

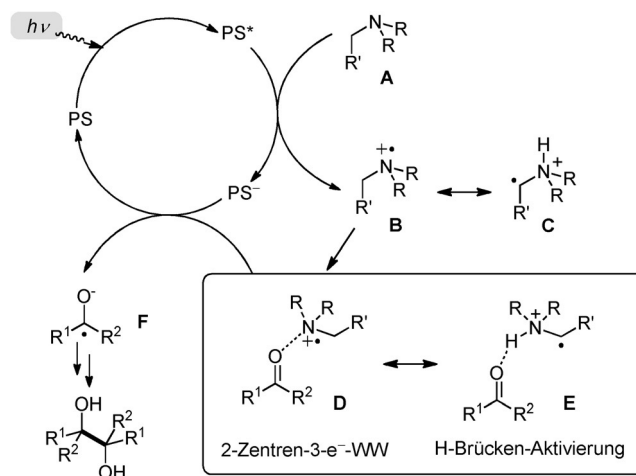
Eine additivarme photoredoxkatalysierte reduktive Kupplung von Aldehyden, Ketonen und Iminen mit sichtbarem Licht

Masaki Nakajima, Eleonora Fava, Sebastian Loescher, Zhen Jiang und Magnus Rueping*

Abstract: Ketylradikale und Aminoradikalanionen sind interessante reaktive Intermediate für C-C-Kupplungen. Dennoch ist die Verwendung dieser reaktiven Intermediate in der Katalyse nur spärlich beschrieben. Grund hierfür sind die thermodynamisch ungünstigen Verhältnisse einer Carbonyl- oder Imin-Umpolung mittels der Redoxkatalysatoren. Im Rahmen des reduktiven Löszyklus in der Photoredoxkatalyse kommen gewöhnlich tertiäre Amine als Coreduktionsmittel zum Einsatz, die keine weitere nennenswerte Funktion erfüllen. Wir zeigen hier, dass dem Amin eine duale Rolle zukommen kann und für eine organokatalytische Präaktivierung der Substrate entscheidend ist. Die Kombination von Photoredoxkatalyse und Carbonyl/Imin-Aktivierung ermöglichte uns erstmals die reduktive Kupplung von Benzaldehyden, Ketonen und Iminen unter milden Bedingungen.

Die Entwicklung ressourcenschonender direkter C-C-Kupplungsmethoden ist ein bedeutendes Ziel der gegenwärtigen organischen Chemie. In diesem Zusammenhang ist die Photoredoxkatalyse immer mehr in den Fokus der aktuellen Forschung gerückt.^[1,2] Dabei werden die Reaktionstypen anhand vier verschiedener reaktiver Intermediate (neutrale Radikale, Radikalanionen, Radikalkationen sowie das aus dem Ein-Elektron-Transfer (SET) resultierende Ion) klassifiziert. Bei einer Betrachtung der zahlreichen Publikationen auf diesem Feld fällt auf, dass die Photoredoxchemie der Ketylradikale unterrepräsentiert ist. Zwar nutzten Yoon^[3] und Fensterbank^[4] konjugierte Ketylsysteme bei der reduktiven Cyclisierung von Enonen bzw. der reduktiven Epoxid- und Aziridin-Öffnung, doch erstaunlicherweise ist nur eine Handvoll Protokolle zur direkten Nutzung dieser Intermediate verfügbar.^[5] Pac et al. beschrieben erstmals die photoredoxkatalysierte Reduktion von Benzaldehyden zu den entsprechenden Alkoholen.^[5a] Yanagida^[6] berichtete anschließend über eine Poly(*p*-phenyl)-katalysierte Photoreduktion, in der unter anderem auch das Diol isoliert werden konnte. Im Allgemeinen sind bisherige Methoden jedoch auf einige Aldehyde beschränkt und nicht auf Ketone übertragbar,^[7] da die Umpolung zum Ketylradikalanion bedingt durch die Diskrepanz der Redoxpotentiale zwischen Ketonen (Acetophenon: $E_{1/2}^{\text{red}} = -2.48$ V gegen Fc)^[8] und Photokatalysatoren einen stark endergonischen Prozess darstellt. Um

solche Redoxbarrieren zu überwinden, bedient sich die Natur einer 2-Zentren-3-Elektronen-Bindung.^[9,10] Anders als bei einer Sequenz aus individuellem Elektron- und Proton-Transfer wird die Entstehung von hochenergetischen Intermediaten vermieden, was eine Absenkung der Reaktionsenthalpie und der Aktivierungsenergie zur Folge hat. Tertiäre Amine **A** sind aufgrund ihres geringen Oxidationspotentials effiziente reduktive Löscher für die Photoredoxkatalyse; dabei reagieren sie zu Aminoradikalkationen **B** (Schema 1).^[11] Basierend auf den Literaturberichten nahmen



Schema 1. Postulierter Katalysezyklus der photoredoxkatalysierten Pinakol-Kupplung von Aldehyden und Ketonen.

