



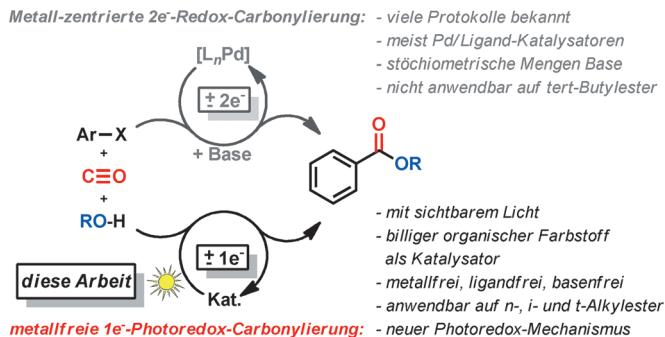
# Metallfreie Carbonylierung durch Photoredoxkatalyse\*\*

Michal Majek und Axel Jacobi von Wangelin\*

**Abstract:** Synthesen von Benzoesäureestern aus Kohlenmonoxid und Arylektrophilen zählen zu den bedeutendsten übergangsmetallkatalysierten Carbonylierungen und finden vielfältige Anwendung in Forschung und Produktion. Diese Reaktionen laufen unter Pd- oder Ni-Katalyse in Gegenwart geeigneter Liganden und stöchiometrischer Mengen Base ab. Wir haben ein alternatives metall-, ligand- und basenfreies Protokoll entwickelt. Die Methode erlaubt die Synthese von Alkylbenzoesäureestern aus Aryldiazoniumsalzen, CO und Alkoholen unter milden Bedingungen durch eine mit sichtbarem Licht getriebene, Eosin-Y-katalysierte Redoxreaktion. Selbst tertiäre Alkylester können in hohen Ausbeuten erhalten werden. DFT-Rechnungen und Radikalfangexperimente belegen den Photoredox-Mechanismus ohne zusätzliche Redoxpartner.

Aromatische Ester sind Schlüsselintermediate in der Synthese von Fein- und Agrochemikalien, Pharmazeutika und Materialien.<sup>[1]</sup> Unter den vielen Synthesemethoden<sup>[2]</sup> sind die Veresterung von Benzoesäuren mit Alkoholen unter Brønsted-/Lewis-Säurekatalyse bei erhöhten Temperaturen sowie die trimodulare Reaktion aromatischer Elektrophile mit geeigneten Abgangsgruppen, Kohlenmonoxid und Alkohol unter Übergangsmetallkatalyse (meist Pd- oder Ni-Komplexe mit Phosphanliganden) die wichtigsten.<sup>[3]</sup> Metallkatalysierte Carbonylierungen finden häufige Anwendung in akademischen und industriellen Synthesen von Carbonylverbindungen.<sup>[4]</sup> CO ist in großen Mengen als Primärprodukt der Vergasung aller Kohlenstoff-basierter Rohstoffe (Öl, Gas, Kohle, Biomasse) verfügbar. Metallkatalysierte Carbonylierungen und Kreuzkupplungen sind mechanistisch eng miteinander verwandt.<sup>[5]</sup> Arylhalogenide sind die wichtigsten Elektrophile beider Reaktionen; Aryldiazoniumsalze bieten jedoch spezielle Vorteile aufgrund des ionischen Charakters, Halogenfreien Zugangs aus Anilinen und Vorliegens einer der besten Abgangsgruppen, Distickstoff ( $N_2$ ). Aryldiazoniumsalze wurden bereits in vielfältigen Kreuzkupplungsprotokollen,<sup>[5]</sup> aber nur wenigen Carbonylierungen zu Benzoesäureestern eingesetzt.<sup>[6]</sup> Der allgemein akzeptierte Mechanismus von metallkatalysierten Carbonylierungen verläuft über eine reduktive Aktivierung der elektrophilen Aryl-X-Spezies, nachfolgende CO-Insertion und nukleophile Substitution mit dem Alkohol in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge

Base.<sup>[7]</sup> Der erste und letzte Schritt sind formal Metall-zentrierte  $2e^-$ -Redoxprozesse, die insgesamt in Redoxneutralität resultieren (Schema 1).<sup>[3]</sup>



Schema 1. Pd-katalysierte vs. photokatalysierte Redox-Carbonylierung.

