

Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht

Jun Xuan und Wen-Jing Xiao*

Heterocyclen · Homogene Katalyse · Photokatalyse ·
Radikale · Synthesemethoden

Organische Umsetzungen, die durch sichtbares Licht ausgelöst werden, finden seit einigen Jahren immer größere Aufmerksamkeit. Insbesondere im Hinblick auf Kosten, Sicherheit, Verfügbarkeit und Umweltfreundlichkeit ist die Entwicklung solcher photokatalytischer Reaktionen zur effizienten Herstellung von Feinchemikalien höchst wünschenswert. In diesem Kurzaufsatz werden die jüngsten Fortschritte auf diesem sich schnell entwickelnden Forschungsgebiet erörtert.

1. Einleitung

Seit den 1970er Jahren gilt die Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht als interessante Option zur Initiierung von organischen Umsetzungen.^[1] Spektakuläre Fortschritte auf diesem Gebiet wurden jedoch erst in den letzten Jahren erzielt. Licht ist eine natürliche Quelle, lässt sich einfach nutzen und bietet ein faszinierendes Anwendungspotenzial. Daher bietet sich die Photoredoxkatalyse als eine leistungsfähige Methode für die organische Synthesechemie an.^[2] Seit 2008 wurden verschiedenste elegante photokatalytische Reaktionen beschrieben und für praktische Synthesen weiterentwickelt. Darüber hinaus fanden rein organische Farbstoffe in lichtinduzierten organischen Umsetzungen erfolgreich Anwendung als Photokatalysatoren.

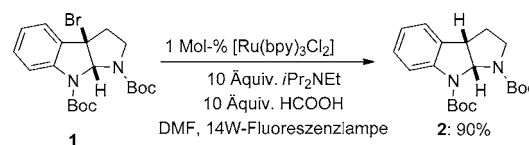
Mittlerweile sind einige umfassende Übersichtsartikel auf dem Gebiet erschienen.^[3] Daher wird sich dieser Kurzaufsatz hauptsächlich mit den neuen Verfahren aus dem letzten Jahr befassen. Die Gliederung erfolgt nach der Reaktionsart.

2. Lichtkatalysierte radikalische Additionen und Cycloadditionen

Wegbereiter auf diesem Forschungsgebiet waren Kellogg und Mitarbeiter sowie andere Gruppen, die 1978 erstmals eine reduktive Dehalogenierung durch Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht durchführten.^[4] Stephenson und Mitarbeiter haben sich kürzlich mit diesen Prozessen nochmals

beschäftigt (Schema 1).^[5a] Verglichen mit konventionellen radikalischen Methoden bietet die mit sichtbarem Licht katalysierte Dehalogenierung nicht nur ausgezeichnete Ausbeuten bei milden Bedingungen, sondern sie

läuft auch mit besserer Chemoselektivität und hervorragender Gruppentoleranz ab. Mit der präparativen Weiterverwendung der durch reduktive, photoredoxkatalysierte Spaltung der C-X-Bindung erzeugten Radikale befassten sich außerdem die Gruppen von Stephenson,^[7] Gagné,^[8] Reiser,^[9] Masson^[10] und Yu.^[11]



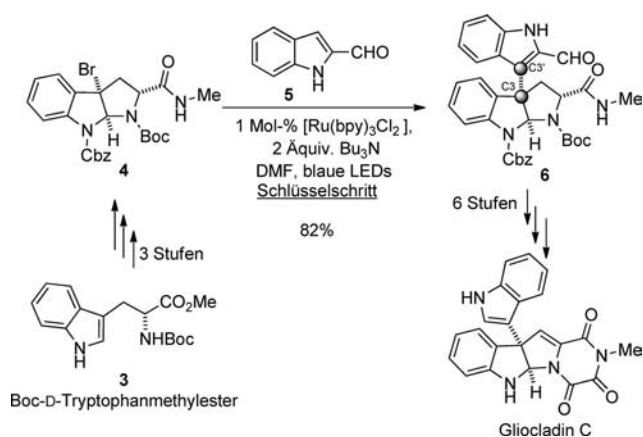
Schema 1. Eine durch sichtbares Licht vermittelte reduktive Dehalogenierung. bpy = 2,2'-Bipyridin, DMF = N,N'-Dimethylformamid.

Die Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht war auch ein wichtiger Schlüsselschritt bei der eleganten Synthese des biologisch aktiven C3'-Indolalkaloids Gliocladin C und wurde für eine C-C-Bindungsbildung genutzt (Schema 2).^[12] Für diese Reaktion wurde zunächst die C2'-Position am Indol **5** mit einer Formylgruppe blockiert und dann eine photokatalysierte Kupplung mit dem Brompyrroloindolin **4** zum gewünschten C3-C3'-Produkt durchgeführt. Die Gesamtsynthese von Gliocladin C benötigte ausgehend vom handelsüblichen Boc-D-Tryptophanmethylester **3** zehn Stufen und lief mit 30 % Ausbeute ab. Diese Synthese veranschaulicht sehr schön, dass mit der Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht nicht nur einfache organische Umsetzungen durchgeführt, sondern auch komplexe Naturstoffarchitekturen aufgebaut werden können.

Bislang war die Radikalbildung durch sichtbares Licht auf Enone und aktivierte Organohalogene als Substrate beschränkt. Inspiriert durch die Arbeiten von Hasegawa und Mitarbeitern^[13] identifizierten Fensterbank, Ollivier und

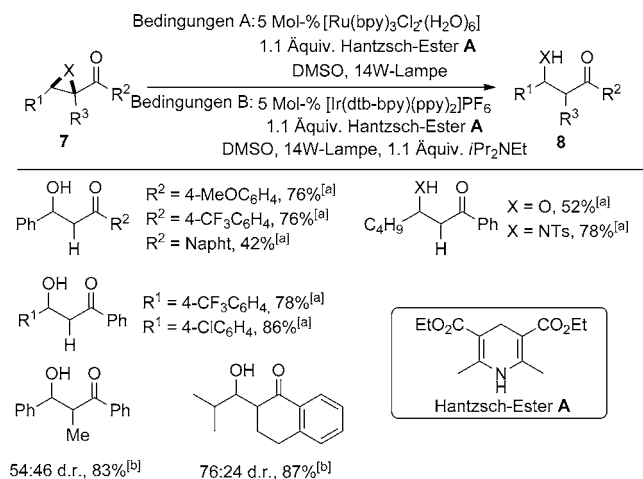
[*] J. Xuan, Prof. Dr. W.-J. Xiao

Key Laboratory of Pesticide & Chemical Biology, Ministry of Education, College of Chemistry, Central China Normal University
152 Luoyu Road, Wuhan, Hubei 430079 (China)
E-Mail: wxiao@mail.ccnu.edu.cn
Homepage: <http://chem-xiao.ccnu.edu.cn>



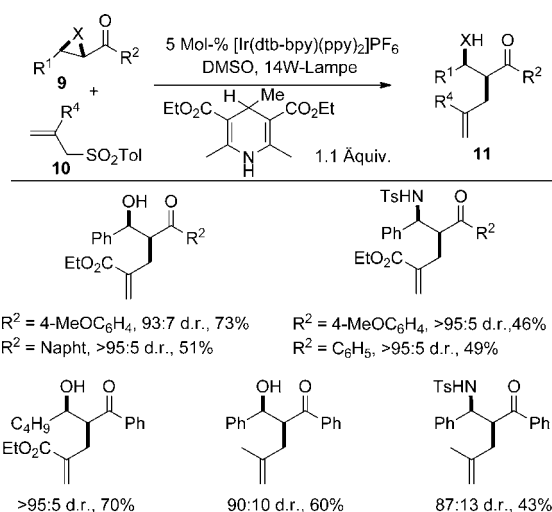
Scheme 2. Totalsynthese von (+)-Gliocladin C durch Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, Cbz = Carbobenzyl-oxyl, LED = Leuchtdiode.

Mitarbeiter auch Epoxide und Aziridine mit α -Carbonylgruppe als effektive Radikalquelle. Bei diesen Substraten bewirkt der lichtinduzierte Elektronentransfer eine Öffnung des Epoxid- bzw. Aziridinrings (Bedingungen A und B in Schema 3).^[14] Unter Bedingungen B, nämlich der Verwendung des Photosensibilisators $[\text{Ir}(\text{dtb-bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ für eine



Scheme 3. Durch sichtbares Licht vermittelte Ringöffnung von Epoxiden und Aziridinen. DMSO = Dimethylsulfoxid, dtb-bpy = 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin, ppy = 2-Phenylpyridin, Ts = 4-Toluolsulfonyl.

