



# Tandem-Organokatalyse und -Photokatalyse: eine Anthrachinon-katalysierte sequenzielle Indol-C3-Alkylierung/Photooxidation/1,2-Umlagerung\*\*

Stephanie Lerch, Lisa-Natascha Unkel und Malte Brasholz\*

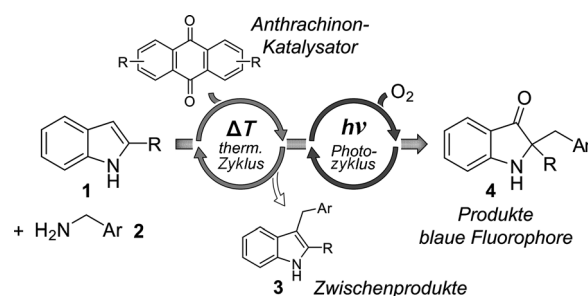
Professor Hans-Ulrich Reißig zum 65. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Wegen ihrer orthogonalen Reaktivitäten im Grund- und angeregten Zustand sind Chinone interessante Organokatalysatoren für die Entwicklung sequenzieller katalytischer Verfahren. Die Entdeckung einer thermischen Chinon-katalysierten C3-Alkylierung von Indolen mit Benzylaminen wird beschrieben, die sequenziell mit einer neuen, durch sichtbares Licht induzierten Photooxidation/1,2-Umlagerung kombiniert wurde. Das Eintopf-Tandemverfahren setzt Indole zu 3-Benzylindolen um, die darauf zu neuen fluoreszierenden 2,2-disubstituierten Indolin-3-onen transformiert werden.

In der Tandemkatalyse werden voneinander fundamental verschiedene katalytische Reaktionen zu Eintopfverfahren kombiniert.<sup>[1]</sup> Im Idealfall liegt zu Beginn ein einziger Präkatalysator vor, und jeder der aufeinander folgenden Katalysezyklen wird durch einen externen Auslöser initiiert, z. B. durch die Zugabe eines Reagens oder eine Umstellung der Reaktionsbedingungen. Hierbei ist die präzise Trennung der katalytischen Aktivitäten der einzelnen Reaktionsschritte eine besonders anspruchsvolle Aufgabe, und wird ein Übergangsmetallkatalysator eingesetzt, wird dies üblicherweise durch eine In-situ-Modifikation der Ligandensphäre<sup>[2]</sup> oder eine zeitliche Trennung<sup>[3]</sup> erzielt. Wir berichten hier von der Entwicklung eines organokatalytischen Tandemverfahrens, das eine thermische und eine photochemische Reaktion kombiniert, wobei die Trennung auf den orthogonalen Reaktivitäten des Katalysators im Grund- und angeregten Zustand beruht.

Chinone zählen zu den gängigsten Oxidationsmitteln in der organischen Synthese.<sup>[4]</sup> Im Unterschied zu anderen organischen Oxidantien verfügen sie ebenfalls über eine ausgeprägte Reaktivität im angeregten Zustand,<sup>[5]</sup> was sie zu interessanten möglichen Katalysatoren für die Entwicklung sequenzieller katalytischer Verfahren macht. Unser Interesse an Chinon-katalysierten Reaktionen führte zur Entwicklung einer solchen Sequenz durch Kombination zweier neuer ka-

talytischer Reaktionen, die wir kürzlich entdeckten. Wie in Abbildung 1 gezeigt, besteht der Tandemprozess aus einer Anthrachinon-katalysierten C3-Alkylierung von Indolen **1** mit Benzylaminen **2**, die mit einer durch sichtbares Licht



**Abbildung 1.** Tandemprozess zur Synthese 2,2-disubstituierter Indolin-3-one **4** durch Anthrachinon-katalysierte Indol-C3-Alkylierung/Photooxidation/1,2-Umlagerung.