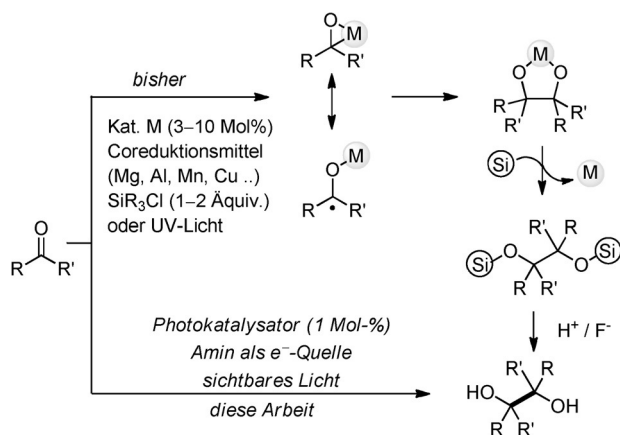
wir an, dass eine 2-Zentren-3-Elektronen-Bindung zwischen dem Lewis-sauren Aminoradikalkation **B** und der C=O-Bindung unter Bildung von **D** für die Aktivierung einer Carbonylfunktion^[10] zum Radikalanion vorteilhaft genutzt werden könnte. Alternativ kann eine [1,2]-H-Verschiebung von **B** zum α -Ammoniumradikal **C** führen, das ebenso als Wasserstoffbrücken-Donor für die Aktivierung der Carbonylfunktion dienen könnte (siehe **E**).^[12] Somit hätte das sonst nur als Elektronendonator dienende Amin eine duale Rolle, nämlich die zusätzliche Aktivierung der Substrate, ohne die der Elektronentransfer vom Katalysator nicht stattfinden kann.

Um unsere Hypothese zu testen, wählten wir die zuvor mit Limitierungen behaftete Pinakol-Kupplung.^[13] Im Allgemeinen ermöglicht die Pinakol-Kupplung eine rasche Konstruktion von Diolen – einem Strukturmotiv, das in Naturstoffen,^[14] pharmakologisch aktiven Stoffen, Liganden oder in Auxiliaren^[15] zu finden ist. Aufgrund des reduktiven Charakters erfordert die klassische Variante (Schema 2, oben),

* Dr. M. Nakajima, M. Sc. E. Fava, B. Sc. S. Loescher, M. Sc. Z. Jiang, Prof. Dr. M. Rueping
Institut für Organische Chemie, RWTH Aachen
Landoltweg 1, 52068 Aachen (Deutschland)
E-Mail: Magnus.Rueping@rwth-aachen.de



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201501556> zu finden.



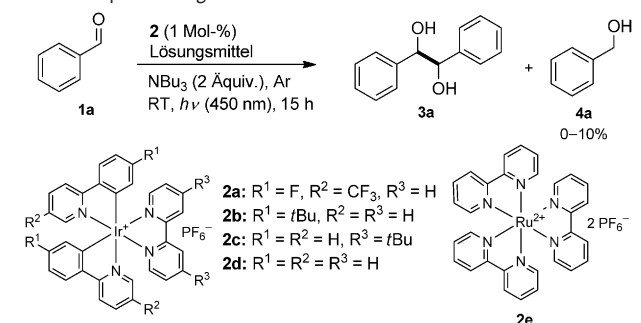
Schema 2. Vergleich der typischen und der photoredoxkatalysierten Pinakol-Kupplung.

einen Überschuss eines Metalls (Mg, Zn, Al, Mn, Te, Cu usw.) als Reduktionsmittel, eine relativ große Menge an Katalysator sowie eine Alkylsilan-Schutzgruppe, um der Katalysatorinhibierung durch das koordinierende Diol vorzubeugen. Auch aus atomökonomischer Sicht wäre die Entwicklung einer photoredoxkatalysierten, additivarmen und generellen Pinakol-Reaktion ein alternativer attraktiver Ansatz (Schema 2, unten).