Einelektronenübertragung (SET), kommt es bei sterisch gehinderten β -Epoxyketonen zur Ringöffnung. Wichtiger noch ist die ausgeklügelte Verwendung von Hantzsch-Estern, die das Gleichgewicht zwischen direkter Reduktion und radikalischer Addition einstellen und somit eine C-C-Bindungsbildung zwischen den photogenerierten Radikalen mit Allylsulfonen vermitteln. Dies geschieht in einer hoch diastereoselektiven Tandemreaktion bestehend aus radikalischer Ringöffnung und Allylierung (Schema 4). Bemerkenswert ist, dass unter klassischer Titanocenchemie eine ähnliche radikalische Allylierung eher unwahrscheinlich ist. In dem Fall würde sofort eine Zweielektronenreduktion zum Ketoenolat ablaufen.^[15]

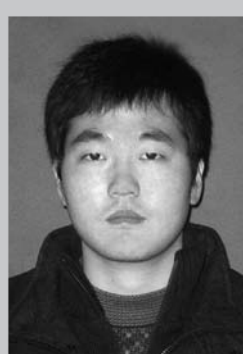


Scheme 4. Eine durch sichtbares Licht vermittelte Tandemreaktion aus Ringöffnung und Allylierung.

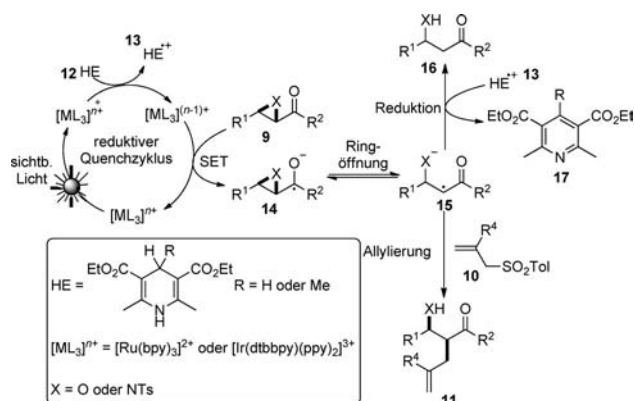
Der von den Autoren vorgeschlagene Mechanismus für diese Reaktion ist in Schema 5 dargestellt. Der photoangeregte Zustand ML_3^{n+*} wird durch den Hantzsch-Ester (HE) reduktiv zu $\text{ML}_3^{(n-1)+}$ gequench, welches wiederum als starkes Reduktionsmittel ein Elektron an das Substrat abgibt. Das entstandene Radikalanion **14** bildet unter Ringöffnung das intermediäre Radikalanion **15**. Durch einfache Reduktion von **15** durch das Hantzsch-Radikalkation **13** in einer Abfolge aus Protonentransfer und SET werden **16** sowie das Pyridin **17** gebildet. In einer konkurrierenden Reaktion kann **15** auch



Wen-jing Xiao, geboren in Hubei (China), studierte Chemie an der Central China Normal University (CCNU) (B.S. 1984, M.S. 1990 bei Prof. Wen-Fang Huang) und promovierte 2000 bei Prof. Howard Alper an der University of Ottawa. Nach einem Postdoktorat bei Prof. David MacMillan am Caltech wurde er 2003 zum Full Professor am College of Chemistry an der CCNU ernannt. Seine Forschungsinteressen gelten der Entwicklung von Synthesemethoden und der Synthese von biologisch aktiven Substanzen.



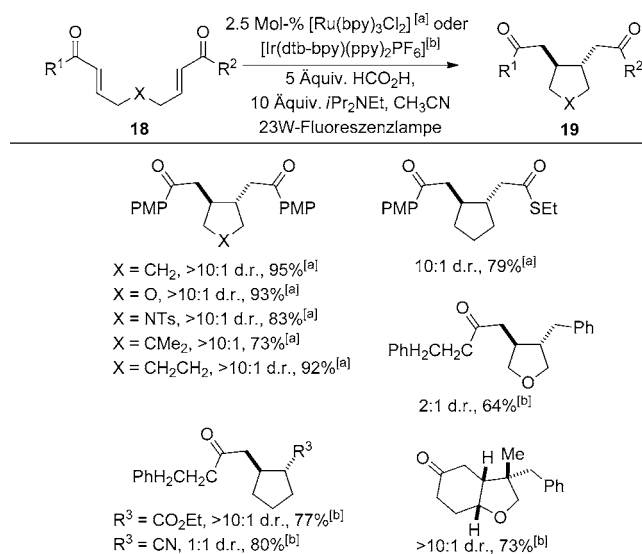
Jun Xuan, geboren in Anhui (China), studierte Chemie am Fuyang Teachers College (B.S. 2009) und ist nun Master-Student bei Prof. Wen-jing Xiao an der Central China Normal University. Sein Forschungsschwerpunkt liegt auf der Synthese funktioneller Heterocyklen durch Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht.



Schema 5. Vorgeschlagerener Mechanismus für die durch sichtbares Licht vermittelte Ringöffnung/Allylierung.

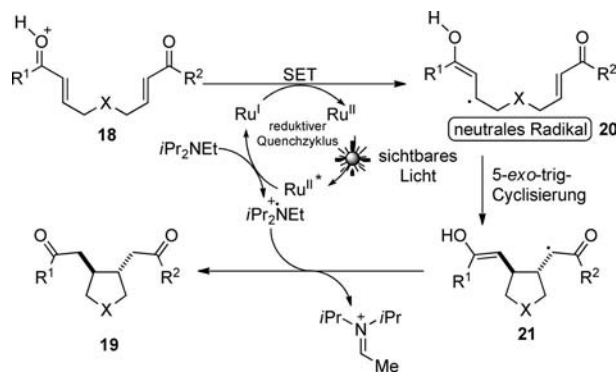
durch Addition an das Allylsulfonderivat **10** zum Allylierungsprodukt **11** abgefangen werden.

Lewis-saure Lithiumsalze dienen bei der photokatalytischen [2+2]-Cycloaddition mit sichtbarem Licht nicht nur zur Aktivierung des Enons, sondern können auch die intermediären Radikalanionen stabilisieren. Dies belegten bereits frühere Arbeiten von Yoon und Mitarbeitern.^[16a-c,17] Die gleiche Gruppe zeigte nun, dass ein Austausch der Lewis-Säuren mit Brønsted-Säuren zu einer drastischen Veränderung der Reaktivität der Enone führte. Unter diesen Bedingungen läuft eine reduktive Zweielektronenkupplung über die Zwischenstufe eines neutralen Radikals ab (Schema 6).^[18] Sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Enone sind geeignet und führen zu reduktiven Kupplungsprodukten mit befriedigenden Ausbeuten und Diastereoselektivitäten. Darüber hinaus lassen sich in den Verbindungsarm zwischen den Enoneinheiten verschiedene Heteroatome einbauen. Und selbst Styrole mit ihrer weniger stark aktivierten Olefin-einheit eignen sich als Substrat.



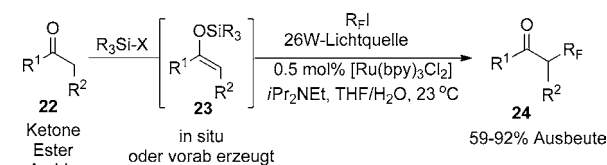
Schema 6. Photokatalytische reduktive Cyclisierung von Enonen. PMP = *para*-Methoxyphenyl.

Vermutlich startet der Reaktionsmechanismus mit dem Quenchen des photoangeregten Zustands Ru^{II*} durch iPr_2NEt zu Ru^I und einem Amin-Radikalkation (Schema 7). Dann wird durch SET von Ru^I auf das protonierte Enon **18** das neutrale Radikal **20** als Schlüsselintermediat gebildet, das anschließend durch 5-*exo*-trig-Cyclisierung zum Radikal **21** weiterreagiert. Zum Schluss führt ein Protonentransfer vom Amin-Radikalkation auf **21** zum reduktiven Cyclisierungsprodukt **19**.



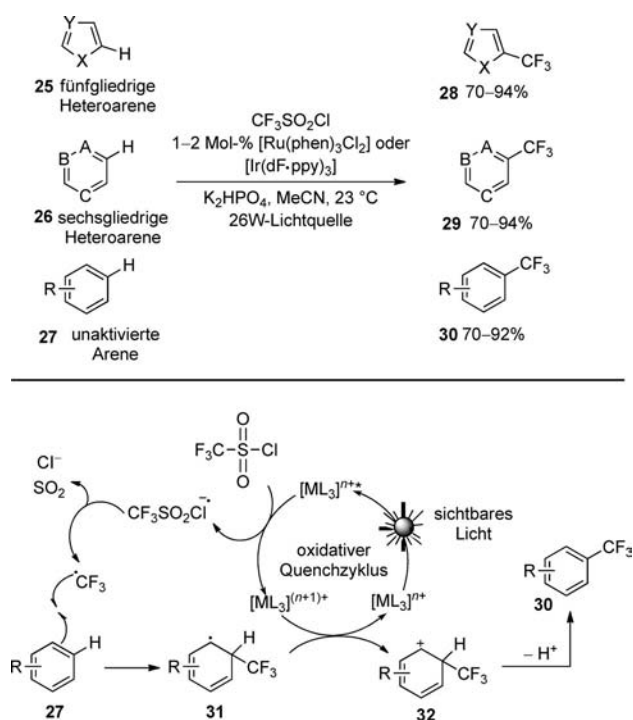
Schema 7. Plausibler Mechanismus für die photokatalytische reduktive Cyclisierung von Enonen.

