) Photoreaktionen durch spektroskopische und elektrochemische Methoden belegt wurde.

Am Anfang unserer Studie stand der Versuch, das Cyclobutan derivat *rac-2* durch Bestrahlung einer entgasten Lösung des Cumarins **1**^[10] in Dichlormethan unter Verwen-

dung einer 150-W-HQI-Lampe (sichtbares Licht mit geringem UV-Anteil) herzustellen. Nach einer Bestrahlungszeit von 24 h konnte jedoch nur eine minimale Umsetzung von **1** zu einem neuen (isomeren) Produkt (*rac-2*) per GC-MS detektiert werden (Tabelle 1). Durch Zufall fanden wir heraus, dass die Bildung von *rac-2* signifikant schneller verlief,

Tabelle 1: Intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition des 3-substituierten Cumarinderivats **1** unter verschiedenen Bedingungen. Nachweis eines beschleunigenden Effektes von Sauerstoff.



Nr.	Bedingungen ^[a]	t [Tage]	1/ <i>rac-2</i> ^[b]
1	entgast unter Ar	1	95:5
2	unter Ar	4	59:41
3	an Luft	4	10:90
4	unter O ₂	4	5:95
5	unter O ₂ + Rose B. ^[c]	4	5:95
6	unter Ar + Rose B. ^[c]	4	55:45

[a] Eine Lösung von **1** in CH₂Cl₂ wurde mit einer 150-W-HQI-Lampe (weißes Licht) bei Raumtemperatur bestrahlt. [b] Das Verhältnis 1/*rac-2* (Umsatz) wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. [c] Die Reaktion wurde in Gegenwart von 1 Mol-% Rose Bengal (Rose B.) durchgeführt.

wenn eine nicht entgaste Lösung von **1** (im gleichen Lösungsmittel) eingesetzt wurde. Um zu überprüfen, ob Sauerstoff die Photocycloaddition begünstigt, wurde ein drittes Experiment durchgeführt, bei dem die Lösung von **1** mit Luft gespült wurde. Tatsächlich wurde nach vier Tagen eine 90-prozentige Umsetzung von **1** zu *rac-2* beobachtet, die durch Verwendung von reinem Sauerstoffgas sogar noch verbessert werden konnte. Die sehr saubere Umsetzung lieferte das Produkt *rac-2* als reines Diastereomer (NMR), dessen Struktur röntgenkristallographisch bestätigt wurde (siehe Abbildung 1). Zwei weitere Experimente (Tabelle 1, Nr. 5 und 6) zeigten, dass der Zusatz von 1 Mol-% Rose Bengal (als gängiger Singulett-Sauerstoff-Sensibilisator) den Reaktionsverlauf bestenfalls nur minimal beeinflusst, sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Sauerstoff.

In einer zweiten Serie von Experimenten wurde die Bestrahlung von **1** mit weißem Licht in Gegenwart von Sauerstoff und verschiedenen Additiven bei einer Standardbestrahlungszeit von 24 h untersucht. Die Befunde in Tabelle 2 belegen, dass die Gegenwart von Rose Bengal oder anderen gängigen Sensibilisatoren wie TPP (Tetraphenylporphyrin)

[*] Dipl.-Chem. D. P. Kranz, Prof. Dr. A. G. Griesbeck, Dr. R. Alle, Dr. J. M. Neudörfl, Prof. Dr. K. Meerholz, Prof. Dr. H.-G. Schmalz
Department für Chemie, Universität zu Köln
Greinstraße 4, 50939 Köln (Deutschland)
E-Mail: griesbeck@uni-koeln.de
schmalz@uni-koeln.de

Dr. R. Perez-Ruiz
Departamento de Química, Universidad Politécnica de Valencia
(Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Universität zu Köln und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. S. Neufeld und Dipl.-Chem. A. M. Heinsch für anregende Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201201222> zu finden.

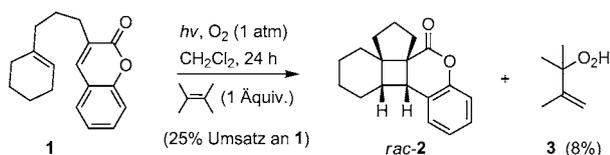
Tabelle 2: Bestrahlung von **1** unter verschiedenen Bedingungen (gemäß der Reaktionsgleichung in Tabelle 1).

