



# Synthese von Indolen mithilfe von sichtbarem Licht: Photoredoxkatalyse für die Palladium-katalysierte C-H-Aktivierung\*\*

Jochen Zoller, David C. Fabry, Meria A. Ronge und Magnus Rueping\*

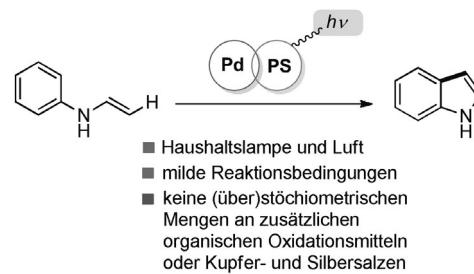
**Abstract:** Eine kombinierte Palladium- und Photoredox-katalysierte C-H-Olefinierung ermöglicht die Synthese von Indolen. Mithilfe von sichtbarem Licht gelingt die direkte C-H-Aktivierung von aromatischen Enaminen, wobei eine Vielzahl von Indolderivaten in guten Ausbeuten unter milden Reaktionsbedingungen zugänglich wird.

Das Indolmotiv stellt einen der wichtigsten Bausteine in biologisch aktiven Verbindungen und Naturstoffen dar und ist daher das Ziel zahlreicher Methodenentwicklungen.<sup>[1]</sup> Neben der Fischer-Indolsynthese,<sup>[2]</sup> sind heutzutage verschiedene Synthesewege unter Verwendung von modernen Übergangsmetallkatalysen bekannt. Die von *ortho*-halogenierten Anilinen ausgehenden Syntheserouten sind häufig mit einer eingeschränkten Zugänglichkeit oder mit hohen Kosten der Startmaterialien behaftet, was einen Nachteil darstellen kann.<sup>[3]</sup> Im Bereich der C-H-Funktionalisierung hat sich die oxidative Palladium(II)-Katalyse als wichtiges Verfahren zur Synthese von komplexen Strukturmotiven etabliert. Nach dem ersten Bericht von Fujiwara und Moritani<sup>[4]</sup> über die oxidative Heck-Reaktion wurde die heute als Fujiwara-Moritani-Reaktion bezeichnete Umsetzung ausgiebig untersucht. Die Verwendung von abspaltbaren dirigierenden Gruppen am aromatischen oder heteroaromatischen Baustein ermöglicht die *ortho*-Olefinierung mit häufig guten Ausbeuten und Regioselektivitäten.<sup>[5]</sup>

Im Jahre 2002 berichteten van Leeuwen und Mitarbeiter über die oxidative Kupplung von Aniliden und Olefinen.<sup>[6]</sup> Unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und stöchiometrischen Mengen an Benzochinon (BQ) konnte die Olefinierung erfolgreich durchgeführt werden. Dabei diente das Carbonyl-Sauerstoffatom als dirigierende Gruppe. Weiterhin beschrieben Lu und Mitarbeiter eine intramolekulare Fujiwara-Moritani-Reaktion mit demselben Katalysatorsystem  $\text{Pd}/\text{BQ}$  zur Synthese von Carbazolen ausgehend von 3-(3'-Alkenyl)indol-Derivaten.<sup>[7]</sup> Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass Indole sich für intermolekulare Olefinierungen eignen. Stöchiometrische Mengen an  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (2 Äquiv.) zusammen mit  $\text{PdCl}_2$

(10 Mol-%) führten zur erfolgreichen Kupplung von N-geschützten Indolen und hochsubstituierten Olefinen.<sup>[8]</sup> Nichtsdestotrotz haben die oxidative Heck-Reaktion und deren Variation mit unterschiedlichen Metallen immer noch den entscheidenden Nachteil, dass die nach der reduktiven Eliminierung gebildete Metallspezies durch ein externes Oxidationsmittel reoxidiert werden muss, um einen neuen Katalyzyklus zu starten. Obwohl in den vergangenen Jahren Verbesserungen hinsichtlich einer Verringerung der großen Mengen an verwendeten Oxidationsmittel, wie Kupfer- oder Silbersalze,<sup>[9]</sup> durch beispielsweise die Verwendung von molekularem Sauerstoff<sup>[10]</sup> erzielt wurden, sind dennoch verhältnismäßig große Mengen zur Regenerierung des Katalysators nötig.