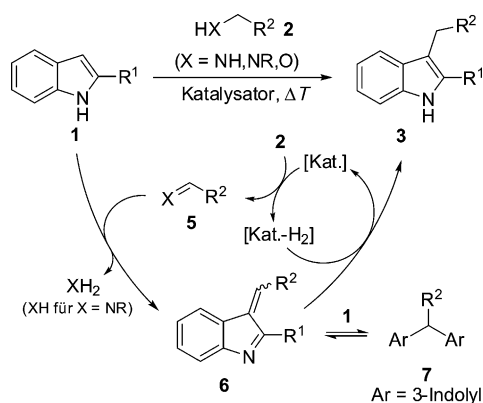
induzierten Photooxidation/1,2-Umlagerung sequenziert wurde. Dadurch konnten die fluoreszierenden 2,2-disubstituierten Indolin-3-one **4** als Endprodukte im Eintopfverfahren erhalten werden. Während die Indol-C3-Alkylierung mit Aminen die erste organokatalytische Variante dieser Reaktion ist, bietet die katalytische Photooxidation der intermediären 3-Benzylindole **3** eine inverse Produktselektivität gegenüber deren selbst-sensibilisierter Oxidation.

Anfänglich untersuchten wir die C3-Alkylierung von Indolen **1** mit Benzylaminen **2** (Schema 1), die von Beller et al. mit Shvos Rutheniumkatalysator durchgeführt worden war.<sup>[6a]</sup> Die analoge Reaktion von Benzyl- und aliphatischen Alkoholen, unter Einsatz von Pt-Nanoclustern in katalytischer<sup>[6b]</sup> oder Hydroxidbase in stöchiometrischer Menge,<sup>[6c]</sup> ist ebenfalls bekannt. Diese Hochtemperaturreaktionen (140–150 °C über 24 h) werden durch die Dehydrierung des Amins oder Alkohols eingeleitet, und nucleophile Addition-Eliminierung von Indol **1** an das resultierende Elektrophil **5** liefert das postulierte 1-Azadienintermediat **6**. Dieses wird darauf zum gesättigten C3-alkylierten Produkt **3** reduziert, sodass die Gesamtreaktion als katalytischer Wasserstofftransferprozess angesehen werden kann. Da die Dehydrierung von Aminen mit Chinonen unter thermischen<sup>[7]</sup> und photochemischen<sup>[8]</sup> Bedingungen bekannt ist, mutmaßten wir, dass Chinone ebenfalls Katalysatoren in der Indol-C3-Alkylierung mit Benzylaminen sein könnten, vorausgesetzt, die Reduktion des Azadiens **6** durch einen zweiten H<sub>2</sub>-Transfer wäre

[\*] Dipl.-Chem. S. Lerch, B. Sc. L.-N. Unkel, Juniorprof. Dr. M. Brasholz  
Fachbereich Chemie/Institut für Organische Chemie  
Universität Hamburg  
Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg (Deutschland)  
E-Mail: malte.brasholz@chemie.uni-hamburg.de

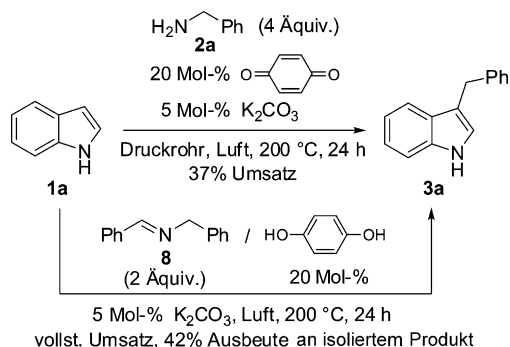
[\*\*] Wir danken der Universität Hamburg und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201402920> zu finden.