Nr.	Bedingungen ^[a]	Additiv ^[b]	1 / <i>rac-2</i> ^[c]
1	O ₂	–	21:79
2	O ₂	Rose B.	20:80
3	Ar	TPP	91:9
4	Ar	TPP/Aceton	83:17
5	Ar	DCA	90:10
6	O ₂	DCA	66:34
7	Ar	p-BQ	91:9
8	O ₂	p-BQ	66:34
9	Ar	DNB	83:17
10	Ar	DABCO ^[d]	87:13
11	O ₂	DABCO ^[d]	66:34
12	O₂	BHT^[d]	14:86
13	O ₂	BHT + DABCO ^[d]	54:36

[a] Eine Lösung von **1** in CH₂Cl₂ wurde 24 h mit einer 150-W-HQI-Lampe bei Raumtemperatur bestrahlt, entweder in Gegenwart von Sauerstoff (1 atm) oder unter Argon (nach Entgasung des Lösungsmittels im Ultraschall). [b] Falls nicht anders angegeben, wurde 1 Mol-% Additiv eingesetzt. [c] Verhältnisse wurden ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt (Mittelwerte mehrerer unabhängiger Experimente). [d] Es wurden 5 Mol-% Additiv eingesetzt. DABCO = 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan.

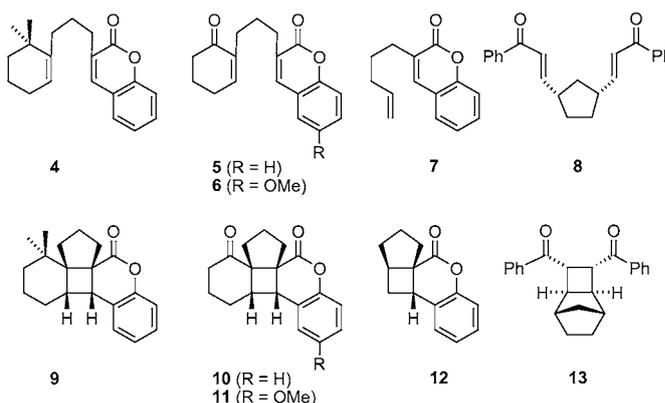
oder auch Elektronenakzeptoren wie DCA (9,10-Dicyananthracen), DNB (1,4-Dinitrobenzol) und *para*-Benzochinon (p-BQ) die Produktbildung nicht steigert. Der Zusatz von 5 Mol-% des „Antioxidans“ BHT (3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxytoluol) zur O₂-gesättigten Reaktionslösung erbrachte einen signifikant verbesserten Umsatz (fett gedruckt in Tabelle 2, Nr. 12). In Abwesenheit von Sauerstoff zeigte BHT jedoch keinen Effekt. In einem weiteren Experiment (unter Sauerstoff) wurde DABCO als ¹O₂-Quencher zugesetzt,^[11] was jedoch eine deutliche Inhibierung der Produktbildung verursachte, auch in Gegenwart von BHT (Tabelle 2, Nr. 11 und 13).

Das Auftreten von ¹O₂ im Reaktionssystem wurde auch durch ein Experiment in Gegenwart von 2,3-Dimethylbut-2-en belegt (Schema 1). In diesem Fall betrug der Umsatz von


Schema 1. Bestrahlung von **1** in Gegenwart von Sauerstoff und 2,3-Dimethylbut-2-en. Die Bildung von **3** belegt das Auftreten von ¹O₂.

1 binnen 24 h nur 25%, während signifikante Mengen des Peroxides **3** gebildet wurden, wahrscheinlich durch eine Schenck-Alder-En-Reaktion von 2,3-Dimethylbut-2-en mit ¹O₂.^[12]

Als nächstes testeten wir den Einfluss von Sauerstoff (alleine oder in Kombination mit BHT) auf den Verlauf der [2+2]-Cycloadditionen mit einem Satz weiterer Substrate (Schema 2). Außer den 3-substituierten Coumarinen **1** und **4–7** wurde auch das symmetrische Diolefin **8** untersucht (für


Schema 2. Verschiedene verwendete Substrate (obere Reihe) und die erwarteten Photocycloadditionsprodukte (untere Reihe).