Basierend auf unseren Erfahrungen im Bereich der Photoredoxkatalyse und jüngsten Ergebnissen von Sanford und Mitarbeitern zur Kupplung von Diazonium- und Iodoniumsalzen mit Arenen<sup>[11,12]</sup> entschieden wir uns, die Palladium-katalysierte C-H-Olefinierung von aromatischen Enaminen zur Synthese von Indolen zu untersuchen. Dabei sollten geringe Mengen eines Photokatalysators<sup>[13]</sup> in Gegenwart von sichtbarem Licht die Reoxidation des Pd-Katalysators ermöglichen (Schema 1). Somit könnte die Verwendung von



**Schema 1.** Kombination von Photoredox- und  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Katalyse in der Synthese von Indolen.

(über)stöchiometrischen Mengen an Oxidationsmitteln/Metallsalzen verhindert werden, was im Sinne einer atomökonomischen Reaktion wünschenswert wäre. Hier berichten wir nun erstmals über die Entwicklung einer Indolsynthese unter Verwendung einer Kombination aus Palladiumkatalyse und Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht.

Wir begannen unsere Untersuchungen mit der intramolekularen Cyclisierung von aromatischen Enaminen. Diese Reaktion wurde ursprünglich unter Verwendung von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und drei Äquivalenten an  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  durchgeführt.<sup>[14]</sup> Die Ersetzung des Kupferadditivs durch nur 1 Mol-% des Photoredoxkatalysators führte nach Reaktionsoptimierung tatsächlich zum Produkt **2a** in 46% Ausbeute (Tabelle 1,

[\*] Dipl.-Chem. J. Zoller, M. Sc. D. C. Fabry, B. Sc. M. A. Ronge, Prof. Dr. M. Rueping  
Institut für Organische Chemie, RWTH Aachen  
Landoltweg 1, 52074 Aachen (Deutschland)  
E-Mail: magnus.rueping@rwth-aachen.de

[\*\*] Die Forschung, die zu diesen Ergebnissen führte, wurde unter anderem mit Mitteln des Europäischen Forschungsrates unter dem Siebten Rahmenprogramm der Europäischen Union (FP/2007-2013)/ERC Grant Agreement 617044 (SunCatChem) finanziert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201405478> zu finden.

**Tabelle 1:** Untersuchung von verschiedenen Pd-Komplexen in der kombinierten C-H-Olefinierung.



Nr. <sup>[a]</sup>	Katalysator	Ausbeute <sup>[b]</sup> [%]
1	Pd(OAc) <sub>2</sub>	46
2	[Pd(MeCN) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	27
3	[Pd(MeCN) <sub>2</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	24
4	[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ]	— <sup>[g]</sup>
5	[{Cp*RhCl <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]/AgSbF <sub>6</sub>	— <sup>[c,g]</sup>
6	AgSbF <sub>6</sub>	— <sup>[d,g]</sup>
7	[{Cp*RhCl <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]/AgSbF <sub>6</sub>	— <sup>[e]</sup>
8	AgSbF <sub>6</sub>	— <sup>[f]</sup>

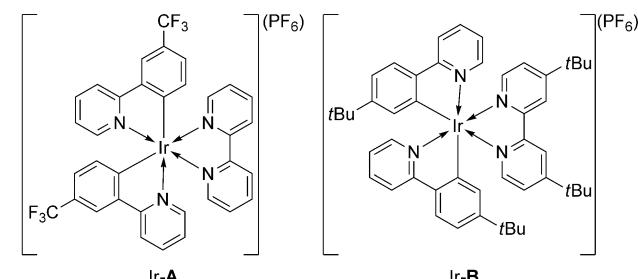
[a] 0.1 mmol **1a**, 3 Äquiv. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1 Mol-% Photoredoxkatalysator, 10 Mol-% Pd-Katalysator in DMF bei 120°C mithilfe von 11-W-Haushaltlampe. [b] Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung. [c] 1 Mol-% Rh-Katalysator und 4 Mol-% AgSbF<sub>6</sub>, 1 Äquiv. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. [d] 5 Mol-% AgSbF<sub>6</sub>. [e] 1 Mol-% Rh-Katalysator und 4 Mol-% AgSbF<sub>6</sub> in PhCl, 80°C. [f] 4 Mol-% AgSbF<sub>6</sub> in PhCl, 80°C. [g] Zersetzung des Startmaterials.