Hier berichten wir über eine metall- und basenfreie Alternative, die einem bislang unbekannten  $1e^-$ -Redoxmechanismus folgt, der durch sichtbares Licht und einen organischen Farbstoff vermittelt wird (Schema 1, unten). Folgende Kriterien motivierten unsere Untersuchung einer derartigen Redox-Carbonylierung: 1) Reduktive Einelektronentransferprozesse mit Aryldiazoniumsalzen verlaufen aufgrund ihres geringen Redoxpotenzials ( $\approx 0$  V vs. SCE) schon mit milden, metallfreien Reduktionsmitteln.<sup>[8,9]</sup> 2) Die tiefliegenden  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitale machen CO zu einem guten Radikalfänger. 3) Die Arylradikal-Zwischenstufe kann selektiv mit CO in Gegenwart des Alkohols reagieren.

Sichtbares Licht als unerschöpfliche Energiequelle für chemische Reaktionen hat in den letzten Jahren eine Renaissance erlebt, die vor allem durch neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Photoredoxkatalyse dominiert wurde.<sup>[10]</sup> Große Aufmerksamkeit wurde vor allem Substitutionen von Aryldiazoniumsalzen in Gegenwart von Photosensibilisatoren und sichtbarem Licht gewidmet.<sup>[11]</sup> Tris(bipyridin)ruthenium(II) und andere Metallkomplexe (Ir, Cu) haben sich als aktivste Photokatalysatoren erwiesen.<sup>[12]</sup> Das gute Koordinationsvermögen von CO und die Stabilität vieler Carbonylkomplexe von Ru (und anderen Metallen) sprechen aber gegen die Verwendung von Organometall-Katalysatoren in der postulierten Carbonylierung.<sup>[13]</sup> Organische Farbstoffe, z.B. die preiswerten Fluoresceine, zeigen in einigen Reaktionen vergleichbare photokatalytische Aktivitäten<sup>[14]</sup> und erscheinen besser geeignet, da keine Wechselwirkung mit CO bekannt ist.<sup>[15]</sup> Außerdem besitzt CO nur Absorptionen im Vakuum-UV-Spektrum unter 180 nm.<sup>[16]</sup>

Unsere ersten Untersuchungen galten der photokatalytischen Carbonylierung von 4-Anisyldiazoniumtetrafluorborat (**1a**) unter Reaktionsbedingungen, die für verwandte Photo-

[\*] Ing. M. Majek, Prof. Dr. A. Jacobi von Wangelin  
Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg  
Universitätsstraße 31, 93040 Regensburg (Deutschland)  
E-Mail: axel.jacobi@ur.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das Graduiertenkolleg „Photokatalyse“ der DFG (GRK 1626) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201408516> zu finden.

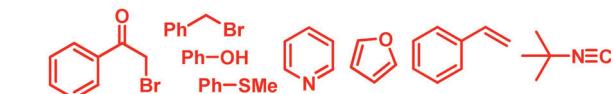
redox-Meerwein-Arylierungen berichtet wurden.<sup>[17]</sup> Durch Bestrahlung mit grünem Licht (LED,  $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$ , 3.8 W) erfolgte Umsetzung von **1a** in Methanol unter CO-Atmosphäre bei Raumtemperatur zum 4-Methoxybenzoësäuremethylester (**2a**, Tabelle 1).<sup>[18]</sup>

**Tabelle 1:** Ausgewählte Optimierungsexperimente.<sup>[a]</sup>

| Eintrag          | Abweichung von optimierten Bedingungen | Ausbeute <b>2a</b> [%] |
|------------------|--|------------------------|
| 1                | –                                      | 83                     |
| 2 <sup>[b]</sup> | Bengalrosa                             | 8                      |
| 3 <sup>[b]</sup> | Eosin B                                | 29                     |
| 4 <sup>[b]</sup> | Fluorescein                            | 24                     |
| 5 <sup>[b]</sup> | [Ru(bpy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> | 30                     |
| 6                | ohne Farbstoff                         | 2                      |
| 7                | Dunkelreaktion bei 60 °C               | <1                     |

[a] Bedingungen: **1a** (0.1 mmol), Eosin Y (0.04 mmol), MeOH (1 mL), CO (50 bar), Bestrahlung (LEDs,  $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$ , 3.8 W), 18 °C, 4 h. [b] In MeOH/MeCN (1:1). bpy = Bipyridin.