Vergleichszwecke, da diese Verbindung von Yoon et al. in der [Ru(bpy)₃Cl₂]-katalysierten Photocycloaddition verwendet worden war).^[3c] Die Bestrahlungen wurden in CH₂Cl₂ unter drei verschiedenen Standardbedingungen durchgeführt: unter Argon (A), in Gegenwart von O₂ (B) und in Gegenwart von O₂ und 5 Mol-% BHT (C). Die erhaltenen Lösungen wurden durch GC-MS und NMR-Spektroskopie analysiert (Tabelle 3).

Tabelle 3: Bestrahlung verschiedener Substrate unter je drei verschiedenen Standardbedingungen.

Nr.	Substrat	Bedingungen ^[a]	t [h]	Umsatz [%] ^[b]	Produkt (isoliert)
1	1	A	24	5	<i>rac-2</i>
2	1	B	24	79	<i>rac-2</i>
3	1	C	24	86	<i>rac-2</i> (81%)
4	4	A, B, C	24	0	–
5	5	A	24	15	<i>rac-10</i>
6	5	B	24	31	<i>rac-10</i>
7	5	C	24	61	<i>rac-10</i> (90%) ^[c]
8	6	A	4	44	<i>rac-11</i> (85%) ^[c]
9	6	B	4	34	<i>rac-11</i>
10	6	C	4	36	<i>rac-11</i>
11	7	A	96	22	<i>rac-12</i>
12	7	B	96	59	<i>rac-12</i>
13	7	C	96	84	<i>rac-12</i> (69%)
14	8	A	24	21	13
15	8	B	24	32	13
16	8	C	24	37	13 (36%)

[a] Die Substrate (0.2 mmol in 1 mL CH₂Cl₂) wurden bei Raumtemperatur bestrahlt (150-W-HQI-Lampe), entweder in Gegenwart von O₂ (1 atm) oder unter Argon nach Desoxygenierung des Lösungsmittels im Ultraschall. [b] Bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie. [c] Ausbeute nach verlängerter Bestrahlung bis zum vollen Umsatz des Substrates.

Im Unterschied zu **1**, das unter den voroptimierten Bedingungen (C) das Photoaddukt *rac-2* glatt in 81% Ausbeute lieferte, reagierte das verwandte, geminal dimethylierte Substrat **4** überhaupt nicht, vermutlich aufgrund sterischer Effekte. Das Cyclohexanon **5** lieferte jedoch das Produkt *rac-10* in einer sehr sauberen Reaktion. Auch in diesem Fall

wurde die Umsetzung durch Sauerstoff (vor allem in Gegenwart von BHT) stark beschleunigt. Nach verlängerter Bestrahlung (bis zu vollständigem Umsatz) wurde *rac-10* in 90% Ausbeute als reines Diastereomer isoliert, dessen Struktur röntgenkristallographisch abgesichert wurde (Abbildung 1).^[13] Die Bestrahlung des Methoxy-substituierten

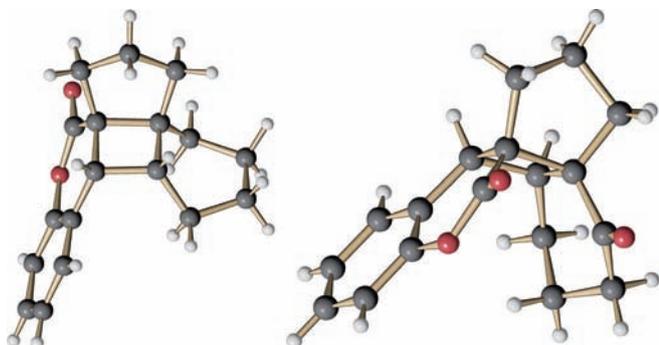


Abbildung 1. Struktur der [2+2]-Cycloaddukte *rac-2* (links) und *rac-10* (rechts) im Kristall. C grau, H weiß, O rot.