**Schema 1.** Indol-C3-Alkylierung mit Aminen oder Alkoholen durch katalytischen  $H_2$ -Transfer.

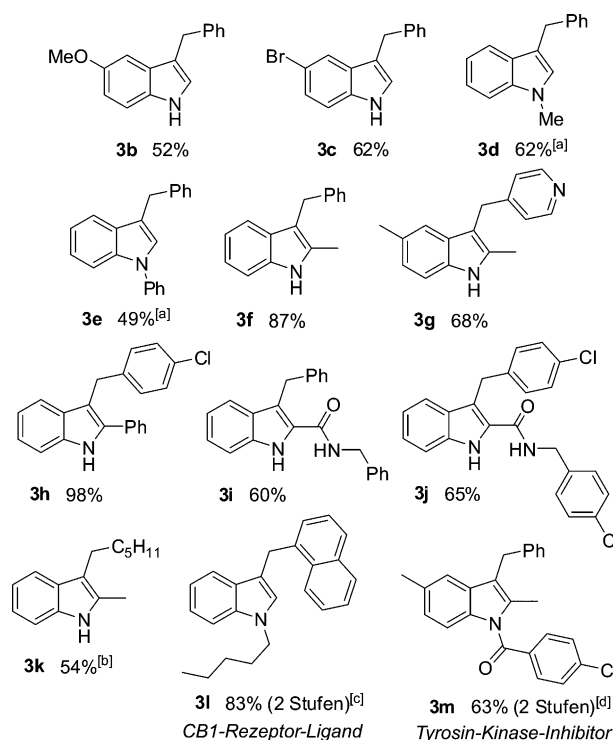
möglich. Wie in Schema 2 gezeigt, setzten wir 1*H*-Indol (**1a**) ohne Solvens mit einem Überschuss an Benzylamin (**2a**) in Gegenwart von  $K_2CO_3$  und 20 Mol-% *p*-Benzochinon um.



**Schema 2.** Benzochinon-vermittelte C3-Alkylierung von Indol (**1a**) mit Benzylamin (**2a**) und Hydrochinon-vermittelte Reaktion von **1a** mit Imin **8**.

Nach einer Reaktionszeit von 24 h bei 200 °C (Druckrohr, unter Luft) konnte ein Umsatz von **1a** zu 3-Benzylindol (**3a**) von 37% erzielt werden. Wurde **1a** entsprechend mit dem Imin **8** und 20 Mol-% Hydrochinon umgesetzt, wurde vollständiger Umsatz beobachtet, und Produkt **3a** konnte in 42% Ausbeute isoliert werden. Diese Befunde demonstrierten, dass *p*-Benzochinon als  $H_2$ -Überträger in der Gesamtreaktion fungiert und dass der Reaktionsmechanismus analog der Übergangsmetall-katalysierten Varianten abläuft.<sup>[6a,b,9]</sup>

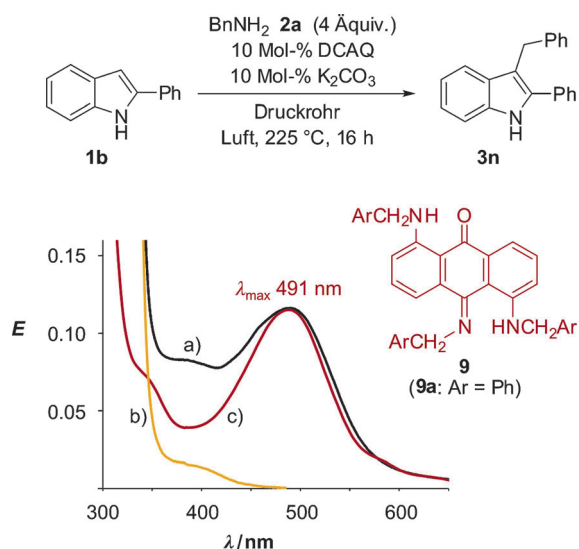
Optimierung der Reaktion<sup>[10a]</sup> ergab, dass verschiedene Benzo- und Anthrachinonderivate die C3-Benzylisierung von **1a** katalysieren, wobei 1,5-Dichloranthrachinon (DCAQ) die besten Ergebnisse liefert. Wird die Reaktion zusätzlich bei der erhöhten Temperatur von 225 °C (24 h) gefahren, genügen 5 Mol-% an Katalysator, um vollständigen Umsatz zu erzielen, und Produkt **3a** wird in 64% Ausbeute erhalten. Schema 3 zeigt eine Auswahl an mit unserer Methode hergestellten 3-Alkylindolen. Während 2-unsubstituierte Indole mit mäßigen Ausbeuten von 50–60% alkyliert wurden (Produkte **3b–e**), waren die Ausbeuten für 2-substituierte Substrate generell höher (Produkte **3f–h**). Wird 1*H*-Indol-2-carbonsäuremethylester in der Reaktion eingesetzt, geht die C3-



