

# Enantioselektive Katalyse der intermolekularen [2+2]-Photocycloaddition von 2-Pyridonen mit Acetylendicarbonsäureestern\*\*

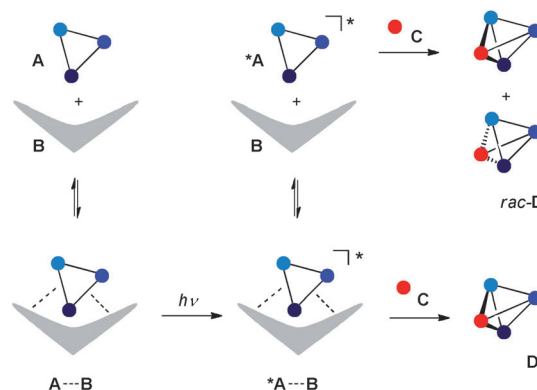
Mark M. Maturi und Thorsten Bach\*

**Abstract:** Intermolekulare [2+2]-Photocycloadditionen sind die vielseitigsten und am breitesten anwendbaren Reaktionen der Photochemie. Es gelang nun zum ersten Mal, solche Reaktionen durch Verwendung eines chiralen Triplett-Sensibilisators mit hoher Enantioselektivität (bis zu 92 % ee) durchzuführen. Die niedrige Katalysatorbeladung (2.5–5 Mol-%) belegt die hohe Effektivität des Prozesses sowohl bezüglich der Reaktionsbeschleunigung als auch bezüglich der Differenzierung enantiotoper Seiten des Substrats. Hierbei sind nichtkovalente Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken) beteiligt, die für eine Fixierung des Substrats in der chiralen Katalysatorumgebung sorgen. Die hohe Dichte von funktionellen Gruppen in den Produkten eröffnet zahlreiche Möglichkeiten für weitere präparative Transformationen.

Während in der enantioselektiven Katalyse unter thermischen Bedingungen das Hauptziel in der Stabilisierung eines Übergangszustands besteht, der von einem wenig reaktiven, prochiralen Ausgangsstoff ausgeht und zu einem definierten Enantiomer führt,<sup>[1]</sup> ist dieses Vorgehen in der enantioselektiven Katalyse photochemischer Reaktionen wenig sinnvoll. Nach Lichtanregung ist die weitere Reaktion des Substrats in der Regel so schnell, dass sie keines zusätzlichen Katalysators bedarf, und daher kann es auch schwerlich gelingen, ein bereits angeregtes Substrat durch Stabilisierung der folgenden Übergangszustände auf einen enantioselektiven Reaktionspfad zu lenken. Vielmehr muss bereits im Anregungsschritt eine Kommunikation des chiralen Katalysators mit dem Substrat erfolgen, die sich anschließend durch das Durchlaufen diastereotoper Übergangszustände in ein enantiomerenreines oder -angereichertes Produkt fortpflanzen kann.<sup>[2,3]</sup> Bereits in den 1960er Jahren wurde im Sinne dieses Vorgehens die Idee geboren, chirale Sensibilisatoren für eine enantioselektive Katalyse photochemischer Reaktionen zu verwenden. Als erste Arbeit auf diesem Gebiet gilt die von Cole und Hammond untersuchte, enantioselektive Isomeri-

sierung von achiralem 1,2-*cis*-Diphenylcyclopropan zu chiralem *trans*-1,2-Diphenylcyclopropan.<sup>[4]</sup>

Wie in Schema 1 gezeigt, gibt es in einem idealisierten Wirkungsmechanismus eines Katalysators keine direkte An-



**Schema 1.** Photochemische Reaktion des prochiralen Substrats **A** in Gegenwart des chiralen Sensibilisators **B**. Es wird angenommen, dass eine Sensibilisierung ausschließlich im Komplex **A-B** stattfindet, wohingegen die Reaktion mit einem Reagens **C** entweder im Komplex oder nach dessen Dissoziation erfolgen kann. Im letztgenannten Fall ist die Reaktion nicht enantioselektiv, und die Produkte **D** und *ent*-**D** werden als Racemat (*rac*-**D**) gebildet (oben), wohingegen im ersten Fall die Reaktion zu einer enantioselektiven Produktbildung führen kann (unten).