Kommerziell erhältliches Eosin Y (4 Mol-%, als Dinatriumsalz) wurde als metallfreier Photoredoxkatalysator eingesetzt. Die unerwünschte Dimerisierung ( $\text{Ar}_2$ ) und Reduktion ( $\text{Ar}-\text{H}$ ) konnte bei großer Verdünnung wegen der hier höheren Konzentration an CO und Alkohol unterdrückt werden. Andere Farbstoffsensibilisatoren waren wenig aktiv (Einträge 2–5). Geringere CO-Drücke ergaben geringe Umsätze, konkurrierende Hydrodediazotierung (10–25%) und Biarylkkupplung ( $\approx 5\%$ ). Eosin-freie (Eintrag 6), Dunkel- und thermische Reaktionen (Eintrag 7) resultierten in sehr geringen Mengen an **2a**. Die optimierten Bedingungen wurden dann auf die Synthese diverser Benzoësäurealkylester angewendet (Schema 2). Zahlreiche funktionelle Gruppen, elektronenarme und -reiche Substituenten in den Substraten (Nitro-, Chlor-, Brom-, Ester, benzylische Protonen) wurden toleriert. Experimente mit verschiedenen Additiven (Schema 3) dokumentierten die Kompatibilität mit

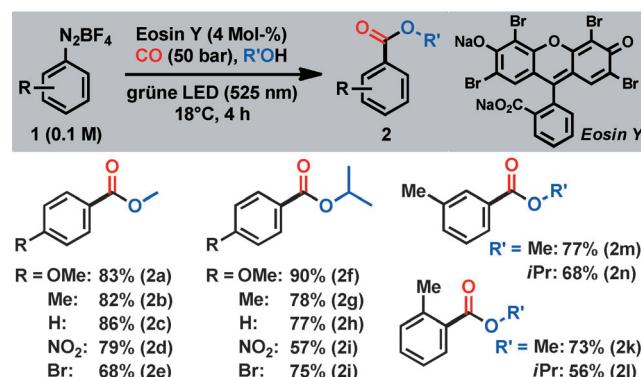


**Schema 3:** Kompatibilität mit funktionalisierten Additiven, die keinen Einfluss auf die Esterbildung und keine Umsetzung des Additivs zeigen.