**Schema 3.** DCAQ-katalysierte C3-Alkylierung von Indolen **1** mit Aminen **2**. Reaktionsbedingungen: 0.50 mmol Indol **1**, 2.00 mmol Amin **2**, 5 Mol-% DCAQ, 5 Mol-%  $K_2CO_3$ , Druckrohr, Luft, 225 °C, 24 h. [a] 30 Mol-% DCAQ und ohne  $K_2CO_3$ ; [b] 20 Mol-% DCAQ; [c] N-Alkylierung: NaH, 1-Brompentan, DMF, RT; [d] N-Benzoylierung: NaH, 4-Chlorbenzoylchlorid, DMF, 80 °C.

Benzylisierung mit Bildung des C2-Carboxamids einher; die Amide **3i** und **3j** wurden in Ausbeuten von 60 bzw. 65% isoliert. Wie erwartet war die Reaktivität im Fall von N-substituierten Indolen und aliphatischen Aminen herabgesetzt. In diesen Fällen konnten präparativ nützliche Ergebnisse mit einer erhöhten Katalysatormenge erzielt werden (20–30 Mol-% für Produkte **3d,e,k**). Die Nützlichkeit der Methode wurde weiterhin anhand der Synthese der bioaktiven Derivate **3l** und **3m** demonstriert. Der nanomolare Cannabinoid-Rezeptor-Ligand **3l**<sup>[11]</sup> wurde durch N-Alkylierung in 83% Ausbeute erhalten, und der Tyrosin-Kinase-Inhibitor **3m**<sup>[12]</sup> war infolge von N-Benzoylierung in 63% zugänglich. Die einzigen isolierbaren Nebenprodukte dieser Umsetzungen waren die Bisindolylmethane **7** (Schema 1). Die kinetische Analyse<sup>[10a]</sup> der Reaktion ergab, dass ihre Bildung zu Beginn schnell ist, doch Reversibilität dieser Nebenreaktion ermöglicht ihre allmähliche Weiterreaktion zu den Produkten **3**.

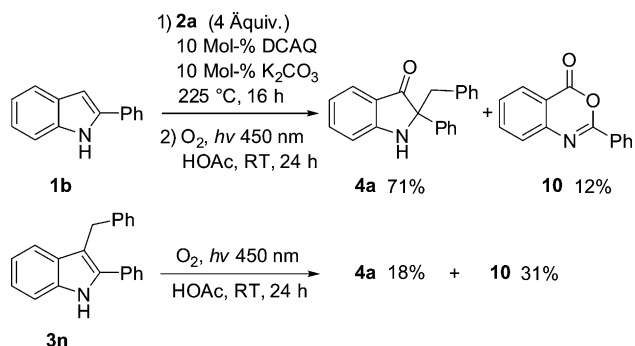
Eine Besonderheit der DCAQ-katalysierten Indol-C3-Alkylierung mit Aminen besteht in der rasch einsetzenden tiefroten Färbung der Reaktionsgemische, die wir anhand der Umsetzung von 2-Phenylindol (**1b**) mit Benzylamin (**2a**) und DCAQ (10 Mol-%) UV/Vis-spektroskopisch untersuchten (Abbildung 2). Nach Ende der Reaktion (16 h) zeigt das Absorptionsspektrum des Reaktionsgemisches in Essigsäure die Absorptionsbanden von 3-Benzyl-2-phenylindol (**3n**;  $\lambda_{max}$  304 nm) sowie eine um 491 nm zentrierte Bande im sichtbaren Bereich. Diese kann 1,5-Bis(dibenzylamino)anthrachinonanil (**9a**) zugeordnet werden (durch Vergleich mit der



**Abbildung 2.** a) UV/Vis-Spektrum des Rohgemisches der Reaktion von 2-Phenylindol (**1b**) und Benzylamin (**2a**) mit 10 Mol-% DCAQ;  $c = 10^{-4}$  M in HOAc bezüglich der Indolkomponente; b) Absorptionsspektrum von 2-Phenyl-3-benzylindol (**3n**;  $c = 10^{-4}$  M in HOAc); c) Absorptionsspektrum des Anthrachinonanils **9a** ( $c = 10^{-5}$  M, HOAc).