MacMillan und Mitarbeiter führten eine Reihe von Studien zur photoredoxkatalysierten α -Alkylierung von Aldehyden durch.^[19a,20] In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichteten sie über eine direkte, photoredoxkatalysierte α -Trifluormethylierung von Carbonylverbindungen wie Ketonen, Estern und Amiden (Schema 8).^[21] Hierbei wurden Enolsilane, Silylketenacetale und N,O-Acetale als Enol-Äquivalent verwendet, die wie Enole mit elektrophilen Kupplungspartnern reagieren. Das iPr_2NEt diente in der Reaktionsmischung sowohl als Reduktionsmittel als auch zur Eliminierung der während der Reaktion gebildeten Iodwasserstoffsäure.



Schema 8. Photokatalytische α -Trifluormethylierung oder α -Perfluoralkylierung von Carbonylverbindungen. THF = Tetrahydrofuran.

In einer weiteren Studie beschrieben MacMillan und Mitarbeiter auch eine photokatalytische Trifluormethylierung von Arenen und Heteroarenen (Schema 9).^[22] Um die konkurrierende Aryliodierung zu minimieren, setzten sie TfCl (Tf = Trifluormethansulfonyl) anstelle des normalerweise als Quelle für das Trifluormethanradikal verwendete CF_3I ein. Diese photokatalytische Trifluormethylierung lässt sich mit einem breiten Spektrum von Arenen und Heteroarenen durchführen, und die Kupplungsprodukte werden in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten gebildet.

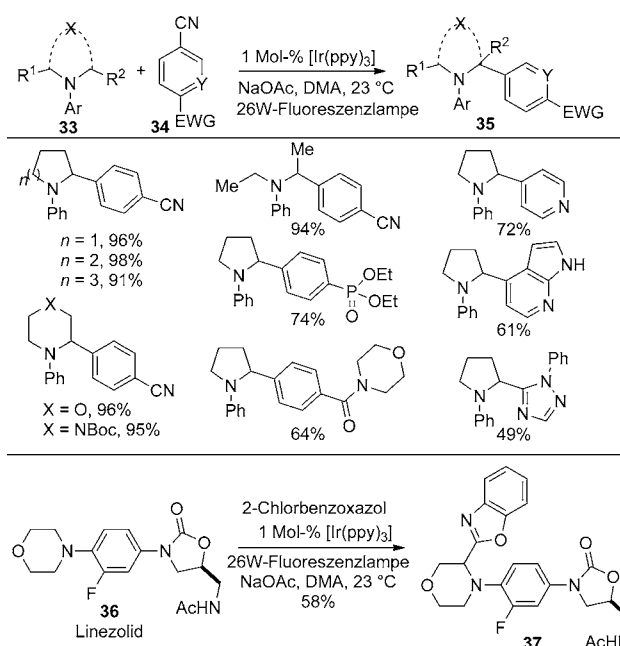


Scheme 9. Photokatalytische Trifluormethylierung von Arenen und Heteroarenen. phen = 1,10-Phenanthrolin, dF-ppy = 2-(2,4-Difluorphenyl)-pyridin.

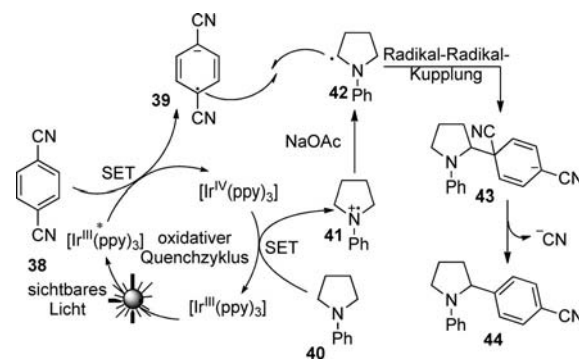
Als plausibler Mechanismus wurden mehrere oxidative Quenchzyklen vorgeschlagen (Schema 9). Zunächst werden nach Eielektronenreduktion von TfCl durch photogeneriertes ML_3^{n+} die Spezies $ML_3^{(n+1)+}$ und ein CF_3SO_2Cl -Radikalanion gebildet, das sofort zum CF_3 -Radikal zerfällt. Dieses elektronenarme Radikal addiert an die elektronenreichste Position des Arens oder Heteroarens zum Radikal **31**. Das Trifluormethyl-substituierte Aren oder Heteroarene entsteht dann durch eine Eielektronenoxidation mit anschließender Deprotonierung des entstandenen Kations.

Ebenfalls MacMillan und Mitarbeiter berichteten über eine interessante Amin-Arylierung, die sie mit dem Ansatz der „beschleunigten Serendipität“ (accelerated serendipity) identifizierten (Schema 10).^[23] Die neu entdeckte C-H-Arylierung von Aminen erwies sich bezüglich der Amin- als auch der Arylkomponente als recht universell. Sie ist breit anwendbar und wurde auch bereits sehr spezifisch für die direkte Derivatisierung einer pharmazeutischen Verbindung eingesetzt: Das Antibiotikum Linezolid wurde mit moderater Ausbeute heteroaryliert (Schema 10).

Nach dem von den Autoren vorgeschlagenen Mechanismus wird zunächst $[Ir(ppy)_3]^{3+}$ durch sichtbares Licht angeregt, und durch SET vom Aren auf $[Ir(ppy)_3]^{3+*}$ wird dann das Radikalanion **39** erzeugt (Schema 11). Die Reduktion des entstandenen $[Ir(ppy)_3]^{4+}$ durch das Amin, das ein Radikal kation **41** bildet, regeneriert den Photokatalysator. Das Radikalanion **41** wird durch NaOAc zum intermediären α -Aminoradikal **42** deprotoniert,^[24,25] und dieses reagiert mit **39** in einer radikalischen Kupplung unter Bildung einer neuen C-C-Bindung. Das hiermit entstandene Anion **43** eliminiert in einer letzten Stufe Cyanid zum α -Arylierungsprodukt.

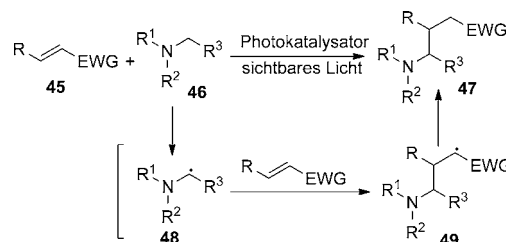


Scheme 10. Photokatalytische α -Amino-C-H-Arylierung. DMA = *N,N*-Dimethylacetamid.



Scheme 11. Vorgeschlagener Mechanismus für die photokatalytische α -Amino-C-H-Arylierung.

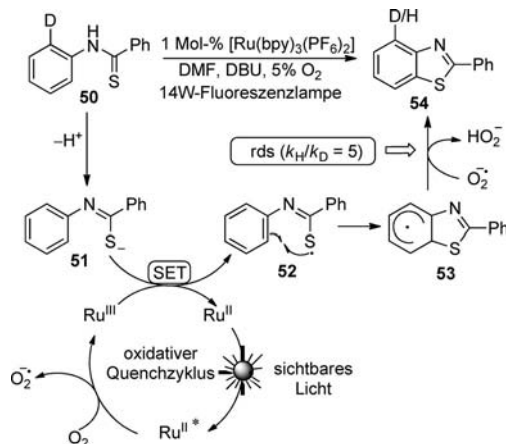
Später berichteten auch Reiser und Mitarbeiter^[26] sowie fast gleichzeitig Nishibayashi und Mitarbeiter^[27] über die Herstellung von α -Aminoradikalen und deren anschließende Addition durch Photokatalyse mit sichtbarem Licht an elektronenarme Alkene (Schema 12). Des Weiteren entwickelten Stephenson und Mitarbeiter einen vielseitigen Ansatz zum Abfangen von Iminium-Zwischenstufen, die aus α -Amino-



Scheme 12. Durch sichtbares Licht vermittelte Addition von α -Aminoalkylradikalen an elektronenarme Alkene. EWG = elektronenziehende Gruppe.

radikalen gebildet wurden, mit BrCCl_3 als stöchiometrischem Oxidationsmittel.^[28]

Kürzlich veröffentlichten Li und Mitarbeiter ein photokatalytisches Verfahren zur Herstellung von 2-substituierten Benzothiazolen aus Thioaniliden in einer Abfolge von C-H-Funktionalisierung und C-S-Bindungsbildung (Schema 13).^[29]

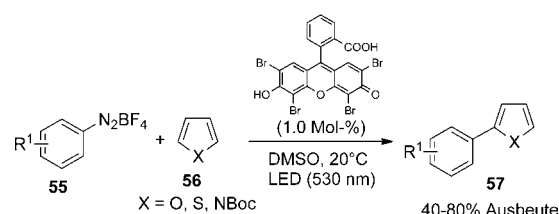


Scheme 13. Photoredoxkatalytische Synthese von 2-substituierten Benzothiazolen. DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, rds = geschwindigkeitsbestimmender Schritt.