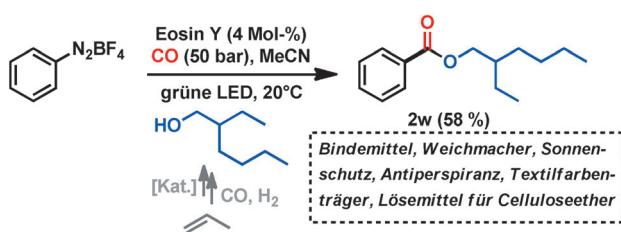
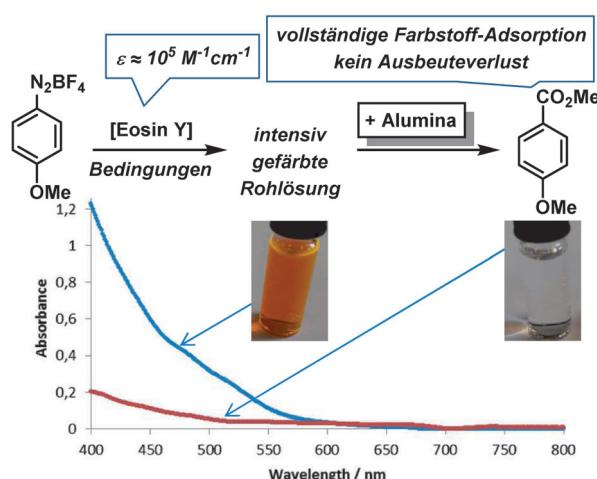
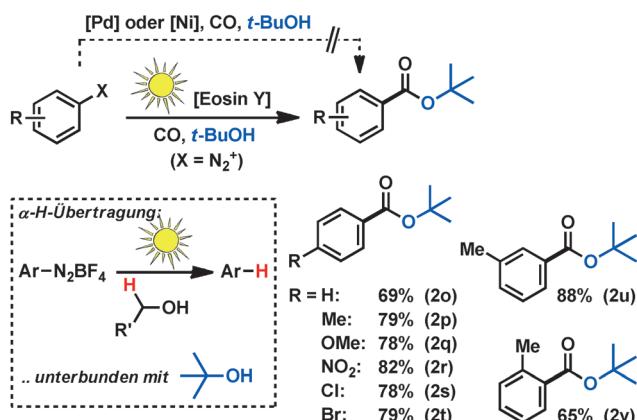
Halogen-haltigen Elektrophilen, sauren Protonen,  $\pi$ -Nukleophilen und elektronenarmen Aromaten ohne Verringerung der Ausbeute an Ester oder Verbrauch des Additivs.<sup>[18]</sup> Die Gegenwart von 1 Äquiv. Phenol ( $\text{pK}_s \approx 9$ ) wurde gut toleriert, anders als bei Verwendung von Phenol im großen Überschuss als Reaktionspartner unter sonst gleichen Bedingungen, die zu komplexen Produktgemischen führte. Methylthio-Verbindungen zeigten im Einklang mit früheren Arbeiten zu S-Alkylarenen unter ähnlichen Bedingungen<sup>[19]</sup> keine Auswirkung auf die Esterbildung. Interessanterweise wurde auch *tert*-Butylisonitril, ein in vielen Reaktionen kompetenter Radikalfänger,<sup>[20]</sup> toleriert. Es wurde nur geringe Beeinflussung der Reaktion durch Iodbenzol beobachtet, vermutlich durch radikalische Spaltung der schwachen Ar-I-Bindung. Die Zugabe von Thiophenol führte zu starken Ausbeuteverlusten, was durch Arbeiten über die Bildung und photokatalytische Spaltung von Diazosulfiden unter ähnlichen Bedingungen bekannt ist.<sup>[21]</sup> In diesem Fall wurden Biarylsulfide (Ar-S-Ar) beobachtet. Bei Anwesenheit von Anilin oder *N,N*-Dimethylanilin erfolgt Deaktivierung des angeregten Farbstoffs. Azobenzole wurden in geringen Mengen nachgewiesen. Die Zugabe von Triphenylphosphan führte zu Inhibition durch Quenching des angeregten Zustands und Bildung von Triphenylphosphinoxid.<sup>[18]</sup>

*tert*-Butylester sind aufgrund ihres sterischen Anspruchs prinzipiell schwer zugänglich durch herkömmliche Veresterrungen.<sup>[1,2,22]</sup> Palladium-katalysierte Carbonylierungen liefern auch keine *tertiären* Ester. Demgegenüber erlaubt die photokatalytische Carbonylierung die Synthese von Benzoësäure-*tert*-butylestern in sehr guten Ausbeuten, die sogar über denen der weniger gehinderten Methyl- und Isopropylester liegen. Dies ist vor allem auf die Abwesenheit von  $\alpha$ -Wasserstoffatomen in *tert*-Butanol zurückzuführen, was unerwünschte Radikal-H-Abstraktionen und folgende Reduktionen ausschließt (Schema 4).

Wir haben die Effektivität der metallfreien Photocarbonylierung auch anhand der Synthese von **2w** demonstriert, einem geruchsarmen, leicht flüchtigen und gering viskosen Ester, der als Bindemittel von Latexfarben (Velate 368), Weichmacher bedeutender Polymere, Sonnenschutz- und Antiperspiranzmittel in Kosmetika (Finsolv EB), als Farbstoffträger für Synthesefasern und Lösungsmittel für Celluloseether im Multitonnen-Maßstab industriell hergestellt wird.<sup>[23]</sup> Unter Standardbedingungen wurde Benzoësäure-2-ethylhexylester (**2w**) in 58% Ausbeute durch Reaktion von