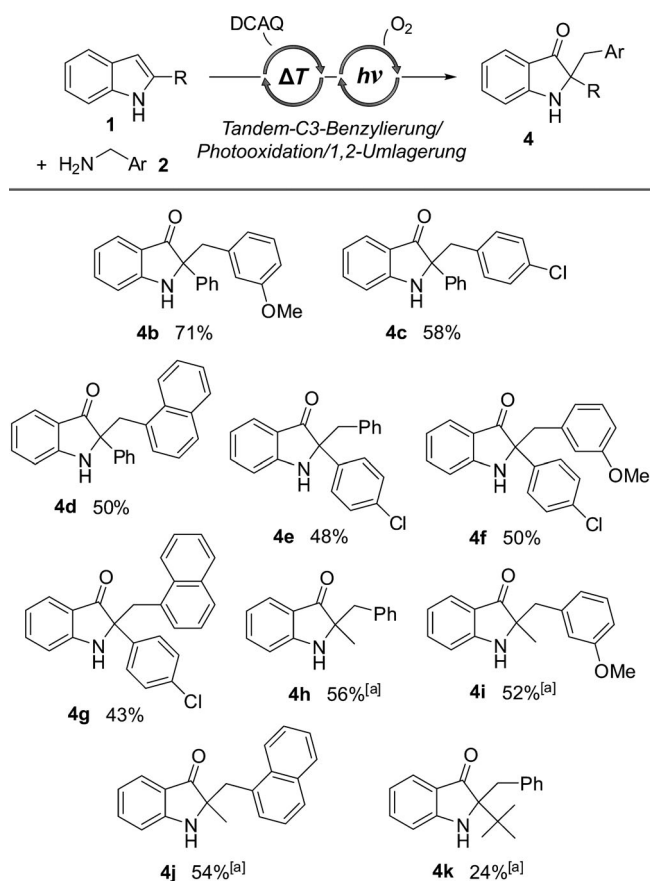
Referenzsubstanz bestätigt). DCAQ geht somit im Verlauf der Reaktion eine zweifache Chloridsubstitution mit Benzylamin ein, und das Anthrachinonanil **9a** entspricht dem Schlüsselintermediat der Amindehydrierung des Katalysezyklus sowie dem Ruhezustand des Katalysators nach vollständigem Verbrauch des Substrats **1b**. Mithilfe dieser Informationen untersuchten wir mögliche photochemische Reaktionen zur sequenziellen Kopplung an die Indol-C3-Alkylierung. Es zeigte sich, dass Bestrahlung des Reaktionsgemisches aus Intermediat **3n** und Chinonanil **9a** in Essigsäure und unter Sauerstoff zu einer Photooxidation/1,2-Umlagerung führt, wobei Indol **3n** in hoher Ausbeute über zwei Stufen zu 2-Benzyl-2-phenylindolin-3-on (**4a**) umgesetzt wird (Schema 4). Während das Solvens Essigsäure hierbei das überschüssige Amin als Ammoniumsalz abfängt, ermöglicht die Bestrahlung mit blauem Licht die selektive Anregung des Katalysators **9a**.<sup>[13]</sup>

Als Nebenprodukt dieser Reaktion wurde das 2-Phenylbenzoxazinon **10** in 12% Ausbeute isoliert, und wie Kon-



**Schema 4.** Sequenzielle Eintopfreaktion von 2-Phenylindol (**1b**) zum Indolin-3-on **4a** und Typ-II-Photooxidation von 3-Benzyl-2-phenylindol (**3n**).