Zu Beginn unserer Studie untersuchten wir den Einfluss verschiedener Photoredoxkatalysatoren **2a–e** für die reduktive Dimerisierung von Benzaldehyd **1a** ($E_{1/2}^{\text{red}} = -2.11$ V gegen Fc)^[16] in Gegenwart von Tri-*n*-butylamin. Ausgewählte Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es zeigte sich, dass wir mit Katalysator **2a** selektiv das Diol **3a** in 66 % NMR-Ausbeute erhielten (Tabelle 1, Nr. 1), wobei die Nebenproduktbildung zum Benzylalkohol **4a** nahezu unterdrückt wurde. Darauf folgte eine systematische Untersuchung des Lösungsmittels. Hier erwies sich DMF als geeignet, wobei sich das Produkt in 69 % Ausbeute isolieren ließ (Tabelle 1, Nr. 8). Neben einer Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden ferner Kontrollexperimente durchgeführt (Tabelle 1, Nr. 11–14). Es zeigte sich, dass die Produktbildung nur unter Zusammenwirkung der Parameter Licht, Amin, Katalysator und Sauerstoffausschluss stattfindet. Um die Anwendungsbreite dieser Reaktion zu demonstrieren, wurde anschließend die Pinakol-Kupplung für verschiedene Benzaldehyd-Derivate durchgeführt.

Dabei zeigte sich ein breites Substratspektrum: Eine Reihe von elektronenarmen (Tabelle 2, **3d–h**) und elektronenreichen (Tabelle 2, **3b** und **3c**) Diolen konnte in guten Ausbeuten isoliert werden. Weiterhin untersuchten wir den sterischen Einfluss, wobei sich dieser Effekt als vernachlässigbar erwies (Tabelle 2, **3j**). Eine geringfügige Limitierung bei den chlor- und bromhaltigen Substraten **1g** und **1h** wurde auf die konkurrierende reduktive Dehalogenierung zurückgeführt. Unter Verwendung von 1.5 Äquivalenten Tributylamin konnte das entsprechende Produkt in moderaten Ausbeuten erhalten werden (Tabelle 2, **3g** und **3h**). Die Methode erwies sich ebenso als kompatibel mit heteroaromatischen Aldehyden (Tabelle 2, **1k**).

Tabelle 1: Photoredoxkatalysierte Pinakol-Kupplung von Benzaldehyd: Reaktionsoptimierung.^[a]



| Nr. | Photokatalysator | Lösungsmittel ^[b] | Ausbeute [%] ^[c] |
|-------------------|------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 1 | 2a | MeCN | 66 |
| 2 | 2b | MeCN | < 5 |
| 3 | 2c | MeCN | 44 |
| 4 | 2d | MeCN | < 5 |
| 5 | 2e | MeCN | Keine Reaktion |
| 6 | 2a | EtOH | 48 |
| 7 | 2a | DMSO | 52 |
| 8 | 2a | DMF | 73 (69) ^[d] |
| 9 | 2a | THF | 61 |
| 10 | 2a | DCM | < 5 |
| 11 ^[e] | 2a | DMF | Keine Reaktion |
| 12 ^[f] | 2a | DMF | Keine Reaktion |
| 13 ^[g] | 2a | DMF | Keine Reaktion |
| 14 ^[h] | – | DMF | Keine Reaktion |

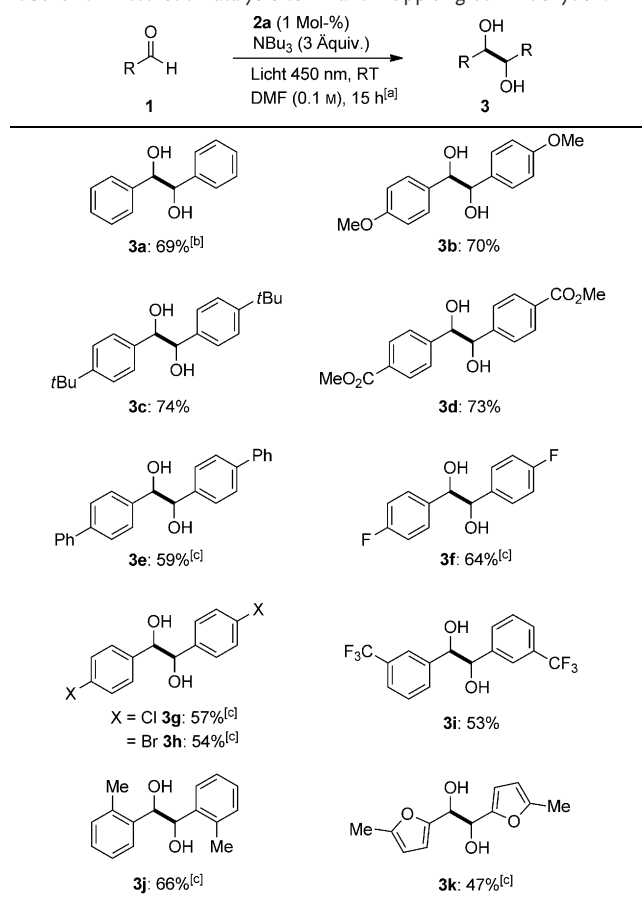
[a] Reaktionsbedingungen: entgastetes Lösungsmittel (2 mL), **1a** (0.15 mmol), NBU₃ (0.3 mmol), **2a–e** (1 Mol-%), Raumtemperatur, 11-W-LED (450 nm), 15 h. [b] Alle Lösungsmittel wurden entgast. [c] NMR-spektroskopisch bestimmt mit 1,3-Veratrol als internem Standard. [d] Gemittelte Ausbeute an isoliertem Produkt aus zwei Experimenten. [e] Ohne Licht. [f] Reaktion unter Luft. [g] Ohne NBU₃. [h] Ohne Katalysator.