regung des Substrats **A** → **A\*** bei einer gegebenen Wellenlänge  $\lambda = c/\nu$ . Vielmehr kann nur im Komplex mit dem chiralen Sensibilisator **B** eine Anregung im Sinne von **A-B** → **\*A-B** erfolgen. Die Situation wird überdies dadurch kompliziert, dass zum einen der Sensibilisator eine exzellente Differenzierung von enantiotopen Seiten oder Gruppen gewährleisten muss und dass zum anderen die Folgereaktion des Substrats zum Produkt schneller erfolgen muss als dessen Dissoziation **\*A-B** → **A\*** + **B** vom Sensibilisator. Die erstgenannte Komplikation ist der Grund dafür, dass viele brauchbare Sensibilisatoren (z.B. chirale Ketone für einen Triplett-Energietransfer)<sup>[5]</sup> keine hohen Selektivitäten lieferten, obwohl sie durchaus katalytisch aktiv waren. Die zweitgenannte Komplikation ist vermutlich der Grund dafür, dass ein kürzlich beschriebener chiraler Triplett-Sensibilisator für eng verwandte Substratklassen einmal eine hohe und einmal eine niedrige Enantioselektivität in einer intramolekularen [2+2]-Photocycloaddition hervorrief.<sup>[6]</sup>

Für den Fall einer intermolekularen Reaktion mit einem Reagens **C** ist die Frage der Dissoziation der angeregten Spezies **A\*** besonders entscheidend, denn nur dann, wenn die Reaktion mit **C** extrem schnell erfolgt oder wenn der Kom-

[\*] M. Sc. M. M. Maturi, Prof. Dr. T. Bach  
Lehrstuhl für Organische Chemie I und Catalysis Research Center (CRC), Technische Universität München  
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)  
E-Mail: thorsten.bach@ch.tum.de  
Homepage: [http://www.oc1.ch.tum.de/home\\_en/](http://www.oc1.ch.tum.de/home_en/)

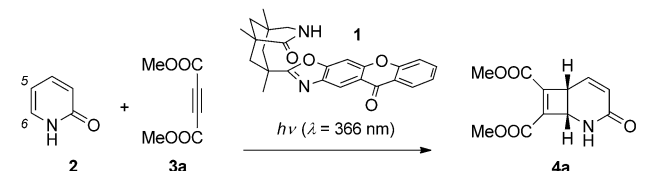
[\*\*] Dieses Projekt wurde von der DFG und dem FCI unterstützt. M.M.M. ist Stipendiat des Graduiertenkollegs 1626 „Chemische Photokatalyse“. Wir danken Olaf Ackermann, Florian Mayr und Marcus Wegmann für Ihre Hilfe bei der HPLC-Analyse sowie Dr. Andreas Bauer für wertvolle Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201403885> zu finden.

plex \*A-B sehr stabil ist, können hohe Enantioselektivitäten erzielt werden. Lange schien es so zu sein, als ob die Existenz eines Singlett-Exciplexes die einzige Möglichkeit sei, signifikante Enantioselektivitäten in einer katalytischen intermolekularen Photoreaktion zu erzielen.<sup>[7]</sup> Wir zeigen nun, dass bei geeigneter Wahl der Reaktionspartner und des Katalysators auch Triplett-Reaktionen mit hohen Enantioselektivitäten verlaufen können.<sup>[8]</sup>