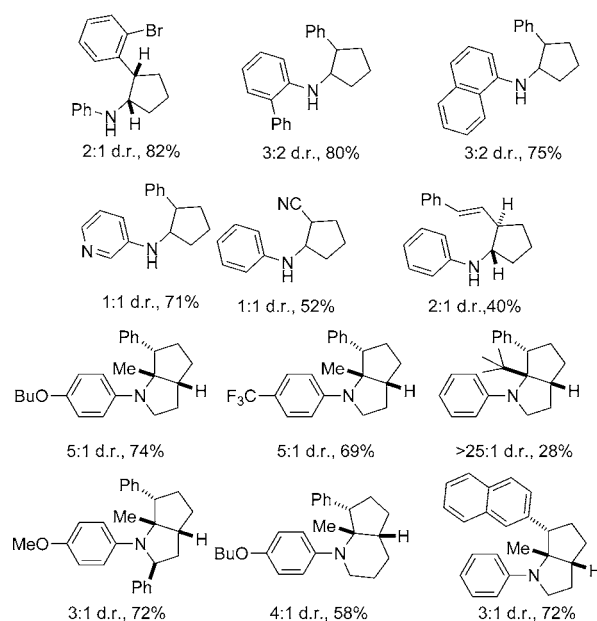
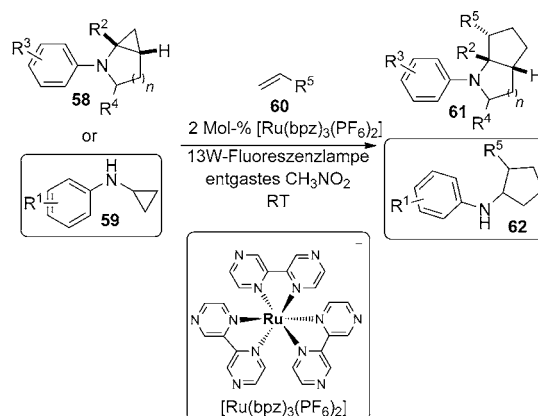
Verglichen mit konventionellen Methoden zeichnet sich dieser Prozess durch hohe Effizienz, einzigartige Selektivität, hervorragende Funktionalitätstoleranz und Umweltfreundlichkeit aus. Aufgrund von Beobachtungen in diesen und früheren Arbeiten schien der in Schema 13 gezeigte Mechanismus plausibel. Zunächst quenchet molekularer Sauerstoff den photoangeregten Katalysator $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ zum starken Oxidationsmittel $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$. Bei gleichzeitiger Deprotonierung von Thioanilid zum Anion **51** wird durch SET von **51** auf $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ das Radikal **52** erzeugt. Nach Cyclisierung von **52** und anschließender Oxidation und Deprotonierung des entstandenen Radikals **53** wird das Produkt Benzothiazol gebildet. Auch alternative Mechanismen sind möglich und können derzeit nicht ausgeschlossen werden.^[29]

Cano-Yelo und Deronzier^[30] setzten erstmals Aryldiazoniumsalze für photokatalytische organische Umsetzungen mit sichtbarem Licht ein. Mittlerweile sind diese Salze in der Photoredoxchemie als Quencher etabliert. Wegen ihrer relativ hohen Reduktionspotentiale können sie aber auch als ausgezeichnete Quelle für Arylradikale verwendet werden.^[31] König und Mitarbeiter machten sich diese Eigenschaft nun in einer direkten, mit sichtbarem Licht vermittelten, metallfreien intermolekularen C-H-Arylierung von Heteroarenen mit Aryldiazoniumsalzen zunutze (Schema 14).^[32] Im Unterschied zu der bekannten metallkatalysierten C-H-Arylierung von Heteroarenen läuft diese Reaktion bei Raumtemperatur prompt ab und benötigt weder einen Übergangsmetallkatalysator noch eine Base.

Zheng et al. entwickelten eine neuartige, mit sichtbarem Licht induzierte intermolekulare Cycloaddition von Cyclopropylaminen und Olefinen, um Aminocyclopentane herzustellen (Schema 15).^[33] Interessanterweise fungieren die Cy-



Scheme 14. Direkte photokatalytische C-H-Arylierung von Heteroarenen.

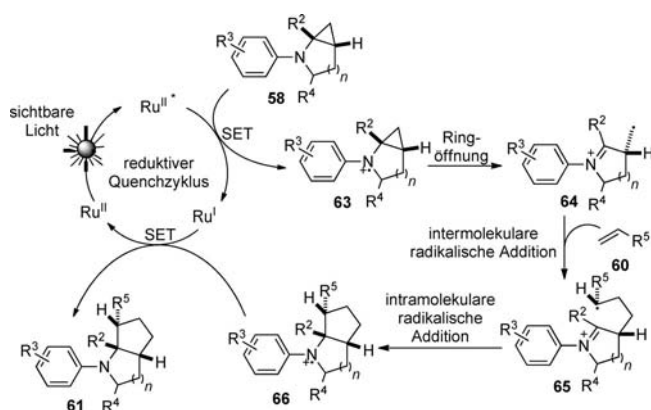


Scheme 15. Durch sichtbares Licht vermittelte intermolekulare Cycloaddition von Cyclopropylaminen mit Olefinen. bpz = 2,2'-Bipyrazin.

clopropylamine hier nicht nur als Elektronendonorsubstrat, das den Prozess starten soll, sondern auch als das eigentliche Substrat für die Cycloaddition. Die Ausbeute der Reaktion schnellte in die Höhe, wenn die Reaktionsmischung entgast wurde. Offenbar verhinderte diese Maßnahme den Abbau der Cyclopropylamine durch den anwesenden Sauerstoff. Sowohl monocyclische als auch bicyclische Cyclopropylamine können in der Cycloaddition eingesetzt werden und ergeben moderate bis gute Ausbeuten. Allerdings bleibt die Diaste-

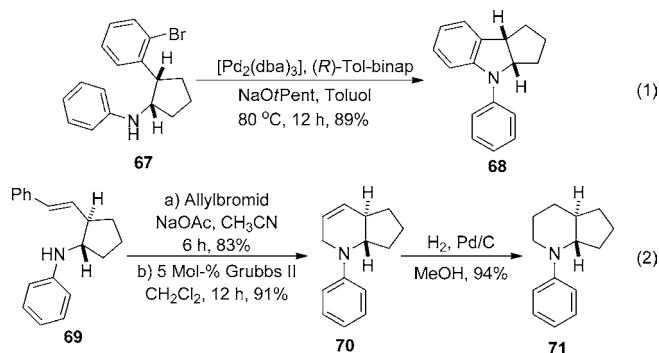
reoselektivität mäßig. Als Olefinsubstrat können Styrol, Acrylonitril, Naphthalin und auch konjugierte Diene verwendet werden.

Der Reaktionsmechanismus ist in Schema 16 dargestellt. Reduktives Quenchen von $\text{Ru}^{\text{II}*}$ zu Ru^{I} durch das Cyclopropylamin **58** leitet die Reaktion ein. Das entstandene Cyclopropylamin-Radikalkation **63** geht eine Ringöffnung zum Iminium **64** mit β -Kohlenstoffradikal ein, welches sofort an das Olefin zum Radikalkation **65** addiert. Durch intramolekulare radikalische Addition an die Iminium-Einheit von **65** bildet sich dann das Radikalkation **66**, das anschließend durch Ru^{I} unter Regeneration des Photoredoxkatalysators zum Endprodukt reduziert wird.



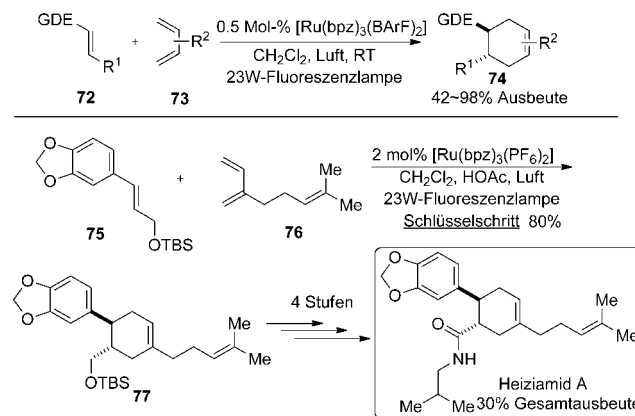
Schema 16. Vorgeschlagener Mechanismus für die durch sichtbares Licht vermittelte intermolekulare Cycloaddition von Cyclopropylaminen mit Olefinen.

Die entstandenen Aminocyclopentane wurden in weiteren Reaktionssequenzen eingesetzt, die zu N-heterocyclischen Produkten führten. Solche Folgereaktionen belegen klar den präparativen Nutzen photokatalytischer Cycloadditionen. Weitere Beispiele sind eine Palladium-katalysierte Buchwald-Hartwig-Aminierung von **67** zum kondensierten Indolin **68** und eine dreistufige Synthese des kondensierten Heterocyclus **71** ausgehend von **69** (Schema 17).