Cumarins **6** war (auch unter Argon) bereits nach 12 h vollständig und lieferte das Cycloaddukt *rac-11* in 85% Ausbeute. In diesem Fall hatte Sauerstoff (und BHT) keine nennenswerte Auswirkung auf die Reaktion, was durch Bestimmung des Umsatzes nach 4 h nachgewiesen wurde.

Im Unterschied zu **1**, **5** und **6** reagierte das Cumarin **7** mit einer einfachen Pent-4-en-1-yl-Seitenkette nur sehr langsam. Dennoch konnte das Produkt *rac-12* in guter Ausbeute erhalten werden, wenn die Bestrahlung unter den bewährten Bedingungen (C) vorgenommen wurde. Die Photocycloaddition des Substrates **8** erfolgte unter Argon langsam, aber sauber und lieferte **13** in 21% Umsatz binnen 24 h. Die Reaktionsgeschwindigkeit war in Gegenwart von O₂ wiederum deutlich höher. Die Bildung einiger Nebenprodukte wurde durch Zugabe von BHT unterdrückt. So konnte unter den Bedingungen C binnen 24 h das erwartete Produkt **13** in 36% Ausbeute erhalten werden. Ein parallel durchgeführtes Kontrollexperiment mit [Ru(bpy)₃Cl₂] (5 Mol-%) als Photokatalysator (gemäß Yoon et al.)^[3c] lieferte **13** in vergleichbarer Ausbeute (41%).

Nachdem wir den beschleunigenden Effekt von Sauerstoff auf die Photocycloadditionen für verschiedene Substrate nachgewiesen hatten, wendeten wir uns der Frage nach der mechanistischen Erklärung dieses Phänomens zu. Um einen Einblick in das Verhalten der Spezies, die aus der photochemischen Anregung der Cumarine primär hervorgeht, zu erhalten, untersuchten wir zunächst die Substrate **1** und **5** mithilfe zeitaufgelöster Transienten-Absorptions-Spektroskopie (Laser-Blitz-Photolyse).^[14] Das aus Cumarin durch Triplett-Triplett(TT)-Energietransfer mit Benzophenon gebildete Triplett zeigte eine TT-Absorption bei 400 nm und eine Lebensdauer von 0.9 μs in CH₃CN (unter N₂). Die direkte Anregung von **1** und **5** führte zu Triplets (TT-Absorption bei 380 nm) mit einer Lebensdauer von 9 bzw. 4 μs, die beide einen mono-exponentiellen Zerfall zeigten (Daten von **1** siehe Abbildung 2).

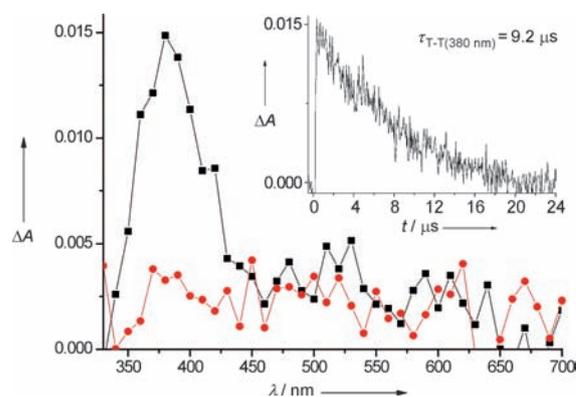


Abbildung 2. Laser-Blitz-Photolyse von **1** (10⁻³ M) bei 355 nm in CH₃CN unter N₂ (■) und an der Luft (●), aufgenommen 0.4 μs nach dem Laserpuls. Einschub: Zerfallskurve bei 380 nm unter N₂.

Die für **1** und **5** beobachteten Transienten haben also eine längere Lebensdauer als die von Cumarin selbst und bestehen zu lange, um als „reaktive“ Triplets agieren zu können. In Gegenwart von O₂ konnten jedoch 0.4 μs nach dem Laserpuls weder für **1** (Abbildung 2) noch für **5** Transienten beobachtet werden. Aus den TT-Sensibilisierungsexperimenten und Lit. [15] konnte die Triplettenergie der Cumarine **1** und **5** zu 2.6–2.7 eV abgeschätzt werden.