Auf der Suche nach Triplett-sensibilisierten intermolekularen [2+2]-Photocycloadditionen<sup>[10]</sup> fiel uns eine Arbeit von Somekawa et al. auf, die sich mit der Reaktion von 2-Pyridonen und Acetylendicarbonsäureestern beschäftigte.<sup>[11]</sup> Bei Bestrahlung mit einem Hg-Hochdruckstrahler (Pyrex-Filter) in Gegenwart von Benzophenon als Triplett-Sensibilisator und in Acetonitril als Lösungsmittel hatten die Autoren geringe Ausbeuten der [2+2]- und [4+2]-Addukte erhalten (12–18 %). Wir wiederholten diese Versuche unter modifizierten Bedingungen und unter Verwendung des chiralen Triplett-Sensibilisators **1**<sup>[12]</sup> (Tabelle 1). Beim Studium der von So-

**Tabelle 1:** Optimierung der Reaktionsbedingungen für die enantioselective, intermolekulare [2+2]-Photocycloaddition des Pyridons **2** mit Alkin **3a** in Gegenwart des chiralen Xanthons **1**.



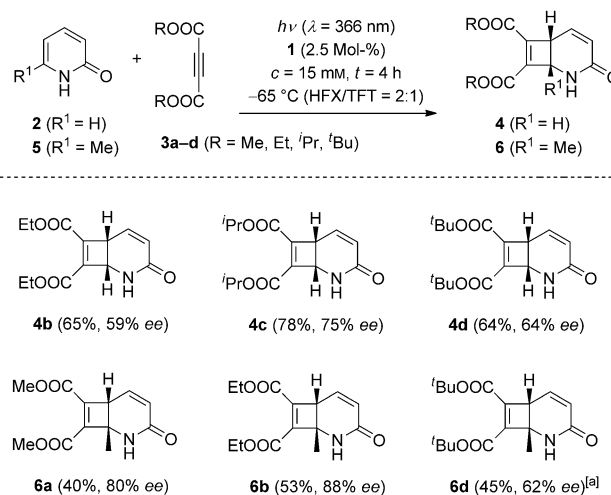
Nr.	<i>c</i> [mm]	<b>1</b> <sup>[a]</sup> [Mol-%]	<b>3a</b> [Äquiv.]	LM <sup>[b]</sup> [%TFT]	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> <sup>[c]</sup> [h]	Ausb. <sup>[d]</sup> [%]	<i>ee</i> <sup>[e]</sup> [%]
1	10	–	10	100	30	1	– <sup>[f]</sup>	–
2	10	10	10	100	30	1	42	6
3	10	10	10	100	–25	2	42	22
4	10	10	50	100	–25	1	40	42
5	10	10	100	100	–25	1	42	42
6	20	10	100	100	–25	3	61	44
7	20	10	50	33	–65	1	55	48
8	20	5	50	33	–65	4	71	48
9	20	2.5	50	33	–65	4	55 <sup>[g]</sup>	49
10	15	2.5	50	33	–65	4	70	49

[a] Alle Reaktionen wurden in einem Rayonet-RPR-100-Reaktor mit 16 Fluoreszenzlampen (8 W, Emissionsmaximum bei  $\lambda = 366$  nm)<sup>[9]</sup> als Lichtquelle durchgeführt. [b] Als Lösungsmittel (LM) fungierte Trifluortoluol (TFT) im angegebenen Volumenverhältnis mit Hexafluor-*m*-xylol (HFX). [c] Bestrahlungsdauer für einen vollständigen Umsatz. [d] Ausbeute an isoliertem Produkt. [e] Der Enantiomerenüberschuss (*ee*) wurde aus dem durch HPLC bestimmten Verhältnis der Enantiomere berechnet. [f] Kein Umsatz. [g] Unvollständiger Umsatz.

mekawa et al. beschriebenen Reaktion von 2-Pyridon (**2**) und Acetylendicarbonsäuremethylester (**3a**) beobachteten wir bei einer Bestrahlungswellenlänge von  $\lambda = 366$  nm keine Hintergrundreaktion (Tabelle 1, Nr. 1). In Gegenwart des Katalysators unter ansonsten gleichen Bedingungen ergab sich ein klarer Hinweis auf einen enantioselectiven, katalytischen Reaktionsverlauf (Tabelle 1, Nr. 2), und es zeigte sich, dass mit hoher Selektivität das 5,6-Additionsprodukt **4a** des Pyridons gebildet wurde.