Nr. 1). Diese Ergebnisse zeigten, dass der Photoredoxkatalysator zur Regenerierung des Palladiumkatalysators genutzt werden kann, und sie ermutigten uns, eine Reihe von verschiedenen Palladiumkatalysatoren in der Indolsynthese zu testen. Unter den verschiedenen Pd-Quellen ergab Pd(OAc)<sub>2</sub> die höchsten Ausbeuten. Zusätzliche Acetonitril-Liganden am Palladium mit stark oder schwach koordinierenden Genionen, z. B. Chlorid bzw. Tetrafluoroborat, führten nur zu unzureichender Bildung des gewünschten Produkts (Tabelle 1, Nr. 2 und 3).

Wenn [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>] in der Reaktion als Katalysator eingesetzt wurde, konnte nur die Zersetzung des Startmaterials beobachtet werden (Tabelle 1, Nr. 4), was zu der Annahme führte, dass die Reaktion stark vom elektronischen und sterischen Charakter des Pd<sup>II</sup>-Katalysators abhängt. Da Rhodium ebenfalls in der Lage ist, C(Aryl)-H-Bindungen zu aktivieren, entschieden wir uns, auch das häufig verwendete [{Cp\*RhCl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]/AgSbF<sub>6</sub>-Katalysatorsystem in der Reaktion zu testen. Jedoch konnte sowohl in DMF als auch in Chlorbenzol lediglich die Zersetzung des Startmaterials beobachtet werden. Gleichermaßen wurde beobachtet, wenn nur AgSbF<sub>6</sub> in der Reaktion eingesetzt wurde (Tabelle 1, Nr. 5–8).

Unsere früheren Beobachtungen zu Ir- und Ru-Komplexen in der Photoredoxkatalyse zeigten eine drastische Abhängigkeit sowohl von den Liganden als auch von den Lösungsmitteln.<sup>[15]</sup> Daher untersuchten wir nicht nur verschiedene Photoredoxkatalysatoren, sondern darüber hinaus auch eine Reihe von verschiedenen Lösungsmitteln. Auch hier zeigte sich, dass die Leistung des Katalysesystems stark vom Lösungsmittel abhängt. So wurden lediglich Umsätze in DMF beobachtet, wobei mit [Ir(bpy)(ppy)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> als Katalysator eine Ausbeute von 66% für das entsprechende Indol erzielt werden konnte (Tabelle 2, Nr. 6). Chlorierte Lösungsmittel wie DCE oder Chlorbenzol (Tabelle 2, Nr. 2, 3, 7, 8) sowie

**Tabelle 2:** Screening von Reaktionsbedingungen für die Cyclisierungsreaktion.



Nr. <sup>[a]</sup>	Photokatalysator	Solvent	Ausbeute <sup>[b]</sup> [%]
1	[Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	DMF	46
2	[Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	PhCl	—
3	[Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	DCE	—
4	[Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	MeCN	—
5	[Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	EtOH	—
6	[Ir(bpy)(ppy) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	DMF	66
7	[Ir(bpy)(ppy) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	PhCl	—
8	[Ir(bpy)(ppy) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	DCE	—
9	[Ir(bpy)(ppy) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	MeCN	—
10	[Ir(bpy)(ppy) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	EtOH	—
11	Ir-A	DMF	55
12	Ir-B	DMF	71
13	[Ir(bpy)(ppy) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	DMF	95 <sup>[c]</sup>
14	[Ir(bpy)(ppy) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	DMF	42 <sup>[d]</sup>
15	[Ir(bpy)(ppy) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	DMF	32 <sup>[e]</sup>
16	—	DMF	—
17	[Ir(bpy)(ppy) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	DMF	Spuren <sup>[f]</sup>
18	[Ir(bpy)(ppy) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	DMF	— <sup>[g]</sup>
19	[Ir(bpy)(ppy) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	DMF	— <sup>[h]</sup>
20	—	DMF	— <sup>[i]</sup>
21	—	DMF	— <sup>[j,n]</sup>
22	[Ir(bpy)(ppy) <sub>2</sub> ]PF <sub>6</sub>	DMF	46 <sup>[k]</sup>
23	—	DMF	— <sup>[l,n]</sup>
24	—	DMF	53 <sup>[m]</sup>