Schema 17. Die Cycloadditionsprodukte in weiteren Synthesen. binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl, dba = Dibenzylidenacetone.

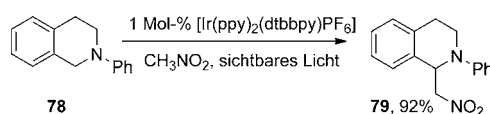
Auf der Grundlage von vorherigen photoredoxkatalytischen Cycloadditionen an elektronenreiche Olefine^[16d] entwickelten Yoon und Mitarbeiter nun eine ebenfalls durch sichtbares Licht vermittelte radikal-kationische Diels-Alder-Cycloaddition von beiderseits elektronenreichen Kuppelungspartnern (Schema 18).^[34a] Die Reaktion lief mit dem Photokatalysator $[\text{Ru}(\text{bpz})_3(\text{BARF})_2]$ effizient ab und war bezüglich Dien und Dienophil universell. Mit einer radikal-kationischen photokatalytischen Diels-Alder-Cycloaddition als Schlüsselschritt wurde der amidische Naturstoff Heiziamid A aus dem Styrolerivat **75** und dem Dien **76** hergestellt.



Schema 18. Radikal-kationische Diels-Alder-Cycloadditionen durch Photokatalyse mit sichtbarem Licht. BARF = Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

3. Funktionalisierung von Iminiumionen durch sichtbares Licht

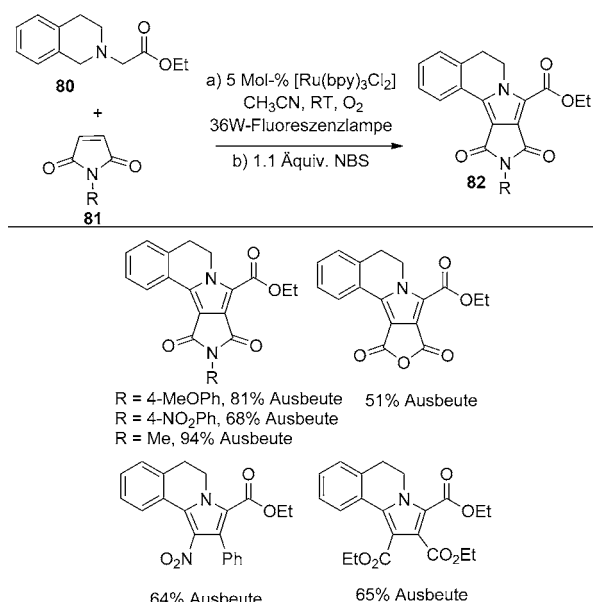
Im Jahr 2010 beschrieben Stephenson et al. eine durch sichtbares Licht vermittelte Aza-Henry-Reaktion, die über eine C-H-Funktionalisierung von Aminen abläuft (Schema 19).^[35] Bei diesem Verfahren wird unter Photoredoxbedingungen ein Iminium von geeigneten Nucleophilen^[28] wie Nitromethan abgefangen.



Schema 19. Durch sichtbares Licht vermittelte Aza-Henry-Reaktionen.

Die Gruppen von Rueping,^[36] Xiao,^[37] König,^[38] Wu^[25] und Tan^[39] bauten diese Methodik der photoredoxkatalysierten α -C-H-Oxidation von tertiären Aminen nun weiter aus und belegten dadurch neuerlich deren besondere Bedeutung als Synthesewerkzeug.

In einer Studie zum Aufbau funktionalisierter Heterocyclen durch Photoredoxkatalyse entwickelten Xiao und Mitarbeiter eine photokatalytische Kaskade zur Herstellung von Pyrrolo[2,1-*a*]isochinolin (Schema 20).^[37a] Bei diesem Prozess, der gleichermaßen effizient mit reinem Sauerstoff

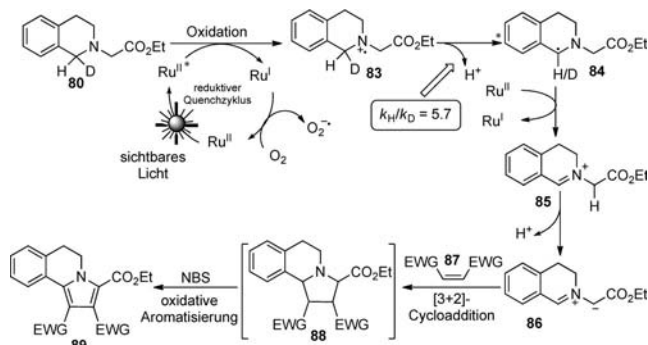


Schema 20. Photokatalytische Kaskade für den Aufbau von Pyrrolo[2,1-a]isochinolinen. NBS = *N*-Bromsuccinimid.

und Luft abläuft, werden die Maleimide **81** an eine aus dem Tetrahydroisochinolin **80** erzeugte Azomethinylid-Zwischenstufe addiert. Die Reaktion ist bezüglich dem Dipolarophil und den Dipolkomponenten recht allgemein, und die Pyrrolo[2,1-a]isochinoline werden mit moderater bis ausgezeichneter Ausbeute hergestellt.

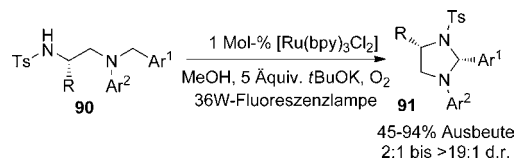
Der nach neueren mechanistischen Untersuchungen überarbeitete Reaktionsmechanismus ist in Schema 21 dargestellt. Zunächst wird durch photoinduzierten Elektronentransfer von der photoangeregten Spezies Ru^{II*} das Radikalkation **83** gebildet. Nach einer Deprotonierungs- und Oxidationssequenz wird das entstandene Iminiumion **85** zum Azomethin **86** deprotoniert. Durch dipolare Cycloaddition von **86** mit einem Dipolarophil wird **88** gebildet, das durch eine Oxidationssequenz zum Endprodukt Pyrrolo[2,1-a]isochinolin umgewandelt wird. Studien zum kinetischen Isotopeneffekt ergaben, dass die Deprotonierung des Radikalkations **83** 5.7-mal schneller erfolgt als die Dedeuterierung.

Um diese Methode der photokatalytischen Oxidation und Funktionalisierung noch zu erweitern, führten Xiao et al. eine



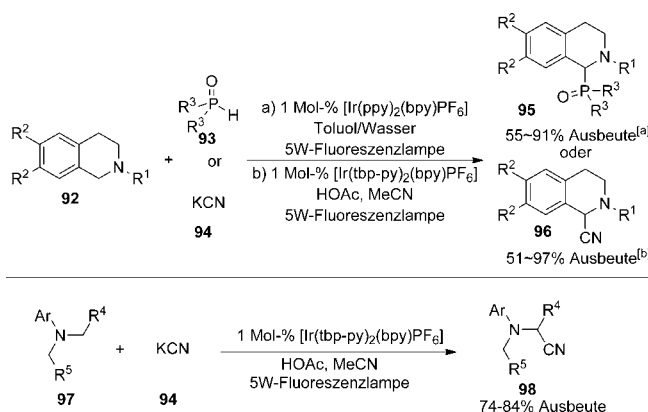
Schema 21. Plausibler Mechanismus für die photokatalytische Kaskade zum Aufbau von Pyrrolo[2,1-a]isochinolinen.

asymmetrische Synthese von Tetrahydroimidazolen in Form einer intramolekularen Cyclisierung von chiralen Diaminen durch (Schema 22).^[37b] Bemerkenswert war die ausgezeichnete Diastereoselektivität, die sich dann einstellte, wenn die Reaktionsdauer lang war und somit das *trans*-Produkt in die thermodynamisch stabilere *cis*-Form isomerisieren konnte.



Schema 22. Durch sichtbares Licht induzierte asymmetrische Synthese von Tetrahydroimidazolen.

Kürzlich beschrieben Rueping und Mitarbeiter neuartige Verfahren zur Phosphonylierung und Cyanierung (Schema 23).^[36b,d] Bei diesen Reaktionen werden verschiedene *N*-Aryltetrahydroisochinoline in ihre α -Phosphono- und α -Cyanoderivate umgewandelt. Die oxidative Cyanierung ließ sich auf cyclische benzyliche Amine und einfache acyclische tertiäre Amine anwenden.

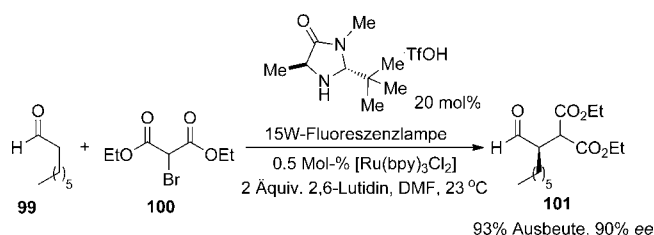


Schema 23. Photoredoxkatalytische oxidative Phosphonylierungen und Cyanierungen. tbp-py = 2-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)pyridin.