Bei niedriger Reaktionstemperatur stieg die Enantioselectivität an (Tabelle 1, Nr. 3), und erwarteterweise führte auch die Erhöhung der Alkinmenge zu einer Verbesserung der Enantioselectivität (Tabelle 1, Nr. 4 und 5). Eine Erhöhung der Substratkonzentration ergab eine erhebliche Steigerung der Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 6). Durch empirische Studien fanden wir, dass ein 2:1-Gemisch von Hexafluor-*m*-xylol (HFX) und Trifluortoluol (TFT) einen niedrigen Schmelzpunkt aufweist und darin Reaktionen bei Temperaturen von bis zu  $-65$  °C möglich sind (Tabelle 1, Nr. 7–9). Unter diesen Bedingungen konnte die Katalysatormenge auf 2.5 Mol-% gesenkt werden, ohne dass wesentliche Einbußen bei Ausbeute und Enantioselectivität zu verzeichnen waren (Tabelle 1, Nr. 10). Die Bedingungen von Tabelle 1, Nr. 8 und 10 wurden als optimal identifiziert und entsprechend in anderen Reaktionen verwendet.

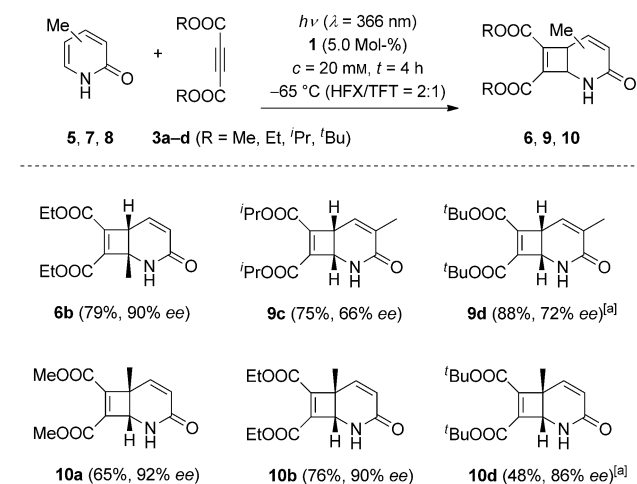
In einer ersten Versuchsreihe (Schema 2) wurde die Größe des Estersubstituenten verändert und 2-Pyridon (**2**)



**Schema 2.** Enantioselective intermolekulare [2+2]-Photocycloaddition von 2-Pyridon (**2**) und 6-Methyl-2-pyridon (**5**) mit den Alkinen **3**. Alle Reaktionen wurden in einem Rayonet-RPR-100-Reaktor mit 16 Fluoreszenzlampen (8 W, Emissionsmaximum bei  $\lambda = 366$  nm)<sup>[9]</sup> als Lichtquelle unter den angegebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. [a] Der *ee*-Wert wurde nach saurer Hydrolyse ( $\text{CF}_3\text{COOH}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Methylierung ( $\text{TMSCHN}_2$  (TMS = Trimethylsilyl) in  $\text{PhH}/\text{MeOH}$ ) durch HPLC-Analyse des entsprechenden Dimethylesters bestimmt.

mit verschiedenen Estern **3b–d** umgesetzt. Es ergab sich gegenüber dem Produkt des Dimethylesters **4a** (Tabelle 1, 49% *ee*) eine signifikante Verbesserung des *ee*-Wertes bei Verwendung des Diisopropylesters (Produkt **4c**, 75% *ee*). Ein klarer Größeneinfluss war nicht erkennbar, weshalb in den folgenden Experimenten stets vier Acetylendicarbonsäureester ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}, t\text{Bu}$ ) eingesetzt wurden. Eine vollständige Übersicht der Versuche findet sich in den Hintergrundinformationen. Als optimales Estersubstrat für eine hoch enantioselective Reaktion des 6-Methyl-2-pyridons (**5**) entpuppte sich Acetylendicarbonsäureethylester (**3b**), und das entsprechende Produkt **6b** wurde in einer Ausbeute von 53% und mit 88% *ee* isoliert (Schema 2).