[a] 0.1 mmol **1a**, 3 Äquiv. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1 Mol-% Photoredoxkatalysator, 10 Mol-% Pd-Katalysator in DMF bei 120°C mithilfe einer 11-W-Haushaltlampe. [b] Ausbeute nach säulenchromatographischer Aufreinigung. [c] 3 Mol-% Photoredoxkatalysator, O<sub>2</sub><sup>2-</sup> wurde während der Reaktion detektiert. [d] 1 Äquiv. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. [e] Keine Base. [f] Ar-Atmosphäre. [g] Kein Pd-Katalysator. [h] Kein Pd, keine Base. [i] Kein Pd. [j] O<sub>2</sub>-Atmosphäre. [k] Ar-Atmosphäre, 100 Mol-% Photoredoxkatalysator. [l] 1.5 Äquiv. KO<sub>2</sub>, Ar-Atmosphäre. [m] 0.5 Äquiv. KO<sub>2</sub>, Ar-Atmosphäre. [n] Zersetzung des Startmaterials.

polar-aprotische oder protische Lösungsmittel wie Acetonitril oder Ethanol (Tabelle 2, Nr. 4, 5, 9 und 10) führten zu keinem Umsatz.<sup>[16]</sup>

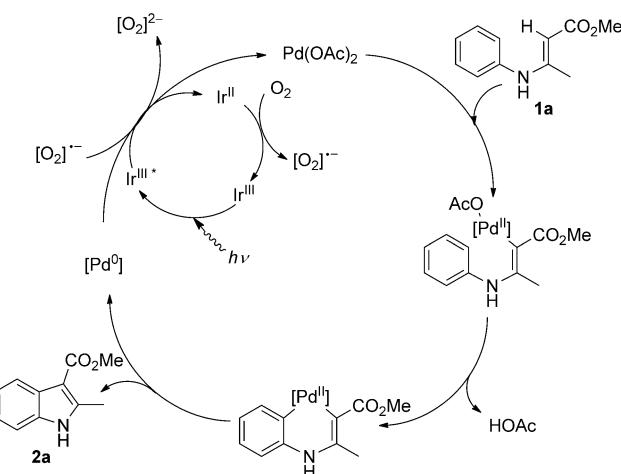
Als nächstes wurden die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Iridium-Katalysators analysiert. Ein Wechsel zu elektronenarmen Liganden (Ir-A; Tabelle 2, Nr. 11) führte zu verringerten Ausbeuten von 55%, wohingegen elektronenreiche Liganden (Ir-B; Tabelle 2, Nr. 12) das Indol **2a** in etwas höheren Ausbeuten von 71% lieferte. Unter

Verwendung von 3 Mol-%  $[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$  konnte das Produkt schließlich in 95 % Ausbeute isoliert werden (Tabelle 2, Nr. 13). Um nun die Rolle der anorganischen Base zu untersuchen, wurde die Reaktion mit verringriger Menge an  $\text{K}_2\text{CO}_3$  durchgeführt (Tabelle 2, Nr. 14 und 15). Dabei zeigte sich, dass geringere Mengen oder schließlich das Auslassen einer Base nur zu schlechteren Ausbeuten führt. Schließlich wurden Kontrollexperimente durchgeführt, die darüber hinaus auch weitere Einblicke in den Mechanismus geben konnten.

Zunächst wurde die Reaktion in Abwesenheit des Photoredoxkatalysators durchgeführt, wobei kein Umsatz beobachtet werden konnte (Tabelle 2, Nr. 16) was den Rückschluss zulässt, dass kein weiteres Oxidationsmittel während der Reaktion zugegen ist oder währenddessen gebildet wird. In Abwesenheit von Sauerstoff wurde zunächst nur geringer Umsatz beobachtet (Tabelle 2, Nr. 17), was darauf hindeutet, dass der Photoredoxkatalysator als externes Oxidationsmittel für die  $[\text{Pd}^0]$ -Spezies fungieren kann. Dies wird weiterhin bestätigt, wenn 100 Mol-% des Photoredoxkatalysators unter Argonatmosphäre eingesetzt werden. In diesem Fall wurden 46 % des entsprechenden Produkts isoliert (Tabelle 2, Nr. 22).<sup>[17]</sup> Somit kann in Gegenwart von Sauerstoff der Pd-Katalysator durch das Photoredoxsystem regeneriert werden.