Abschließend wurden verwandte Substrate wie Benzophenon und Acetophenon ohne weitere Optimierung getestet. Dadurch konnten wir die allgemeine Anwendbarkeit unserer Methode bestätigen (Tabelle 3).

So reagierten Benzophenon (**5a**; $E_{1/2}^{\text{red}} = -1.83$ V gegen SCE)^[17] und seine Derivate (**5b–e**) reibungslos zu den entsprechenden Produkten **6a–e** in guten bis hohen Ausbeuten. Die Methode ist ebenso kompatibel mit den anspruchsvolleren Acetophenon-Derivaten. Acetophenon (**5g**; $E_{1/2}^{\text{red}} = -2.48$ V gegen Fc)^[8] und das 2-Acetylnaphthalen (**5i**) dimerisierten in zufriedenstellenden Ausbeuten, während das elektronenärmere Keton **5j** eine hohe Ausbeute lieferte. Substitution an der α -Position wurde ebenfalls toleriert (**6f**, **6h**). Zusätzlich zu den aromatischen Substraten konnten aliphatische Ketone (**5k**, **5l**) zu den gewünschten Diolen **6k** und **6l** umgesetzt werden. Interessanterweise war unsere Methode nicht auf das leichter reduzierbare 2,2,2-Trifluoracetophenon ($E_{1/2}^{\text{red}} = -1.77$ V gegen Fc) übertragbar, für das wir lediglich die Reduktion zum Alkohol beobachteten.

In Hinblick auf die Redoxpotentiale des Katalysators **2a** ($E_{1/2}^{\text{red}} = -1.69$ V gegen Fc) und der Substrate wirft die hier vorgestellte Methode die Frage nach der Triebkraft der Reaktion auf. Die Reduktion des Acetophenons zum entsprechenden Ketylradikal ist beispielsweise ein stark endergoni-

Tabelle 2: Photoredoxkatalysierte Pinakol-Kupplung von Aldehyden.^[a]



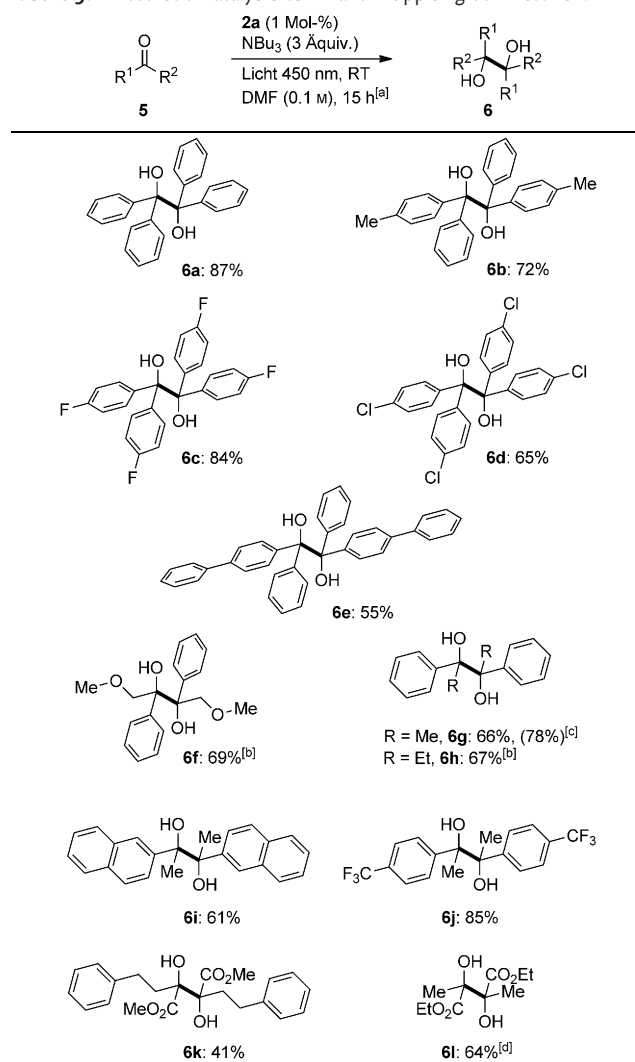
[a] Reaktionsbedingungen: Aldehyd (0.2 mmol), NBu₃ (0.6 mmol), **2a** (1 Mol-%), entgastes DMF (2.0 mL), RT, Argonatmosphäre, Licht (450 nm), 15 h. Ausbeuten der isolierten Produkte, d.r.: 1.2:1 bis 1.4:1.
 [b] Gemittelte Ausbeute aus zwei Experimenten, NBu₃ (0.4 mmol).
 [c] Aldehyd (0.4 mmol), NBu₃ (0.6 mmol).