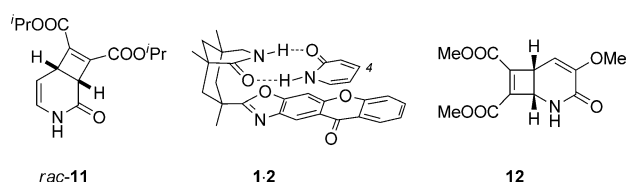
Für andere Pyridone zeigte sich, dass bei einer Katalysatorbeladung von 2.5 Mol-% Bestrahlungszeiten über vier Stunden notwendig waren, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen. Angesichts der nur moderaten Stabilität des Sensibilisators, der im angeregten Zustand durch intermolekulare Wasserstoffabstraktion zersetzt wird,<sup>[9,13]</sup> schien für solche Pyridone eine Erhöhung der Katalysatorbeladung notwendig, und die Reaktionsbedingungen entsprachen für diese Fälle denen von Nr. 8 der Tabelle 1. Unter diesen Bedingungen (Schema 3) konnte die bereits hohe Enantioselektivität für



**Schema 3.** Enantioselektive intermolekulare [2+2]-Photocycloaddition verschiedener Methyl-substituierter 2-Pyridone mit den Alkinen **3** bei höherer Konzentration und Katalysatorbeladung. Alle Reaktionen wurden in einem Rayonet-RPR-100-Reaktor mit 16 Fluoreszenzlampen (8 W, Emissionsmaximum bei  $\lambda = 366$  nm)<sup>[9]</sup> als Lichtquelle unter den angegebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. [a] Der *ee*-Wert wurde nach saurer Hydrolyse ( $\text{CF}_3\text{COOH}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Methylierung ( $\text{TMSCHN}_2$  in  $\text{PhH}/\text{MeOH}$ ) durch HPLC-Analyse des entsprechenden Dimethylesters bestimmt.

das Produkt **6b** noch weiter gesteigert werden (90% *ee*), und auch die Ausbeute erhöhte sich signifikant (79%). Die besten Selektivitäten und Ausbeuten wurden im Falle von 3-Methyl-2-pyridon (**7**) für die Produkte **9c** und **9d** der Isopropyl- und *tert*-Butylester erzielt. Die Ausbeuten waren in einem sehr guten Bereich (75 bzw. 88%), die Enantioselektivitäten gut (66 bzw. 72% *ee*). Spitzenreiter in Sachen Enantioselektivität war 5-Methyl-2-pyridon (**8**), dessen Photocycloaddition an den Acetylendicarbonsäureester **3a** mit 92% *ee* verlief (Schema 3, Produkt **10a**). Auch die beiden Ester **3b** und **3d** ergaben hohe Enantioselektivitäten (90% *ee* für **10b** und 86% *ee* für **10d**).

Außer der Tatsache, dass in den gezeigten Beispielen der Katalysator **1** eine bislang nicht erreichte Effektivität beim Chiralitätstransfer leistet, ist auch erwähnenswert, dass die Reaktionsbedingungen der Katalyseexperimente auch die Typ- und Regioselektivität der [2+2]-Photocycloaddition beeinflussen. Zur Herstellung racemischer Photoprodukte wurden die Reaktionen der genannten Pyridone mit Benzophenon als Sensibilisator durchgeführt, wobei als Nebenreaktion häufig eine 3,4-Addition auftrat. So wurde das Dihy-



**Schema 4.** Nebenprodukt *rac*-**11** der Reaktion von **2** und **3c** bei Durchführung mit Benzophenon als Sensibilisator; Modell zur Ableitung der Seitendifferenzierung im Komplex **1-2**; Produkt **12** der Reaktion von 3-Methoxy-2-pyridon mit Diester **3a**.

dropyridon *rac*-**11** (Schema 4) als Nebenprodukt der [2+2]-Photocycloaddition von Pyridon **2** und Diester **3c** in einem Verhältnis von ca. 1:3 relativ zum Hauptprodukt *rac*-**4c** identifiziert. Derartige 3,4-Additionsprodukte wurden in den Katalyseexperimenten ebenso wenig isoliert wie die von Somakawa et al. beschriebenen [4+2]-Additionsprodukte.