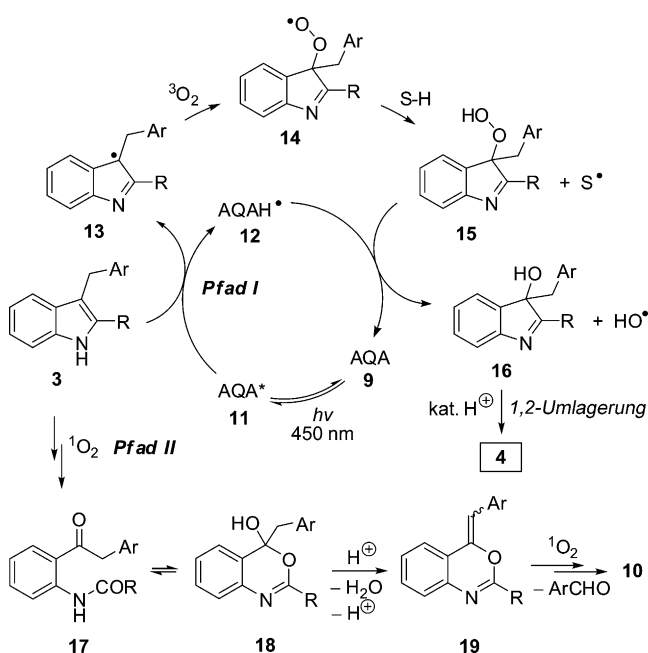
trollversuche ergaben, entstand es als Produkt einer konkurrierenden selbst-sensibilisierten Photooxidation.<sup>[14]</sup> Trotz seiner sehr geringen Absorptivität im sichtbaren Bereich  $> 400$  nm (Abbildung 2) liefert die Photooxidation von Indol **3n** in Abwesenheit des Chinonanils **9a** das Oxazinon **10** als Hauptprodukt, zusammen mit dem Indolin-3-on **4a** und in geringer Gesamtausbeute (Schema 4). Mithin kann die von Chinonanil **9a** katalysierte Photooxidation **3n** → **4a** die dem Substrat **3n** inhärente Typ-II-Reaktivität unterdrücken und bietet eine sehr nützliche Selektivität zugunsten des Pseudo-Indoxyl-Produkts **4a**. Wurde die Bestrahlung mit grünem LED-Licht [ $\lambda = (560 \pm 25)$  nm] anstelle des blauen Lichts [ $\lambda = (450 \pm 50)$  nm] durchgeführt, konnte die Typ-II-Reaktion vollständig abgestellt werden,<sup>[15]</sup> jedoch war der Umsatz zu Produkt **4a** wegen der geringeren Leistung des LED-Reaktors (5.4 W) gegenüber jener der eingesetzten Fluoreszenzlampen ( $2 \times 18$  W) stark verlangsamt. Obwohl die Tandemreaktion durch zahlreiche Faktoren beeinflusst wird, wie die je nach Benzylaminderivat variierende Substitution des Chinonanils **9**, die Migrationsneigung des jeweiligen C3-Arylmethylsubstituenten und den Beitrag des C2-Substituenten, konnte eine Reihe verschiedener Indolin-3-on-Derivate **4** sequenziell und in durchweg guten Gesamtausbeuten hergestellt werden (Schema 5). Bei 2-Aryl-substituierten Substra-



**Schema 5.** Sequenzielle Indol-C3-Alkylierung/Photooxidation/1,2-Umlagerung. Reaktionsbedingungen: Schritt 1: 0.25 mmol Indol **3**, 4 Äquiv. Amin **2**, 10 Mol-% DCAQ, 10 Mol-% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Druckrohr, Luft, 225 °C, 16 h; Schritt 2: O<sub>2</sub>, HOAc,  $h\nu$  450 nm, RT, 24 h. [a] Bestrahlungsdauer 48 h in Schritt 2.

ten lagen die Ausbeuten zwischen 43 und 71 % (Beispiele **4a–g**). Im Fall von 2-Methyl-substituierten Indolen lief die Photooxidation langsamer ab. Wurde die Bestrahlungsdauer auf 48 h verlängert, konnten aber auch in diesen Fällen Gesamtausbeuten von 52 bis 56 % erzielt werden (Produkte **4h–j**). Die 1,2-Umlagerung war sogar im Fall des 2-*tert*-Butyl-substituierten Produkts **4k** möglich, das in 24 % Ausbeute isoliert wurde. Die neuen Pseudo-Indoxyle **4a–k** zeigen alle blaue Fluoreszenz um 430 nm, eine Eigenschaft, die zukünftige Anwendungen finden könnte.<sup>[10a,b]</sup>