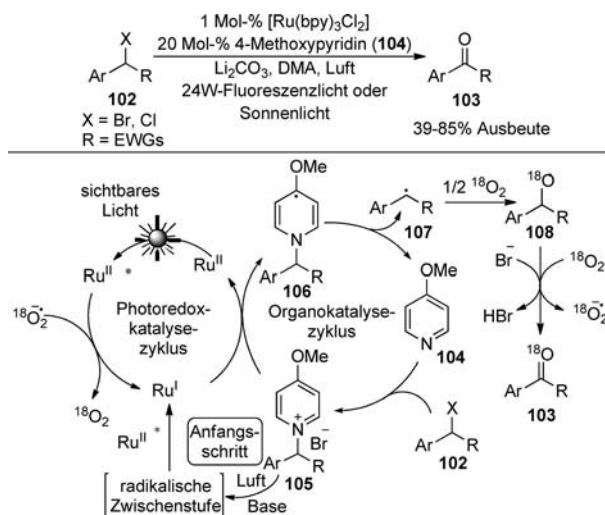
4. Kombination von Photoredoxkatalyse mit anderen Katalysesystemen

Im Jahr 2008 beschrieben MacMillan und Mitarbeiter eine Kombination einer SOMO-Aminokatalyse mit der [Ru(bpy)₃]²⁺-Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht zur direkten asymmetrischen Alkylierung von Aldehyden (Schema 24).^[19a] Aufbauend auf dieser Beobachtung wurde die gleiche Art von dualer Katalyse später auf die α -Trifluormethylierung, α -Perfluoralkylierung und α -Benzylierung von Aldehyden angewendet.^[20]

Ein weiteres beeindruckendes Beispiel für die Kombination von Photokatalyse und Organokatalyse ist ein Verfahren zur aeroben Oxidation von Benzylhalogeniden, das von Jiao und Mitarbeitern entwickelt wurde (Schema 25).^[40] Die Reaktion entspricht nicht nur einer Kombination von Photo-



Scheme 24. Asymmetrische α -Alkylierung von Aldehyden durch eine Kombination aus Photoredoxkatalyse und Organokatalyse.

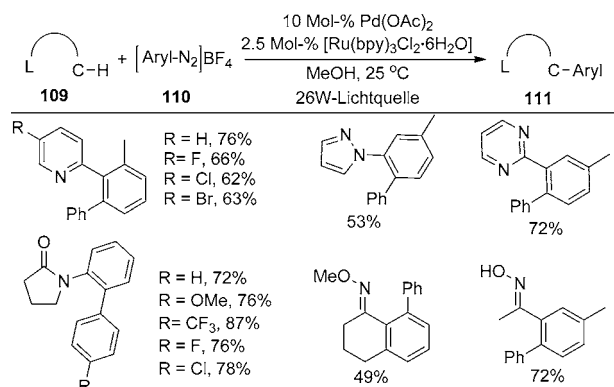


Scheme 25. Aerobe Oxidation von Benzylhalogeniden durch eine Kombination von Photokatalyse und Organokatalyse.

katalyse und Organokatalyse, sondern verläuft auch über ein neuartiges intermediäres Pyridinradikal. Durch dieses Verfahren können verschiedenste α -Arylchloride und α -Arylbromide zu den entsprechenden α -Arylverbindungen mit moderater bis ausgezeichneter Ausbeute oxidiert werden. Einfaches Sonnenlicht reicht sogar als Lichtquelle aus. Laut ^{18}O -Markierungsexperimenten stammt das Sauerstoffatom der neu gebildeten Carbonylgruppe aus dem molekularen Sauerstoff.

Jiao und Mitarbeiter nahmen an, dass im Reaktionsmechanismus das Pyridiniumsalz **105** auftritt, das im Organokatalysezyklus durch die Reaktion von 4-Methoxypyridin (**104**) und Halogenid **102** gebildet wird (Schema 25). Der erste Schritt in der dualen Katalyse ist jedoch vermutlich die Reaktion von **105**, O_2 und Base mit dem photoangeregten $\text{Ru}^{\text{II}*}$ zu Ru^{I} . Danach kommt es zum SET von Ru^{I} auf das Pyridiniumsalz **105**. Das somit entstandene Dihydropyridylradikal **106** reagiert durch Homolyse der C-N-Bindung zum Benzylradikal **107** weiter. Somit wird **104** regeneriert und der Organokatalysezyklus abgeschlossen. Das Carbonyl-Endprodukt wird dann durch aerobe Oxidation des Benzylradikals mit O_2 gebildet. Bemerkenswert ist, dass das im Photoredoxkatalysezyklus erzeugte $\text{O}_2^{\cdot-}$ -Radikal der letzte Reduktant ist, der $\text{Ru}^{\text{II}*}$ zu Ru^{I} reduziert.

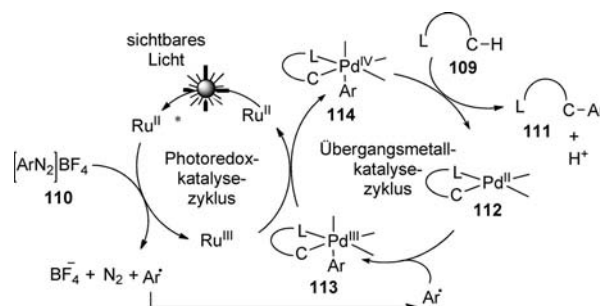
Sanford und Mitarbeiter kombinierten kürzlich eine zu Heterocyclen führende Photoredoxkatalyse mit einer Übergangsmetallkatalyse und erreichten auf diesem Weg eine C-



Scheme 26. C-H-Arylierung bei Raumtemperatur durch eine Kombination von Photokatalyse und Übergangsmetallkatalyse.

H-Arylierung bei Raumtemperatur (Schema 26).^[41] Diese duale Katalyse ist bezüglich Aren und Aryldiazoniumsalz recht universell. Darüber hinaus konnten außer Pyridin auch Amide, Pyrazole, Pyrimidine und Oxime effektiv eingesetzt werden. Verglichen mit den derzeit üblichen C-H-Arylierungen zeichnet sich diese Umsetzung durch milde Reaktionsbedingungen, gängige Lösungsmittel und einfache Nebenprodukte aus (N_2 und HBF_4).

Der plausible Mechanismus beginnt mit SET von $\text{Ru}^{\text{II}*}$ auf das Aryldiazoniumsalz. Das hierdurch neben Ru^{III} entstehende Arylradikal reagiert weiter mit dem Palladacyclus **112** zur Pd^{III} -Zwischenstufe **113** (Schema 27). Anschließend wird durch Einelektronenoxidation von **113** durch Ru^{III} die Pd^{IV} -Zwischenstufe **114** gebildet sowie der Photoredoxkatalysator regeneriert. Reduktive Eliminierung von **114** führt dann zum Arylierungsprodukt und, als Abschluss des Palladium-Katalysezyklus, zur regenerierten Pd^{II} -Verbindung.

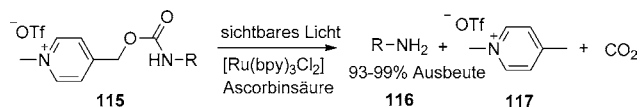


Scheme 27. Möglicher Mechanismus für die C-H-Arylierung bei Raumtemperatur durch eine Kombination von Photokatalyse und Übergangsmetallkatalyse.

5. Sonstige Reaktionen

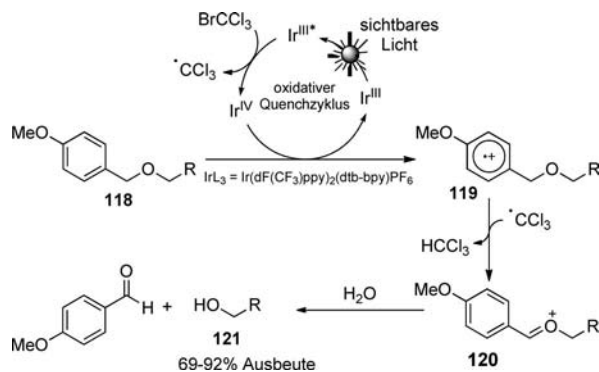
Ein weiterer Aspekt von mit sichtbarem Licht induzierten organischen Umsetzungen ist die photolytische Abspaltung von Schutzgruppen (PRPG).^[42] In einer Erweiterung früherer Arbeiten zur photokatalytischen reduktiven Spaltung von Decansäure- und Picoliniumestern^[31c] beschrieben jetzt Boncella et al., wie durch photoinduzierten Elektronen-

transfer auf *N*-Methylpicolinium(NMP)-Carbamate zunächst reduktiv die C-O-Bindung gespalten wird, was dann unter spontaner CO-Freisetzung zur Bildung von freien Aminen führt (Schema 28).^[43] Die Ascorbinsäure in diesem Prozess dient sowohl als Elektronendonator zur Reduktion von Ru^{II}* zu Ru^I als auch als Wasserstoffdonor, um das NMP-Methylenradikal abzufangen.



Schema 28. Photofreisetzung von NMP-Carbamaten.