Nichtsdestotrotz kann nicht ausgeschlossen werden, dass Peroxospezies, die während der Reaktion in Gegenwart von Sauerstoff gebildet werden und auch als  $\text{O}_2^{2-}$ -Anionen detektiert wurden,<sup>[18]</sup> simultan als externes Oxidationsmittel fungieren. Um diese Hypothese zu verifizieren, wurde Kaliumhyperoxid als Oxidationsmittel unter Argonatmosphäre in Abwesenheit eines Photoredoxkatalysators eingesetzt. Eine Ausbeute von 53 % für eine Reaktion mit 0.5 Äquivalenten an  $\text{KO}_2$  bestätigte, dass das *in situ* gebildete Hyperoxid-Anion als externes Oxidationsmittel wirken kann. Wenn jedoch überstöchiometrische Mengen an  $\text{KO}_2$  eingesetzt wurden, wurde Zersetzung des Startmaterials und des Produkts beobachtet. Um auszuschließen, dass Sauerstoff selbst als externes Oxidationsmittel fungieren kann, wurde die Reaktion unter Sauerstoffatmosphäre in Abwesenheit des Photoredoxkatalysators durchgeführt (Tabelle 2, Nr. 21). In diesem Fall wurde nur Zersetzung des Startmaterials beobachtet. Um darüber hinaus auszuschließen, dass eine Hintergrundreaktion abläuft, die zur Bildung des Produkts führt, wurde die Reaktion ohne Palladiumkatalysator, ohne Palladium und Base und ohne Additive durchgeführt (Tabelle 2, Nr. 18–20). In allen Fällen wurde kein Umsatz des Substrats **1a** beobachtet, wodurch der Schluss getroffen werden darf, dass nur das komplette Katalysatorsystem, bestehend aus dem Zusammenspiel von Palladium- und Photoredoxkatalysator, die Produktbildung bewirkt.

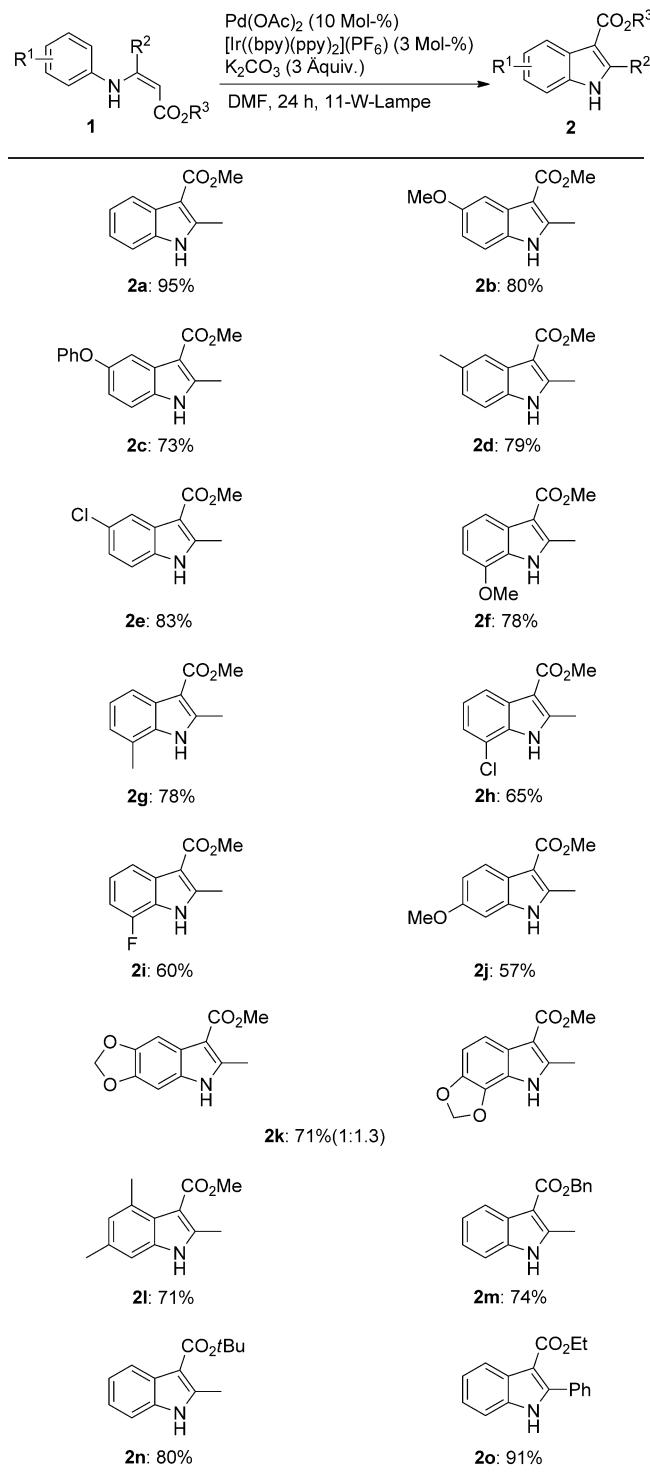
Aus diesen Informationen kann der folgende Mechanismus vorgeschlagen werden: Im ersten Schritt findet die C–H-Aktivierung des Olefins in **1a** statt, gefolgt von der Aktivierung des Areos (Schema 2). Nach reduktiver Eliminierung von Indol **2a** wird  $\text{Pd}^0$  erhalten, das nun sowohl durch den Photoredoxkatalysator als auch durch das *in situ* gebildete Hyperoxid-Anion reoxidiert werden kann, wodurch wieder die katalytisch aktive  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Spezies erhalten wird.