Bezüglich des Mechanismus nehmen wir an, dass die Typ-I-Photooxidation durch eine H-Abstraktion des angeregten Anthrachinon-anil-Katalysators (AQA) **11** mit dem 1*H*-Indol-Substrat **3** eingeleitet wird (Schema 6, Pfad I).<sup>[16]</sup> Das resul-



**Schema 6.** Vorgeschlagener Mechanismus für die Typ-I- und Typ-II-Photooxidation der Substrate **3n**.

tierende benzyliche Radikal **13** wird durch molekularen Sauerstoff abgefangen, und das Indol-3-Peroxyradikal **14** geht durch H-Abstraktion, wahrscheinlich vom Solvens Essigsäure,<sup>[17]</sup> in das 3-Hydroperoxyindolenin **15** über. Dieses wird durch das Semichinonradikal **12** unter Spaltung der Peroxidbindung zu 3-Hydroxyindolenin **16** reduziert, wobei Katalysator **9** regeneriert wird. Indolenin **16** unterliegt anschließend der säurekatalysierten 1,2-Umlagerung, die zum 2,2-disubstituierten Indolin-3-on **4** führt.<sup>[18]</sup> Im Unterschied hierzu ist der erste Schritt der Typ-II-Photooxidation (Pfad II) die Reaktion von Substrat **3** mit selbst-sensibilisiertem Singulett-Sauerstoff, die über das Dioxetan und dessen C2-C3-Spaltung<sup>[19]</sup> zum Ketoamid **17** führt. Intramolekulare Cyclisierung zum Intermediat **18**, gefolgt von säurekatalysierter Eliminierung,<sup>[20]</sup> liefert das 4-Alkylidenoxazin **19**. Dieses reagiert mit Singulett-Sauerstoff in einer [2+2]-Cycloaddition, wonach das Dioxetan gespalten und das Endprodukt **10** erhalten wird.<sup>[21]</sup>

Zusammenfassend wurden zwei neue Anthrachinon-katalysierte Reaktionen in einem Tandemprozess vereint, der die Pseudo-Indoxyle **4** im Eintopfverfahren zugänglich macht und mit der Photooxidation/1,2-Umlagerung der 3-Benzylindole **3** eine inverse Selektivität zu jener der Typ-II-Oxidation bietet.