**Schema 2:** Bedingungen und Anwendungsbreite der Photo-Carbonylierung.

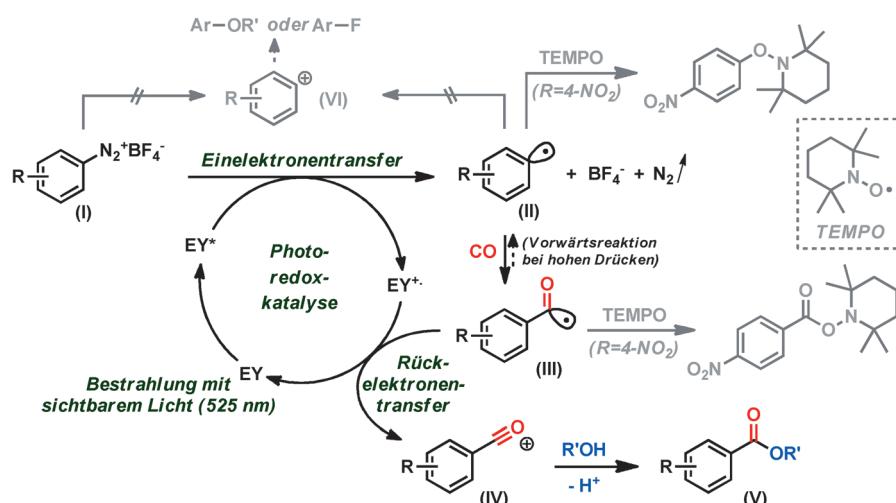


PhN<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> mit 2-Ethylhexanol und CO bei grünwelliger Bestrahlung erhalten (Schema 5). Acetonitril wurde hier neben dem langkettigen Alkohol als Kosolvans für das Diazoniumsalz eingesetzt. 4-Methoxybenzoësäuremethylester (**2a**) ist ein weiteres technisches Produkt mit Anwendungen als Additiv für Lebensmittel und Geruchsstoffe. Technische Anwendungen katalytischer Prozesse sind immer auch mit der Suche nach einer effektiven Katalysatorabtrennung verbunden. Das intensiv gefärbte Eosin Y ( $\epsilon \approx 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , 530 nm, Ethanol)<sup>[24]</sup> kann durch Adsorption auf basischem Aluminiumoxid entfernt werden.<sup>[25]</sup> UV/Vis-Spektren bestätigen die vollständige Entfernung des Farbstoffs und weniger als 1% des Produkts aus der Lösung (Schema 6).

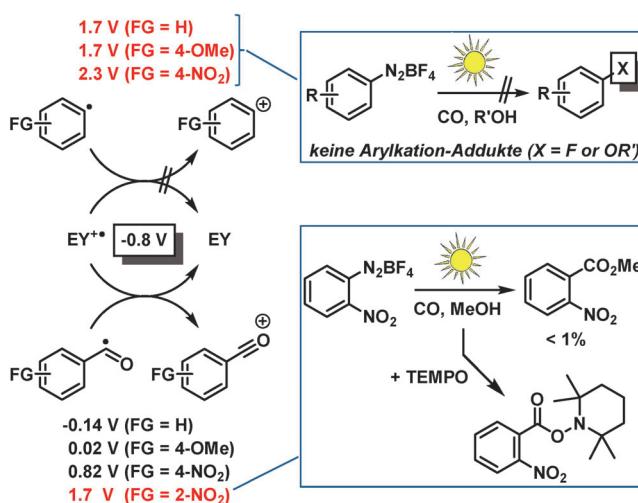
Der Mechanismusvorschlag für die durch sichtbares Licht vermittelte und Farbstoff-katalysierte Reaktion wird durch folgende Experimente gestützt: Die Produktausbeuten sind minimal in Abwesenheit des Photokatalysators und/oder in Dunkelreaktionen. Reaktionen im Dunkeln und bei erhöhten Temperaturen (bis 70°C) ergaben kein Carbonylierungsprodukt, was unter den Bedingungen die homolytische Spaltung des Ausgangsmaterials in ein Arylradikal ausschließt. Stattdessen resultieren thermische Reaktionen von **1a** in Methanol bei 70°C in der Bildung geringer Mengen des entspre-

chenden Methylethers und Arylfluorids (Schema 7). Diese Beobachtung deckt sich mit früheren Berichten über erfolglose thermolytische Carbonylierungen von Diazoniumsalzen.<sup>[26]</sup>