Bei der Zuordnung der Absolutkonfiguration gehen wir davon aus, dass die Pyridone so, wie für 2-Pyridon (**2**) in Schema 4 gezeigt, an den Katalysator **1** binden. Lumineszenzmessungen<sup>[14,15]</sup> und Rechnungen<sup>[16]</sup> belegen eine klare Präferenz der 2-Pyridonform gegenüber der tautomeren 2-Hydroxypyridinform. Das gezeigte Bindungsmotiv wurde bereits zuvor für andere Pyridone und Dihydropyridone etabliert, die an Template mit einem 1,5,7-Trimethyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-2-on-Gerüst binden, und erklärte schlüssig die in den Reaktionen dieser Substrate gefundene Absolutkonfiguration.<sup>[17]</sup> Analog wird im Komplex **1-2**<sup>[18]</sup> ein Angriff von der Oberseite angenommen, woraus die in Tabelle 1 und Schemata 2 und 3 gezeigte Absolutkonfiguration resultiert. Es ist wahrscheinlich, dass der Methylsubstituent je nach Position am Pyridonring eine gewisse Änderung der Orientierung bedingt, die sich wiederum in einer Veränderung der Enantioselektivität widerspiegelt. Gravierend ist das Einbringen des Methylsubstituenten in die 4-Position des Pyridons, denn diese Methylgruppe weist zur Carbonylgruppe des Xanths und ist für eine Wasserstoffabstraktion ideal positioniert. Die rasche Zersetzung des Katalysators ist die Folge. In gleicher Weise könnte die Tatsache, dass bei der enantioselektiven Bildung des Produkts **12** aus 3-Methoxy-2-pyridon und Acetylendicarbonsäuremethylester (**3a**) die Katalyse nach geringen Umsätzen (16% Ausbeute) endet, auf eine Zersetzung des Katalysators zurückzuführen sein.

Es ist uns gelungen, zum ersten Mal eine intermolekulare [2+2]-Photocycloaddition durch katalytische Mengen eines chiralen Triplett-Sensibilisators mit hoher Enantioselektivität durchzuführen. Dabei ist die niedrige Katalysatorbeladung besonders bemerkenswert, denn es werden mit 2.5 Mol-% des Katalysators Enantioselektivitäten von bis zu 88% *ee*, mit 5 Mol-% bis zu 92% *ee* erzielt. Dieses Ergebnis ist auf das Zusammenspiel einiger Faktoren zurückzuführen, von denen die effektive Anbindung der Substrate über Wasserstoffbrücken an den Katalysator, die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Addition des Alkins an das angeregte Substrat und die hohe Seitendifferenzierung durch das 1,5,7-Trimethyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-2-on-Gerüst am wichtigsten zu sein scheinen. Weitere Untersuchungen der mechanistischen Details sollen helfen, den genauen Reaktionsverlauf besser

aufzuklären und das Konzept der enantioselektiven Katalyse durch Triplett-Sensibilisierung auf weitere Substrate zu übertragen.