**Schema 2.** Vorgeschlagener Mechanismus für die kombinierte Katalyse.

Nachdem wir optimale Reaktionsbedingungen gefunden und ein generelles Verständnis des Mechanismus erlangt hatten, gingen wir dazu über, die Substratbreite der Ringschluss-Olefinierung zu untersuchen (Tabelle 3). Verschiedene elektronenschiebende Gruppen in *para*-Position führen zu leicht niedrigeren Ausbeuten von 80, 73 und 79 % für die *p*-OMe-, *p*-OPh- und *p*-Me-Derivate **2b–d**. Ein elektronenarmer *p*-Cl-Substituent (**1e**) lieferte das entsprechende Produkt in sehr guter Ausbeute von 83 %. Entgegengesetzte Resultate wurden erhalten, wenn Variationen in der *ortho*-Position untersucht wurden. Eine elektronenreiche OMe-Gruppe führte zu einer Ausbeute von 78 % für das Indol **2f**, wohingegen mit einem Chlorsubstituent sich das entsprechende Produkt **2h** nur in moderaten Ausbeuten isolieren ließ (65 %). Die niedrigsten Ausbeuten wurden erhalten, als *o*-F- (**1i**) und *m*-OMe-substituierte (**1j**) Aniline in der Olefinierung eingesetzt wurden. Darüber hinaus wurden auch mehrfach substituierte Aniline **1k** und **1l** getestet. Die tricyclische Verbindung **2k** wurde als Mischung verschiedener Regioisomere in 71 % Ausbeute isoliert. Weiterhin wurden verschiedenartige Enaminester erfolgreich in der Reaktion eingesetzt und die entsprechenden Produkte in moderaten 74 % für eine Benzyl- (**2m**) bis guten 80 % Ausbeute für eine *tert*-Butyl-Gruppe erhalten. Schließlich wurden Substitutionen in 3-Position untersucht. Eine sehr gute Ausbeute von 91 % für **2o** zeigt, dass der elektronische oder sterische Charakter dort keinen nennenswerten Einfluss auf die Reaktion hat.

Zusammengefasst berichten wir hier über die Entwicklung einer neuen kombinierten Photoredox- und Palladiumkatalyse zur Synthese von hochfunktionalisierten Indolen. Mit katalytischen Mengen an Photoredoxkatalysator in der Gegenwart von sichtbarem Licht, können die sonst üblichen großen Mengen an externen Oxidationsmitteln vermieden werden. Mechanistische Studien zeigen hier erstmals, dass a) der Photoredoxkatalysator in Abwesenheit von Sauerstoff oder b) die *in situ* gebildeten Hyperoxid-Anionen in Gegenwart von Sauerstoff und Photokatalysator als externes Oxidationsmittel dienen können. Interessant scheint in diesem Zusammenhang auch die hier beschriebene sichere