Wir haben detaillierte mechanistische Studien durchgeführt, die die postulierte lichtgetriebene Reduktions-Oxidations-Kaskade ohne erforderliche Opfer-Redoxpartner belegen. Auf Grundlage verwandter Literaturarbeiten<sup>[11,17,27]</sup> und eigenen Ergebnissen schlagen wir daher folgenden Mechanismus vor (Schema 8): Das elektrophile Diazoniumsalz



(I) akzeptiert  $1e^-$  vom elektronenreichen, dianionischen, photoangeregten Zustand des Eosins Y (**EY**<sup>\*\*</sup>). Dieser Ein-elektronentransfer (SET) resultiert im Verlust der Abgangsgruppe  $N_2$  und Bildung des Arylradikals **II**. Diese Initiation ist thermodynamisch begünstigt durch das positivere Redoxpotential der **I**  $\rightarrow$  **II**-Reduktion ( $\approx 0$  V vs. SCE)<sup>[9]</sup> verglichen mit der **EY**<sup>+</sup>  $\rightarrow$  **EY**<sup>\*\*</sup>-Reduktion ( $-1.1$  V vs. SCE). Das Arylradikal **II** reagiert schnell mit CO zum Acylradikal **III**.<sup>[28]</sup> Durch Zugabe des Radikalfängers TEMPO (2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyloxy) wurde die Bildung der Addukte mit beiden Radikalspezies (**II**, **III**) beobachtet.<sup>[18]</sup> Wir postulieren weiter, dass **III** einer schnellen SET-Oxidation unterliegt und in das stark elektrophile Acylumion **IV** übergeht. Dessen Reaktion mit Alkohol liefert den Benzoësäureester **V**. Der Rückelektronentransfer ist vermutlich sehr schnell, da keinerlei Addukte des Acylradikals **III** mit elektronenreichen  $\pi$ -Donoren (Anisol, Furan, Styrol) nachgewiesen wurden. Diese Annahme wird durch thermodynamische Daten anschaulich: Das Redoxpotenzial der **EY**<sup>+</sup>  $\rightarrow$  **EY**-Reduktion ist  $-0.8$  V (vs. SCE). Das Potenzial des Redoxpaars **III**  $\rightarrow$  **IV** ist experimentell nicht zugänglich, da beide Spezies kurzlebig sind. Dennoch kann eine Abschätzung durch DFT-Rechnungen erfolgen,<sup>[18,29]</sup> die Werte zwischen  $-0.14$  V und  $0.82$  V (vs. SCE) in Abhängigkeit von Substituenten am Aromaten liefern (Schema 9). Der Rückelektronentransfer ist folglich



**Schema 9.** Rückelektronentransfer: DFT-Berechnung des unzugänglichen Redoxprozesses zum Arylkation (oben links), des ablaufenden Prozesses zum Acylumion (unten links) und präparative Experimente (rechts).

thermodynamisch erlaubt. Allein für das 2-Nitrobenzoylradikal berechnet sich ein prohibitiv hohes Potential des Rückelektronentransfers von  $1.7$  V (vs. SCE). Tatsächlich liefert das Ausbleiben der Carbonylierung von 2-Nitrobenzoldiazoniumtetrafluorborat den experimentellen Beleg. Bei Zugabe von TEMPO zur Reaktion wurde das Benzoyl-TEMPO-Addukt nachgewiesen. Beide Experimente stützen den postulierten Mechanismus, der das 2-Nitrobenzoylradikal liefert, nicht aber den thermodynamisch verbotenen Rückelektronentransfer mit dem Radikalkation **EY**<sup>+</sup> erlaubt.<sup>[21]</sup>

Die Reaktion von Arylkationen mit CO ist von säurekatalysierten Gattermann-Koch-Carbonylierungen bekannt,<sup>[30]</sup> kann aber aufgrund der DFT-Rechnungen für den hier operierenden Mechanismus ausgeschlossen werden. Das Ablauen einer Carbonylierung des Arylkations (**VI**, aus der thermischen Heterolyse des Arendiazoniums) wurde bereits widerlegt (Schema 7). Ein möglicher Rückelektronentransfer mit **EY**<sup>+</sup> schon auf der Stufe des Arylradikals (**II**) ist ebenfalls ausgeschlossen. Die DFT-basierten Reduktionspotentiale der **VI/II**-Paare der Substrate liegen zwischen  $1.7$  und  $2.3$  V (vs. SCE).<sup>[18]</sup> Diese Werte sind prohibitiv im Vergleich zum geringen Oxidationsvermögen von **EY**<sup>+</sup> ( $-0.8$  V vs. SCE) und schließen damit Arylkation-Zwischenstufen aus.