Das für **1** in CH₃CN mit [Bu₄N][PF₆] (TBAPF₆; TBA = Tetrabutylammonium) als Leitelektrolyt (0.1 M) bei Raumtemperatur unter Argon aufgenommene Cyclovoltammogramm zeigt eine anodische Welle bei 1.48 V (Oxidation von **1**) und eine kathodische bei -2.32 V (Reduktion von **1**), beides Anzeichen für irreversible Redox-Prozesse (Abbildung 3). Unter den gleichen Bedingungen (ohne Argon)

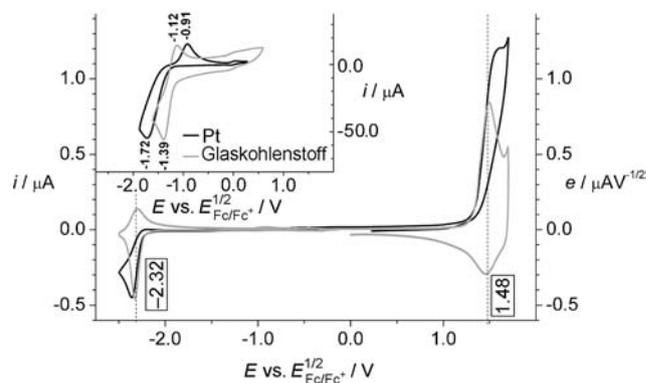


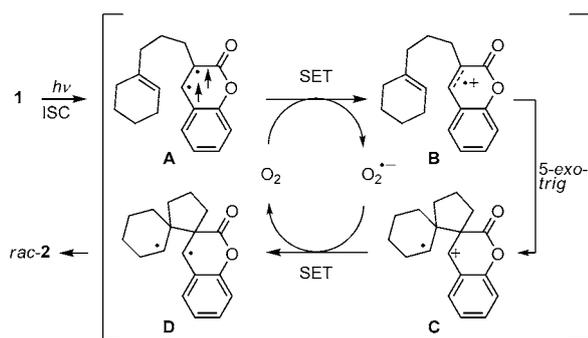
Abbildung 3. Cyclovoltammogramm (schwarz, linke Skala) und dessen Semibleitung (grau, rechte Skala) von **1** in CH₃CN mit 0.1 M TBAPF₆ unter Verwendung einer Pt-Scheibenelektrode ($r=0.25$ mm). Einschub: reines CH₃CN/TBAPF₆ im Gleichgewicht mit der Raumluft, vermessen mit einer Glaskohlenstoff-Elektrode (grau, $r=1$ mm) bzw. einer Pt-Scheibenelektrode (schwarz, $r=1.5$ mm). $T=293$ K; $\nu=0.1$ Vs⁻¹.

wurden für die Reduktion von O₂ Halbstufenpotentiale von -1.26 und -1.32 V bestimmt (in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial). Diese Werte für $E(\text{O}_2^-/\text{O}_2)$ stimmen gut mit den Ergebnissen von Vasudevan und Wendt überein.^[16]

Die Änderung der freien Energie für den photoinduzierten Elektronentransfer von dem aus **1** erzeugten angeregten Zustand auf Sauerstoff lässt sich nun gemäß der Gleichung $\Delta G^0 = E_{\text{ox}}(\mathbf{1}) - E(\text{O}_2^-/\text{O}_2) - E_{\text{T}}(\mathbf{1})$ abschätzen.^[17] Im Ergebnis sollte das Löschen des Triplett-Zustandes von Cumarin durch Sauerstoff (unter Bildung eines Superoxid-Radikalanions) leicht exergonisch oder zumindest isoenergetisch verlaufen und damit möglich sein. Ausgehend von den zugehörigen Singulett-Zuständen wäre der Elektronentransfer eindeutig exergonisch ($\Delta G^0 > -1$ eV mit $E_{\text{S}}(\mathbf{1}) = 3.8$ eV, wie aus den Unterschieden der Redoxpotentiale von **1** berechnet).