**Tabelle 3:** Substratbreite der Cyclisierungsreaktion.<sup>[a]</sup>

[a] 0.2 mmol Substrat 1, 3 Äquiv.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 3 Mol-%  $[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ , 10 Mol-% Pd-Katalysator in DMF bei 120°C mithilfe einer 11-W-Haushaltslampe, Ausbeuten nach säulenchromatographischer Aufreinigung.

und praktische Alternative<sup>[19]</sup> zu den gewöhnlich vermiedenen Peroxo-basierten Methoden. Da nur geringe Mengen an Oxidationsmittel erzeugt werden, die direkt verbraucht werden, sind Nebenreaktionen von Startmaterial und Produkt nicht zu beobachten. Somit können ansonsten oxida-

tionsempfindliche Substrate verwendet werden, was einen vermehrten Einsatz dieser Methode in der Synthese erwarten lässt.

Eingegangen am 23. Mai 2014  
Online veröffentlicht am 2. Oktober 2014

**Stichwörter:** C-H-Funktionalisierung · Heck-Reaktion · Photokatalyse · Superoxid

- [1] a) G. W. Gribble, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 1045–1075; b) W. Gul, M. T. Hamann, *Life Sci.* **2005**, 78, 442–453; c) D. F. Taber, P. K. Tirunahari, *Tetrahedron* **2011**, 67, 7195–7210; d) M. V. Leskinen, K.-T. Yip, A. Valkonen, P. M. Pihko, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5750–5753; e) Y. Wei, D. Zhao, D. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12988–12991; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 13226–13229; f) M. Inman, C. J. Moody, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 29–41; g) M. Chen, C.-L. Shao, X.-M. Fu, R.-F. Xu, J.-J. Zheng, D.-L. Zhao, Z.-G. She, C.-Y. Wang, *J. Nat. Prod.* **2013**, 76, 547–553; h) J. Qu, L. Fang, X.-D. Ren, Y. Liu, S.-S. Yu, L. Li, X.-Q. Bao, D. Zhang, Y. Li, S.-G. Ma, *J. Nat. Prod.* **2013**, 76, 2203–2209.
- [2] E. Fischer, F. Jourdan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, 16, 2241–2245.
- [3] a) L. Shen, M. Zhang, Y. Wu, Y. Qin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3618–3621; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3674–3677; b) D. R. Stuart, M. Bertrand-Laperle, K. M. N. Burgess, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16474–16475; c) T. Vlaar, E. Ruijter, R. V. A. Orru, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 809–841.
- [4] a) I. Moritani, Y. Fujiwara, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 8, 1119–1121; b) Y. Fujiwara, I. Moritani, S. Danno, R. Asano, S. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7166–7169.
- [5] a) *The Mizoroki–Heck Reaction* (Hrsg.: M. Oestreich), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 345–382; b) J. Le Bras, J. Muzart, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1170–1214.
- [6] a) M. D. K. Boele, G. P. F. van Strijdonck, A. H. M. de Vries, P. C. J. Kamer, J. G. de Vries, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1586–1587.
- [7] A. D. Kong, X. L. Han, X. Y. Lu, *Org. Lett.* **2006**, 8, 1339–1342.
- [8] a) T. Itahara, M. Ikeda, T. Sakakibara, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 1361–1363; b) T. Itahara, K. Kawasaki, F. Ouseto, *Synthesis* **1984**, 236–237.
- [9] a) C. Jia, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 633–639; b) Y. Fujiwara, C. Jia, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 319–324; c) N. P. Grimster, C. Gauntlett, C. R. A. Godfrey, M. J. Gaunt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3125–3129; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3185–3189; d) T. Nishikata, B. H. Lipshutz, *Org. Lett.* **2010**, 12, 1972–1975; e) J. Wencel-Delord, T. Dröge, F. Liu, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 4740–4761; f) Y.-Y. Yu, M. J. Niphakis, G. I. Georg, *Org. Lett.* **2011**, 13, 5932–5935.
- [10] a) X. Ji, H. Huang, Y. Li, H. Chen, H. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7292–7296; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 7404–7408; b) Z. Shi, C. Zhang, C. Tang, N. Jiao, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3381–3430; c) W. Wu, H. Jiang, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 1736–1748; d) Z. Shi, M. Suri, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4892–4896; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 4992–4996; e) L. Meng, K. Wu, C. Liu, A. Lei, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5853–5855; f) X. Ji, H. Huang, W. Wu, H. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5286–5289; g) B. Liu, H.-Z. Jiang, B.-F. Shi, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 1521–1526.
- [11] a) Y. Ye, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9034–9037; b) S. R. Neufeldt, M. S. Sanford, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 3517–3522; jüngste Beispiele kombinierter Übergangsmetall- und Photoredoxkatalyse: c) M. Rueping, R. M. Koenigs, K. Poscharny, D. C. Fabry, D. Leonori, C. Vila, *Chem. Eur. J.* **2012**,