Dieses neue Protokoll ermöglicht die metallfreie und basenfreie Carbonylierung über einen Photoredox-Mechanismus, der durch einen organischen Farbstoff katalysiert wird. Benzoësäurealkylester können aus Arendiazoniumsalzen, CO und Alkoholen bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht hergestellt werden. Die Reaktion verwendet katalytische Mengen an Eosin Y als preiswerten Photosensibilisator. Mechanistische Studien bestätigen das Vorliegen einer Sequenz aus SET-Reduktion, Carbonylierung und Rückelektronentransfer zum Aroylum-Kation, das schnelle Addition des Alkohols erfährt. Anders als in metallkatalysierten Carbonylierungen sind tertiäre Alkylester in guten Ausbeuten zugänglich. Die allgemeine Methode wurde in der Synthese industrieller Intermediate angewendet.

## Experimentelles

Allgemeine Synthesenvorschrift: Ein Reaktionsgefäß (3 mL) wurde mit einem magnetischen Rührstab, dem Arendiazoniumsalz (0.1 mmol) und Eosin Y (0.04 mmol) unter  $N_2$  beladen und mit einem Septum verschlossen. Wasserfreies Lösungsmittel (1 mL, Alkohol oder Mischung mit MeCN bei geringer Löslichkeit des Diazoniumsalzes) wurde hinzugegeben. Das Gefäß wurde im Dunkeln mit  $N_2$  gespült (5 min) und in einen Reaktor mit Quarzfenster am Boden überführt (Parr Instr.) (Abbildung 1). Das Septum wurde mit einer Nadel durchstochen, der Reaktor verschlossen, auf einem Magnetrührer platziert und langsam mit CO-Gas befüllt (50 bar). Die Reaktionsmischung wurde mit externen LEDs bestrahlt ( $\lambda_{\text{max}} = 525$  nm, 3.8 W). Nach 4 h bei  $18^\circ\text{C}$  wurde das Gas entlassen und das Reakti-



**Abbildung 1.** Hochdruckreaktor.

onsgefäß entnommen. Wasser (5 mL) wurde zugegeben und die entstandene Emulsion mit Ethylacetat extrahiert ( $2 \times 5$  mL). Die organischen Phasen wurden gewaschen (5 mL konz.  $\text{NaCl}_{\text{aq}}$ ) und getrocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Flüchtige Komponenten wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Kieselgel-Chromatographie gereinigt.

eingegangen am 25. August 2014,  
veränderte Fassung am 23. September 2014  
Online veröffentlicht am 24. November 2014