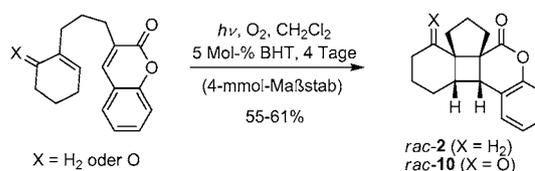
Auf Grundlage dieser Daten und Überlegungen schlagen wir einen Gesamtmechanismus für die Sauerstoff-vermittelte Cumarin-Photocycloaddition vor, in dem Sauerstoff eine Schlüsselrolle als Redoxkatalysator spielt (Schema 3). Dieser Mechanismus besteht aus den folgenden fünf Stufen:

- 1) Der Triplett-Transient **A** bildet sich aus **1** durch Lichtabsorption und Intersystem Crossing (ISC).
- 2) **A** reagiert mit Sauerstoff ($^3\text{O}_2$) unter Ein-Elektronen-Transfer (SET).
- 3) Das resultierende Radikalkation **B** cyclisiert im Sinne eines 5-*exo-trig*-Prozesses zum distalen Radikalkation **C**.
- 4) **C** wird durch das in der zweiten Stufe gebildete Superoxid-Radikalanion zum Biradikal **D** reduziert.
- 5) Durch Radikalkombination entsteht schließlich der viergliedrige Ring des Cycloadditionsproduktes *rac-2*.



Schema 3. Vorgeschlagerener Mechanismus für die Sauerstoff-vermittelte Cumarin-Photocycloaddition.

Dieser Mechanismus ist im Einklang mit allen experimentellen Fakten. Das unterschiedliche Verhalten des Methoxy-substituierten Cumarins **6**, dessen Umsetzung durch Sauerstoff nicht beschleunigt wird, könnte mit einem (in diesem Fall günstigen) intramolekularen Elektronentransfer zu erklären sein. Tatsächlich hat das Triplett von **6** (ähnlich wie bei **1** und **5**) eine Lebensdauer von 5 μs , aber das Oxidationspotential ist um 0.5 V hin zu niedrigerem Potential verschoben (siehe Hintergrundinformationen). Die Bildung von Singulett-Sauerstoff unter den Reaktionsbedingungen könnte von einer (unproduktiven) Reaktion von **A** mit $^3\text{O}_2$ (zu **1** und $^1\text{O}_2$) oder möglicherweise von der Oxidation des Superoxid-Radikalanions durch die Zwischenstufe **C** herühren.^[18] Der positive Effekt von BHT könnte eventuell mit der Unterdrückung radikalischer Nebenreaktionen erklärbar sein.



Schema 4. Sauerstoff-vermittelte Cumarin-Photocycloadditionen im präparativen Maßstab.

Fazit: Wir haben hier eine einzigartige Wirkung von Sauerstoff auf den Verlauf einer nichtoxidativen photochemischen Reaktion unter Verwendung sichtbaren Lichtes beschrieben.^[19] Der postulierte Mechanismus, in dem O_2 als Redox-Katalysator fungiert, stützt sich auf die Befunde spektroskopischer und elektrochemischer Messungen. Da Licht und Sauerstoff reichlich zur Verfügung stehen, stellt sich die Frage, ob Effekte wie die hier beschriebenen bei aeroben Photoreaktionen in der Natur eine Rolle spielen. In jedem Fall ist die entwickelte Methode zur (metallfreien) O_2 -vermittelten Photocycloaddition von 3-substituierten Cumarinen eine nützliche Methode, wie wir anhand der Synthese von *rac-2* und *rac-10* im Gramm-Maßstab unter Verwendung einer einfachen 150-W-HQI-Lampe demonstrieren konnten (Schema 4).

Eingegangen am 14. Februar 2012

Online veröffentlicht am 3. Mai 2012

Stichwörter: [2+2]-Cycloaddition · Cyclobutane · Elektronentransfer · Photochemie · Photokatalyse · Sauerstoff