Eingegangen am 3. März 2014

Online veröffentlicht am 21. Mai 2014

**Stichwörter:** Chinone · Indole · Organokatalyse · Photokatalyse · Tandemkatalyse

- [1] a) D. E. Fogg, E. N. dos Santos, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2365–2379; Tandemverfahren können auch als sequenzielle Katalyse klassifiziert werden; b) A. Ajamian, J. L. Gleason, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3842–3848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3754–3760.
- [2] a) B. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1865–1880; b) C. Bruneau, S. Dérien, P. H. Dixneuf, *Top. Organomet. Chem.* **2006**, *19*, 295–326; c) B. Alcaide, P. Almendros, A. Luna, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3817–3858.
- [3] a) L. Li, S. B. Herzon, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 22–27; b) S. Abou-Shehadeh, J. M. J. Williams, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 12–13.
- [4] *The Chemistry of Quinonoid Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappaport), Wiley, New York, **1988**.
- [5] Übersicht: H. Görner in *Handbook of Organic Photochemistry & Photobiology*, 3. Aufl., Vol. 1 (Hrsg.: A. Griesbeck, M. Oelgemöller, F. Ghetti), CRC Press, Boca Raton, **2012**, S. 683–714. Beispiele für Chinon-katalysierte Photoreaktionen: a) N. Tada, K. Hattori, T. Nobuta, T. Miura, A. Itoh, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1669–1671; b) K. Ohkubo, A. Fujimoto, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5368–5371; c) L. Cui, Y. Matusaki, N. Tada, T. Miura, B. Uno, A. Itoh, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2203–2207.
- [6] a) S. Imm, S. Bähn, A. Tillack, K. Mevius, L. Neubert, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2705–2709; b) S. M. A. H. Siddiki, K. Kon, K. Shimizu, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14416–14419; c) R. Cano, M. Yus, D. J. Ramón, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3394–3397.
- [7] Ausgewählte Beispiele: a) M. Mure, J. P. Klinman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8707–8718; b) Y. Muramaki, N. Yoshimoto, N. Fujieda, K. Ohkubo, T. Hasegawa, K. Kano, S. Fukuzumi, S. Itoh, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3369–3380; c) A. E. Wendlandt, S. S. Stahl, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2850–2853; d) A. E. Wendlandt, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 506–512.
- [8] J.-M. Kim, D.-K. Han, C.-W. Lee, S.-H. Kim, M.-S. Gong, K.-D. Ahn, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1998**, *19*, 611–613.
- [9] a) Der H<sub>2</sub>-Transfermechanismus wird auch durch die Gegenwart von Dibenzylamin (Bn<sub>2</sub>NH) in Rohprodukten gestützt, das durch die Hydrierung des Imins **8** entsteht; b) siehe Hintergrundinformationen zum vorgeschlagenen vollständigen Mechanismus.
- [10] a) Details siehe Hintergrundinformationen; b) über die Fluoreszenz einiger 2,2-Dialkyl-substituierter Pseudo-Indoxyle wurde kürzlich berichtet: Y. Goriya, C. V. Ramana, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6376–6378.
- [11] J. W. Huffman, R. Mabon, M.-J. Wu, J. Lu, R. Hart, D. P. Hurst, P. H. Reggio, J. L. Wiley, B. R. Martin, *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 539–549.
- [12] C. Rosenbaum, P. Baumhof, R. Mazitschek, O. Müller, A. Giannis, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 226–230; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 224–228.
- [13] Eine Witkop-Winterfeldt-Reaktion im Grundzustand wurde durch Kontrollversuche ausgeschlossen. Die 3-Benzyl-1*H*-

Indole **3** sind völlig unreaktiv unter thermischen Oxidationsbedingungen ( $O_2$ , KOH, DMSO,  $\Delta T$ , Lichtausschluss).

- [14] a) C. A. Mudry, A. R. Frasca, *Tetrahedron* **1973**, 29, 603–613; b) Selbst-Sensibilisierung ist ebenfalls aus der Photooxidation verwandter Indolizine bekannt: Y. Li, H.-Y. Hu, J.-P. Ye, H.-K. Fun, H.-W. Hu, J.-H. Xu, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 2332–2339.
- [15] Somit fand keine Sensibilisierung von Singulett-Sauerstoff durch **9a** statt.
- [16] a) F. Wilkinson, A. Garner, *Photochem. Photobiol.* **1978**, 27, 659–670; b) M. V. Encinas, C. M. Previtali, S. Bertolotti, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 17–22.
- [17] a) Y. Ogata, K. Tomizawa, K. Takagi, *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 14–18; b) C. von Sonntag, H.-P. Schuchmann, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1255–1279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1229–1253.
- [18] M. Colonna, L. Greci, M. Poloni, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 165–169.
- [19] a) X. Zhang, C. S. Foote, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5524–5527; b) A. Weedon in *Advances in Photochemistry*, Vol. 22 (Hrsg.: D. C. Neckers, D. H. Volman, G. Von Büнау), Wiley, Hoboken, **2007**, S. 229–277.
- [20] Ähnliche Beispiele: J. G. Smith, P. W. Dibble, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1841–1848.
- [21] a) Dieser mechanistische Vorschlag wird durch die Gegenwart von Arylaldehyden in den Rohprodukten gestützt; b) Übersicht zur [2+2]-Photooxygenierung: M. R. Iesce, F. Cermola in *Handbook of Organic Photochemistry & Photobiology*, 3. Aufl., Vol. 1 (Hrsg.: A. Griesbeck, M. Oelgemöller, F. Ghetti), CRC Press, Boca Raton, **2012**, S. 727–764.