Eingegangen am 1. April 2014

Online veröffentlicht am 2. Juni 2014

**Stichwörter:** Cycloadditionen · Enantioselektivität · Organokatalyse · Photochemie · Sensibilisatoren

- [1] P. J. Walsh, M. C. Kozlowski, *Fundamentals of Asymmetric Catalysis*, University Science Books, Sausalito, **2009**.
- [2] Übersichten: a) H. Rau, *Chem. Rev.* **1983**, 83, 535–547; b) Y. Inoue, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 741–770; c) P. Wessig, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2224–2227; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2168–2171; d) C. Müller, T. Bach, *Aust. J. Chem.* **2008**, 62, 557–564; e) C. Yang, Y. Inoue, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, DOI: 10.1039/c3cs60339c.
- [3] Neuere Übersicht zur Photoorganokatalyse: D. Ravelli, M. Fagnoni, A. Albini, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 97–113.
- [4] a) G. S. Hammond, R. S. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3256–3257; b) S. L. Murov, R. S. Cole, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2957–2958.
- [5] Beispiele: a) C. Ouannès, R. Beugelmans, G. Roussi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 8472–8474; b) L. Horner, J. Klaus, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1232–1257; c) M. Demuth, P. R. Raghavan, C. Carter, K. Nakano, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1980**, 63, 2434–2439; d) D. F. Cauble, V. Lynch, M. J. Krische, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 15–21.
- [6] C. Müller, M. M. Maturi, A. Bauer, M. C. Cuquerella, M. A. Miranda, T. Bach, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 16689–16697.
- [7] Beispiele: a) J.-I. Kim, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9635–9637; b) S. Asaoka, T. Wada, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3008–3027; c) G. Fukuhara, T. Mori, Y. Inoue, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 6714–6727.
- [8] Alternative Strategien zur enantioselektiven Katalyse der [2+2]-Photocycloaddition: a) R. Brimiouille, T. Bach, *Science* **2013**, 342, 840–843; b) J. Du, K. L. Skubi, D. M. Schultz, T. P. Yoon, *Science* **2014**, 344, 392–396.
- [9] M. M. Maturi, M. Wenninger, R. Alonso, A. Bauer, A. Pöthig, E. Riedle, T. Bach, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 7461–7472.
- [10] Übersichten: a) M. T. Crimmins, T. L. Reinhold, *Org. React.* **1993**, 44, 297–588; b) D. I. Schuster, G. Lem, N. A. Kaprinidis, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 3–22; c) J. Mattay, R. Conrads, R. Hoffmann, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* 4. Aufl., Bd. E21c (Hrsg.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, **1995**, S.3085–3132; d) J.-P. Pete, *Adv. Photochem.* **1996**, 21, 135–216; e) P. Margaretha in *Molecular and Supramolecular Photochemistry*, Bd. 12 (Hrsg.: A. G. Griesbeck, J. Mattay), Marcel Dekker, New York, **2005**, S. 211–237; f) J. Iriondo-Alberdi, M. F. Greaney, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4801–4815; g) N. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 1052–1103; h) T. Bach, J. P. Hehn, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 1032–1077; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1000–1045.
- [11] K. Somekawa, Y. Okumura, K. Uchida, T. Shimo, *J. Heterocycl. Chem.* **1988**, 25, 731–734.
- [12] C. Müller, A. Bauer, T. Bach, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6767–6769; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6640–6642.
- [13] R. Alonso, T. Bach, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 4457–4460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4368–4371.
- [14] Aus dem Phosphoreszenzmaximum für **2** ( $\lambda_{\text{max}} = 476 \text{ nm}$ ) bei 77 K in EtOH/MeOH (9:1) kann man seine Triplettenergie zu 251 kJ mol<sup>-1</sup> abschätzen: K. Kimura, R. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 3343–3344.
- [15] M. Kuzuya, A. Noguchi, T. Okuda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 1423–1427.
- [16] V. Barone, C. Adamo, *J. Photochem. Photobiol. A* **1994**, 80, 211–219.
- [17] a) T. Bach, H. Bergmann, K. Harms, *Org. Lett.* **2001**, 3, 601–603; b) T. Bach, H. Bergmann, H. Brummerhop, W. Lewis, K. Harms, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4512–4521; c) D. Albrecht, F. Vogt, T. Bach, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 4284–4296.
- [18] Übersichten zu Templat-gesteuerten Photoreaktionen: a) J. Svoboda, B. König, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5413–5430; b) B. Bibal, C. Mongin, D. M. Bassani, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, DOI: 10.1039/c3cs60366k.