**Stichwörter:** Carbonylierungen · Ester · Organokatalyse · Photoredoxkatalyse · Redoxreaktionen · Sichtbares Licht

- [1] W. Riemenschneider, H. M. Bolt in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. 13, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 245.
- [2] J. Otera, J. Nishikido, *Esterification: Methods, Reactions, and Applications*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [3] A. Brennführer, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4114; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4176.
- [4] a) J. Magano, J. R. Dunetz, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2177; b) H. M. Colquhoun, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *Carbonylation. Direct Synthesis of Carbonyl Compounds*, Plenum, New York, **1991**.
- [5] A. Roglans, A. Pla-Quintana, M. Moreno-Manas, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4622.
- [6] a) J. C. Clark, R. C. Cookson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 686; b) K. Kikukawa, K. Kono, K. Nagira, F. Wada, T. Matsuda, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4413; c) S. Sengupta, S. K. Sadhukhan, S. Bhattacharyya, J. Guha, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1998**, 407.
- [7] C. F. J. Barnard, *Organometallics* **2008**, *27*, 5402.
- [8] A. N. Abeywickrema, A. L. J. Beckwith, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2568.
- [9] a) P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 201; b) C. Combellas, D.-E. Jiang, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. Podvorica, *Langmuir* **2009**, *25*, 286.
- [10] a) J. M. R. Narayanan, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102; b) K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9785; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9969; c) D. M. Schultz, T. P. Yoon, *Science* **2014**, *343*, 985; d) D. Ravelli, S. Prott, M. Fagnoni, A. Albini, *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 2366.
- [11] Ausgewählte Beispiele: a) D. Kalyani, K. B. McMurtrey, S. R. Neufeldt, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18566; b) D. P. Hari, P. Schroll, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2958; c) B. Sahoo, M. N. Hopkinson, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5505.
- [12] Ausgewählte Beispiele: Ru: a) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322; Ir: b) A. Noble, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11602; c) M. T. Pirnot, D. A. Rankic, D. B. C. Martin, D. W. C. MacMillan, *Science* **2013**, *339*, 1593; d) S. Zhu, A. Das, L. Bui, H. Zhou, D. P. Curran, M. Rueping, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1823; Cu: e) M. Majek, A. Jacobi von Wangelin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5919; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6033; f) M. Pirtsch, S. Paria, T. Matsuno, H. Isobe, O. Reiser, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7336.
- [13] G. B. Deacon, J. M. Patrick, B. W. Skelton, N. C. Thomas, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 929.
- [14] a) D. A. Nicewicz, T. M. Nguyen, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 355; b) D. P. Hari, B. König, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6688; c) D. Ravelli, M. Fagnoni, A. Albini, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 97.
- [15] a) M. Okada, T. Fukuyama, K. Yamada, I. Ryu, D. Ravelli, M. Fagnoni, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2893; b) I. Ryu, A. Tani, T. Fukuyama, D. Ravelli, M. Fagnoni, A. Albini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1869; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1909.
- [16] H.-C. Lu, H.-K. Chen, B.-M. Cheng, Y.-P. Kuo, J. F. Ogilvie, *J. Phys. B* **2005**, *38*, 3693.
- [17] D. P. Hari, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4734; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4832.
- [18] Weitere Details finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [19] M. Majek, A. Jacobi von Wangelin, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5507.
- [20] L. Benati, R. Leardini, M. Minozzi, D. Nanni, R. Scialpi, P. Spagnolo, S. Strazzari, G. Zanardi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3598; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3682.
- [21] X. Wang, G. D. Cuny, T. Noel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7860; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8014.
- [22] a) T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis* Wiley, New York, **1999**; b) eine thermische radikalische Carbonylierung von ArI mit KOtBu: H. Zhang, R. Shi, A. Ding, L. Lu, B. Chen, A. Lei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12542; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12710.
- [23] R. Stanley, *Paint Coat. Ind.* **2001**, *17*, 68.
- [24] E. Zipfel, J.-R. Grezes, W. Seiffert, H. W. Zimmermann, *Histochemistry* **1982**, *75*, 539.
- [25] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, *Environ. Int.* **2004**, *30*, 953.
- [26] E. S. Lewis, J. M. Insole, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 32.
- [27] M. Majek, F. Filace, A. Jacobi von Wangelin, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 981.
- [28] Für Acylradikale in anderen Mechanismen siehe Lit. [15], [22b] und: a) C. Chatgilialoglu, D. Crich, M. Komatsu, I. Ryu, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1992; b) I. Ryu, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 16; c) S. Sumino, A. Fusano, H. Okai, T. Fukuyama, I. Ryu, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 150; d) T. Kawamoto, T. Okada, D. P. Curran, I. Ryu, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2144; e) A. Fusano, S. Sumino, S. Nishitani, T. Inoue, K. Morimoto, T. Fukuyama, I. Ryu, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9415.
- [29] a) M.-H. Baik, R. A. Friesner, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7407; b) Y. Fu, L. Liu, H.-Z. Yu, Y.-M. Wang, Q.-X. Guo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7227.
- [30] M. Tanaka, M. Fujiwara, Q. Xu, Y. Souma, H. Ando, K. K. Laali, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5100.