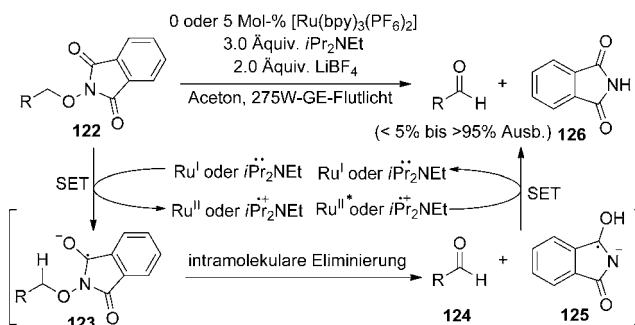
Stephenson und Mitarbeiter entwickelten 2011 eine selektive Schutzgruppenentfernung des *para*-Methoxybenzyl-(PMB)-Ethers, die als eine mit sichtbarem Licht vermittelte Oxidation von elektronenreichen Arenen ablief (Schema 29).^[44] Die Methode toleriert verschiedenste funktionellen Gruppen, benötigt nur sehr milde Bedingungen und bildet als einziges stöchiometrisches Nebenprodukt CHCl₃.



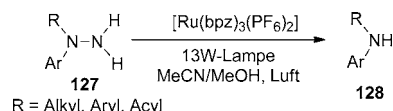
Schema 29. Durch sichtbares Licht vermittelte oxidative Spaltung von PMB-Ethern.

Phthalimide gelten als wohlbekannte Substrate in einer Reihe von UV-induzierten Photoreaktionen.^[45] Für einen photoinduzierten Elektronentransfer (PET) mit sichtbarem Licht wurde jedoch bislang nur *N*-Acyloxypthalimid verwendet.^[46] Sammis et al. entwickelten nun eine milde Redox-Fragmentierung von *N*-Alkoxypthalimiden, die zu einer Vielzahl von Carbonylverbindungen in guten Ausbeuten führte (Schema 30).^[47] Mechanistische Studien ergaben, dass bei dieser einzigartigen Umsetzung zuerst ein durch sichtbares Licht induzierter Eielektronentransfer entweder vom Rutheniumkatalysator oder direkt von *i*Pr₂NEt auf die Carbonylgruppe des Phthalimids erfolgt. Danach wird durch intramolekulare Eliminierung das Carbonylprodukt gebildet.

Ein weiteres beeindruckendes Beispiel für eine licht-induzierte Spaltung von Heteroatom-Heteroatom-Bindungen beschrieben Zheng und Mitarbeiter (Schema 31).^[48] Sie realisierten eine N-C-Bindungsspaltung von aromatischen Hydrazinen und Hydraziden.

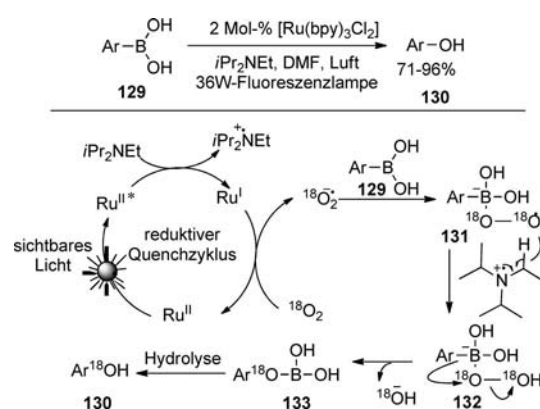


Schema 30. PET-induzierte Redoxfragmentierung von *N*-Alkoxypthalimiden.



Schema 31. Photoinduzierte Spaltung von C-N-Bindungen in aromatischen Hydrazinen und Hydraziden.

Aus den Mechanismen von früheren Arbeiten schlossen Xiao^[37] sowie Jørgensen und Mitarbeiter,^[49] dass das unter Photoredoxbedingungen aus molekularem Sauerstoff erzeugte Superoxid-Radikalanion eine gewisse Lewis-Basizität aufweist. Daher sollte es mit geeigneten sauren Verbindungen wie Arylboronsäuren zu Arylalkoholen reagieren (Schema 32). Tatsächlich ließen sich Arylboronsäuren mit sicht-



Schema 32. Durch sichtbares Licht induzierte aerobe oxidative Hydroxylierung von Arylboronsäuren.

barem Licht durch aerobe oxidative Hydroxylierung in DMF mit [Ru(bpy)₃Cl₂] in Kombination mit dem Elektronendonator *i*Pr₂NEt sehr gut oxidieren. Sowohl elektronenarme als auch elektronenreiche Arylboronsäuren wurden effektiv in das entsprechende Phenol in guter bis ausgezeichneter Ausbeute umgewandelt. Auch Phenboronsäureester erwiesen sich als geeignete Substrate.

Anhand von ¹⁸O-Markierungsexperimenten und theoretischen Studien wurde ein möglicher Mechanismus vorgeschlagen. Wie in Schema 32 gezeigt, reagiert zunächst ein durch einen reduktiven Quenchzyklus erzeugtes Superoxid-Radikalanion mit Boronsäure zur Zwischenstufe **131**. Ab-

straktion eines Protons aus dem Amin-Radikalkation durch das Radikalanion **131** führt zum Borperoxokomplex **132**, der zum Boratmonoester **133** umlagert. Durch Hydrolyse von **133** wird das Endprodukt Phenol gebildet. Rechnungen zufolge verläuft die Übertragung der Arylgruppe von **132** auf das Persauerstoffatom in einem konzertierten Schritt.

6. Schlussfolgerungen

Wie hier anschaulich dargelegt wurde, hat sich die Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht in sehr kurzer Zeit zu einer leistungsfähigen und effizienten Methode für die organische Synthesechemie entwickelt. Nach den neuen Erkenntnissen bietet diese Reaktion nicht nur eine vielseitige Möglichkeit, einfache organische Umsetzungen durchzuführen, sondern sie lässt sich auch in komplexe Reaktionssequenzen einbauen und wurde schon mehrfach für die Synthese bioaktiver Naturstoffe genutzt. Die weitere Erforschung der Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht wird sicher noch mehr faszinierende und nützliche chemische Umsetzungen zu Tage fördern. Die künftige Forschung auf diesem Gebiet sollte sich zum einen um ein besseres Verständnis der Mechanismen bemühen und zum anderen robustere und effizientere Photoredoxkatalysatoren entwickeln.

Wir danken der National Science Foundation of China (21072069 und 21002036) und dem National Basic Research Program of China (2011CB808603) für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

Eingegangen am 10. Januar 2012,
veränderte Fassung am 2. März 2012
Online veröffentlicht am 18. Juni 2012