- 18, 5170–5174; d) B. Sahoo, M. N. Hopkinson, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5505–5508.
- [12] Übersichtsartikel zur kombinierten Photoredox- und Metallkatalyse: N. Hoffmann, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 352–371.
- [13] Ausgewählte Übersichtsartikel zur Photokatalyse: a) N. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052–1103; b) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26–58; c) M. Fagnoni, D. Dondi, D. Ravelli, A. Albini, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2725–2756; d) D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1999–2011; e) *Handbook of Synthetic Photochemistry* (Eds.: A. Albini, M. Fagnoni), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; f) *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Hrsg.: A. Griesbeck, M. Oelgemöller, F. Ghetti), CRC, Boca Raton, FL, **2012**; g) D. Ravelli, M. Fagnoni, A. Albini, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 97–113; h) *Chemical Photocatalysis* (Hrsg.: B. König), de Gruyter, Berlin, **2013**; i) M. Reckenthaler, A. Griesbeck, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2727–2744.
- [14] a) S. Würtz, S. Rakshit, J. J. Neumann, T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7230–7233; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7340–7343; b) Z. Shi, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9220–9222; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9354–9356.
- [15] Ausgewählte Artikel: a) M. Rueping, C. Vila, R. M. Koenigs, K. Poscharny, D. C. Fabry, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2360–2362; b) M. Rueping, S. 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. Zhu, R. M. Koenigs, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12709–12711; e) M. Rueping, J. Zoller, D. C. Fabry, K. Poscharny, R. M. Koenigs, T. E. Weirich, J. Mayer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3478–3481; f) M. Rueping, C. Vila, A. Szadkowska, R. M. Koenigs, J. Fronert, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2810–2815; g) S. Zhu, A. Das, L. Bui, H. Z. Zhou, D. P. Curran, M. Rueping, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1823–1829; h) M. Rueping, C. Vila, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2092–2095; i) C. Vila, M. Rueping, *Green Chem.* **2013**, *15*, 2056–2059; j) M. Rueping, C. Vila, T. Bootwicha, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1676–1680; k) H. Hou, S. Zhu, F. Pan, M. Rueping, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2872–2875; l) M. Nakajima, Q. Lefebvre, M. Rueping, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3619–3622; m) D. C. Fabry, J. Zoller, S. Raja, M. Rueping, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10228–10231; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10392–10396.
- [16] Dies legt nahe, dass die Redoxpotentiale des Photoredoxkatalysators sich von bekannten, in Wasser oder Acetonitril ermittelten, Werten unterscheiden. Experimente zur Bestimmung der Redoxpotentiale führen wir gerade durch. Jedoch zeigen erste Experimente, dass die Potentiale in Chlorbenzol und DCE aufgrund der schlechten Löslichkeit/geringen Ionenleitfähigkeiten der Komponenten nicht einfach zu bestimmen sind.
- [17] Dies ist in Übereinstimmung mit der Theorie, da nur ein Elektron pro Photoredoxkatalysator-Molekül übertragen werden kann.
- [18] Nachweisreaktionen auf Wasserstoffperoxid wurden mittels kolorimetrischen Testreagentien sowohl unverdünnt aus der Reaktion als auch nach Verdünnung mit Wasser durchgeführt.
- [19] Eine andere elegante Methode: D. P. Kranz, A. G. Griesbeck, R. Alle, R. Perez-Ruiz, J. M. Neudörfl, K. Meerholz, H.-G. Schmalz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6000–6004; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6102–6106.