- [1] Neue Übersichtsartikel: a) V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7376–7405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7238–7266; b) X. Sala, I. Romero, M. Rodriguez, L. Escriche, A. Llobet, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2882–2893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2842–2852; c) V. Balzani, A. Crediand, M. Venturi, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26–58.
- [2] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102–113; b) T. P. Yoon, M. A. Ischay, J. Du, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 527–532; c) K. Zeitler, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9969–9974; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9785–9789; frühe Beiträge: d) D. M. Hedstrand, W. H. Kruizinga, R. M. Kellogg, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1255–1258; e) H. Cano-Yelo, A. Deronzier, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 1093–1098; ausgewählte neue Arbeiten: f) M. Neumann, S. Fuldner, B. König, K. Zeitler, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 981–985; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 951–954; g) Y.-Q. Zou, J.-R. Chen, X.-P. Liu, L.-Q. Lu, R. L. Davis, K. A. Jørgensen, W.-J. Xiao, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 808–812; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 784–788.
- [3] a) M. A. Ischay, Z. Lu, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8572–8574; b) J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14604–14605; c) M. A. Ischay, M. E. Anzovino, J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12886–12887; verwandte [3+2]-Photocycloaddition: d) Z. Lu, M. Shen, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1162–1164.
- [4] a) A. McNally, C. K. Prier, D. W. C. MacMillan, *Science* **2011**, *334*, 1114–1117; b) H. Shih, M. N. Vander Wal, R. L. Grange, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13600–13603; c) D. A. Nagib, M. E. Scott, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem.*

- Soc. **2009**, *131*, 10875–10877; d) D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, *Science* **2008**, *322*, 77–80.
- [5] Siehe z. B.: a) L. Furst, J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9829–9833; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9655–9659; b) M. R. Narayanam, J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8756–8757.
- [6] a) K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159–244; b) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelli, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–27.
- [7] a) V. M. Dembitsky, *J. Nat. Med.* **2008**, *62*, 1–33; b) J. Iriondo-Alberdi, M. F. Greaney, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4801–4815; c) E. Lee-Ruff, G. Mladenova, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1449–1483.
- [8] H. Guo, E. Herdtweck, T. Bach, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7948–7951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7782–7785.
- [9] Die einzigen beiden bekannten Beispiele für intramolekulare Photocycloadditionen 3-substituierter Cumarine betreffen Substrate, in denen die ungesättigte Seitenkette über eine Ether- oder eine Amid-Funktion angebracht ist, und die Bildung heterocyclischer Produkte: a) M. S. Shepard, E. M. Carreira, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 16253–16276; b) M. Sakamoto, M. Kato, E. Oda, S. Kobaru, T. Mino, T. Fujita, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 3028–3032.
- [10] **1** wurde aus 3-Allylcumarin durch Hydroborierung/Suzuki-Kupplung hergestellt (Details siehe Hintergrundinformationen).
- [11] C. Quannes, T. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6527–6528.
- [12] a) G. O. Schenck, *Naturwissenschaften* **1948**, *35*, 28–29; b) A. G. Griesbeck, M. Cho, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 611–613.
- [13] CCDC 866494 (*rac-2*) und CCDC 866495 (*rac-10*) 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.
- [14] Das verwendete LFP-System basiert auf einem Nd:YAG-SL404G-10-Spectron-Laser-System ($\lambda_{exc} = 355$ nm, ca. 10 ns Pulsweite, ca. 15 mJ pro Puls) mit einer gepulsten Lo255-Oriel-Xenon-Lampe als Detektor-Lichtquelle. Die Beobachtungswellenlänge wurde mithilfe eines 77-200-Oriel-Monochromators gewählt und das Signal mit einem Oriel-Photomultiplier-Tube (PMT)-System verstärkt.
- [15] T. Wolff, H. Görner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 368–376.
- [16] D. Vasudevan, H. Wendt, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *392*, 69–74.
- [17] A. Weller, *Z. Phys. Chem.* **1982**, *133*, 93–98.
- [18] a) J. R. Kanofsky, *Free Radical Res. Commun.* **1991**, *12–13*, 87–92; b) J. R. Kanofsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3698–3699.
- [19] Über die Nutzung von Sauerstoff als Cooxidans in einer photokatalytischen Diels-Alder-Reaktion unter Verwendung eines Ru-Photokatalysators wurde kürzlich berichtet: a) S. Lin, M. A. Ischay, C. G. Fry, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19350–19353; frühe Arbeit zum Elektronentransfer von einem Phototransienten auf molekularen Sauerstoff: b) M. Kojima, S. Sakuragi, K. Tokumaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 3863–3868.