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Otterberg

- [1] Frühe Beispiele für Photoredoxkatalysen mit sichtbarem Licht in der organischen Synthese: a) C. Pac, M. Ihama, M. Yasuda, Y. Miyauchi, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6495–6497; b) O. Ishitani, C. Pac, H. Sakurai, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2941–2942; c) C. Pac, Y. Miyauchi, O. Ishitani, M. Ihama, M. Yasuda, H. Sakurai, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 26–34; d) D. Mandler, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5352–5353; e) O. Ishitani, S. Yanagida, S. Takamuku, C. Pac, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2790–2793; f) J. M. Zen, S. L. Liou, A. S. Kumar, M. S. Hsia, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 597–599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 577–579; g) T. Hirao, J. Shiori, N. Okahata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1763–1764; h) J. R. Herance, B. Ferrer, J. L. Bourdelande, J. Marquet, H. García, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3890–3895; i) M. Osawa, H. Nagai, M. Akita, *Dalton Trans.* **2007**, 827–829.
- [2] G. Ciamician, *Science* **1912**, *36*, 385–394.
- [3] a) K. Zeitler, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9969–9974; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9785–9789; b) T. P. Yoon, M. A. Ischay, J. Du, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 527–532; c) J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102–125; d) F. Teplý, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2011**, *76*, 859–917; e) J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617–1622; f) M. Fagnoni, D. Dondi, D. Ravelli, A. Albini, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2725–2756; g) D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1999–2011.
- [4] a) D. M. Hedstrand, W. H. Kruizinga, R. M. Kellogg, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1255–1258; b) T. J. van Bergen, D. M. Hedstrand, W. H. Kruizinga, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4953–4962; c) Z. Goren, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7764–7765; d) K. Hironaka, S. Fukuzumi, T. Tanaka, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 1705–1709; e) R. Maidan, Z. Goren, J. Y. Becker, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6217–6222; f) S. H. Mashraqui, R. M. Kellogg, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1453–1456; g) R. Maidan, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1080–1082; h) I. Willner, T. Tsfania, Y. Eichen, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2656–2662; i) S. Fukuzumi, S. Mochizuki, T. Tanaka, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 722–726.
- [5] a) J. M. R. Narayanam, J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8756–8757; b) eine ähnliche, durch organische Farbstoffe katalysierte Reaktion: M. Neumann, S. Földner, B. König, K. Zeitler, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 981–985; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 951–954.
- [6] Frühe Arbeiten zur lichtinduzierten Erzeugung freier Radikale und deren Anwendung in der C-C-Bindungsbildung: a) T. Hamada, H. Ishida, S. Usui, Y. Watanabe, K. Tsumura, K. Ohkubo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 909–911; b) D. H. R. Barton, M. A. Csiba, J. C. Jaszberenyi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2869–2872; c) G. Pandey, K. S. Sesha Poleswara Rao, K. V. Nageshwar Rao, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6799–6804; d) R. Irie, K. Masutani, T. Katsuki, *Synlett* **2000**, 1433–1436.
- [7] a) J. W. Tucker, J. M. R. Narayanam, S. W. Krabbe, C. R. J. Stephenson, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 368–371; b) L. Furst, B. S. Matsuura, J. M. R. Narayanam, J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3104–3107; c) J. W. Tucker, J. D. Nguyen, J. M. R. Narayanam, S. W. Krabbe, C. R. J. Stephenson, *Chem. Commun.* **2010**, 4985–4987; d) J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5468–5471; e) J. D. Nguyen, J. W. Tucker, M. D. Konieczynska, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4160–4163; f) C. Dai, J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 140–145.
- [8] a) R. S. Andrews, J. J. Becker, M. R. Gagné, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7432–7434; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7274–7276; b) R. S. Andrews, J. J. Becker, M. R. Gagné, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2406–2409.
- [9] T. Maji, A. Karmakar, O. Reiser, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 736–739.
- [10] T. Courant, G. Masson, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 423–427.
- [11] X.-H. Ju, Y. Liang, P.-J. Jia, W.-F. Li, W. Yu, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 498–501.
- [12] L. Furst, J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9829–9833; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9655–9659.
- [13] E. Hasegawa, S. Takizawa, T. Seida, A. Yamaguchi, N. Yamaguchi, N. Chiba, T. Takahashi, H. Ikeda, K. Akiyama, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6581–6588.
- [14] M. H. Larraufie, R. P. Louis Fensterbank, J. P. Goddard, E. Lacôte, M. Malacria, C. Ollivier, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4555–4558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4463–4466.
- [15] C. Hardouin, F. Chevallier, B. Rousseau, E. Doris, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1046–1048.
- [16] a) M. A. Ischay, M. E. Anzovino, J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12886–12887; b) J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14604–14605; c) E. L. Tyson, E. P. Farney, T. P. Yoon, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1110–1113; d) M. A. Ischay, Z. Lu, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8572–8574; e) Z. Lu, M.-H. Shen, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1162–1164.
- [17] Wichtige Beispiele für die photokatalytische reduktive Cyclisierung von Enonen: a) G. Pandey, S. Hajra, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1217–1218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1169–1171; b) G. Pandey, S. Hajra, M. K. Ghorai, K. R. Kumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8777–8787; c) G. Pandey, M. K. Ghorai, S. Hajra, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1831–1834; d) G. Pandey, S.

- Hajra, M. K. Ghorai, K. R. Kumar, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5966–5973.
- [18] J. Du, L. R. Espelt, I. A. Guzei, T. P. Yoon, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 2115–2119.
- [19] a) D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, *Science* **2008**, 322, 77–80; b) For similar reactions to realize α -oxyamination of aldehydes, see: T. Koike, M. Akita, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 166–167.
- [20] a) D. A. Nagib, M. E. Scott, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10875–10877; b) H.-W. Shih, M. N. Vander Wal, R. L. Grange, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13600–13603.
- [21] P. V. Pham, D. A. Nagib, D. W. C. MacMillan, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6243–6246; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6119–6122.
- [22] D. A. Nagib, D. W. C. MacMillan, *Nature* **2011**, 480, 224–228.
- [23] A. McNally, C. K. Prier, D. W. C. MacMillan, *Science* **2011**, 334, 1114–1117.
- [24] Beispiele für die Funktionalisierung von α -Aminoalkylradikalen mit UV-Licht: a) G. Pandey, G. Kumaraswamy, U. T. Bhalerao, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6059–6062; b) W. Xu, X.-M. Zhang, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8863–8878; c) S. Das, J. S. D. Kumar, K. G. Thomas, K. Shivaramayya, M. V. George, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 628–634; d) S. Bertrand, C. Glapski, N. Hoffmann, J. P. Pete, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3169–3172; e) S. Bertrand, N. Hoffmann, J. P. Pete, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2227–2238; f) D. Harakat, J. Pesch, S. Marinković, N. Hoffmann, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 1202–1205; g) N. Hoffmann, S. Bertrand, S. Marinković, J. Pesch, *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, 2227–2246.
- [25] Neuere mechanistische Untersuchungen zur photokatalytischen aeroben dehydrierenden Kreuzkupplung über ein intermediäres α -Aminoalkylradikal: Q. Liu, Y.-N. Li, H.-H. Zhang, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 620–627.
- [26] P. Kohls, D. Jadhav, G. Pandey, O. Reiser, *Org. Lett.* **2012**, 14, 672–675.
- [27] Y. Miyake, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3338–3341.
- [28] D. B. Freeman, L. Furst, A. G. Condie, C. R. J. Stephenson, *Org. Lett.* **2012**, 14, 94–97.
- [29] Y.-N. Cheng, J. Yang, Y. Qu, P.-X. Li, *Org. Lett.* **2012**, 14, 98–101.
- [30] a) H. Cano-Yelo, A. Deronzier, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 1093–1098; b) H. Cano-Yelo, A. Deronzier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1984**, 30, 3011–3019; c) H. Cano-Yelo, A. Deronzier, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5517–5520.
- [31] a) P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 201–207; b) C. Galli, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 765–792; c) S. Milanese, M. Fagnoni, A. Albin, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 603–610.
- [32] D. P. Hari, P. Schroll, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2958–2961.
- [33] S. Maity, M.-Z. Zhu, R. S. Shinabery, N. Zheng, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 226–230; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 222–226.
- [34] a) S.-S. Lin, M. A. Ischay, C. G. Fry, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19350–19353; b) Photokatalysen von Hetero-Diels-Alder-Cycloadditionen mit Radikalanionen im Sichtbaren: A. E. Hurtley, M. A. Cismesia, M. A. Ischay, T. P. Yoon, *Tetrahedron* **2011**, 67, 4442–4448.
- [35] a) A. G. Condie, J. C. González-Gómez, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1464–1465.
- [36] a) M. Rueping, C. Vila, R. M. Koenigs, K. Poschorny, D. C. Fabry, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2360–2362; b) M. Rueping, S.-Q. Zhu, R. M. Koenigs, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8679–8681; c) M. Rueping, D. Leonori, T. Poisson, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9615–9617; d) M. Rueping, S.-Q. Zhu, R. M. Koenigs, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12709–12711; e) M. Rueping, J. Zoller, D. C. Fabry, K. Poschorny, R. M. Koenigs, T. E. Weirich, J. Mayer, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 3478–3481.
- [37] a) Y.-Q. Zou, L.-Q. Lu, L. Fu, N.-J. Chang, J. Rong, J.-R. Chen, W.-J. Xiao, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 7309–7313; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7171–7175; b) J. Xuan, Y. Cheng, J. An, L.-Q. Lu, X.-X. Zhang, W.-J. Xiao, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8337–8339.
- [38] D. P. Hari, B. König, *Org. Lett.* **2011**, 13, 3852–3855.
- [39] Y.-H. Pan, S. Wang, C. W. Kee, E. Dubuisson, Y.-Y. Yang, K. P. Loha, C.-H. Tan, *Green Chem.* **2011**, 13, 3341–3344.
- [40] Y.-J. Su, L.-R. Zhang, N. Jiao, *Org. Lett.* **2011**, 13, 2168–2171.
- [41] D. Kalyani, K. B. McMurtrey, S. R. Neufeldt, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18566–18569.
- [42] a) C. G. Bochet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2002**, 125–142; b) A. P. Pelliccioli, J. Wirz, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, 1, 441–458; c) M. S. DeClue, P. A. Monnard, J. A. Bailey, S. E. Maurer, G. E. Collis, H. J. Ziock, S. Rasmussen, J. M. Boncella, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 931–933; d) J. B. Borak, D. E. Falvey, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 3894–3899.
- [43] J. B. Edson, L. P. Spencer, J. M. Boncella, *Org. Lett.* **2011**, 13, 6156–6159.
- [44] J. W. Tucker, J. M. R. Narayanam, P. S. Shah, C. R. J. Stephenson, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5040–5042.
- [45] U. C. Yoon, P. S. Mariano, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 523–533.
- [46] a) K. Okada, K. Okamoto, N. Morita, K. Okubo, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9401–9402; b) K. Okada, K. Okubo, N. Morita, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7377–7380; c) K. Okada, K. Okubo, N. Morita, M. Oda, *Chem. Lett.* **1993**, 2021–2024.
- [47] M. Zlotorzynska, G. M. Sammis, *Org. Lett.* **2011**, 13, 6264–6267.
- [48] M.-Z. Zhu, N. Zheng, *Synthesis* **2011**, 2223–2236.
- [49] 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.