scher Prozess ($\Delta G^0 = -zF\Delta E = +18.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Wir nahmen daher eine direkte Reduktion zum Radikal **F** an, die durch die Aktivierung der Carbonylgruppe durch das Aminoradikalkationen **B** im Sinne einer 2-Zentren-3-Elektronen-Wechselwirkung (**D**) oder durch ein α -Ammonium-Radikal über Wasserstoffbrückenbildung^[12] (**E**) initiiert wird.

Um diese Annahme zu bestätigen, führten wir die Pinakol-Reaktion mit einer katalytischen Menge an Brønsted-Säure und anorganischer Base durch. Interessanterweise wurde die Reaktion zum Diol in Gegenwart von 20 Mol-% K₂CO₃ oder K₃PO₄ vollständig unterdrückt (Tabelle 4, Nr. 2 und 3). Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Anwesenheit des Brønsted-sauren α -Ammoniumradikals **C** wichtig ist. Wurde die Konzentration des Ammoniumsalzes durch Beimengen von Oxalsäure oder Diphenylphosphorsäure erhöht, so konnten wir eine Ausbeutesteigerung beobachten (Tabelle 4, Nr. 4 und 5), die auf eine Aktivierung im Sinne eines protonengekoppelten Elektronentransfers hinweist.

Während die beschriebenen Reaktionen unter milden Reaktionsbedingungen und mit geringen Mengen an Katalysator (1 Mol-%) durchgeführt werden können und im Vergleich zu zuvor beschriebenen Alternativen vorteilhaft

Tabelle 3: Photoredoxkatalysierte Pinakol-Kupplung von Ketonen.^[a]



[a] Reaktionsbedingungen: Keton (0.2 mmol), NBu₃ (0.6 mmol), **2a** (1 Mol-%), entgastes DMF (2.0 mL), RT, Argonatmosphäre, Licht (450 nm), 15 h. Ausbeuten der isolierten Produkte, d.r.: 1.1:1 bis 1.5:1.
 [b] Keton (0.5 mmol), NBu₃ (1.5 mmol). [c] Mit Oxalsäure (20 Mol-%).
 [d] Keton (0.6 mmol), NBu₃ (1.8 mmol).

Tabelle 4: Photoredoxkatalysierte Pinakol-Kupplung von Acetophenon: Untersuchung der Additiv-Effekte.^[a]

| Nr. | Additiv | Ausbeute [%] ^[b] |
|-----|--------------------------------|-----------------------------|
| 1 | – | 66 |
| 2 | K ₂ CO ₃ | 0 |
| 3 | K ₃ PO ₄ | 0 |
| 4 | Oxalsäure | 78 |
| 5 | (PhO) ₂ P(O)OH | 71 |

[a] Reaktionsbedingungen: Acetophenon (0.2 mmol), NBu₃ (0.5 mmol), Additiv (20 Mol-%), Katalysator **2a** (1 Mol-%), RT, Argonatmosphäre, entgastes DMF (2 mL), 11-W-LED (450 nm), 15 h. [b] Ausbeuten der isolierten Produkte.

sind, stellten wir uns die Frage, inwieweit eine Erweiterung auf Imine möglich ist. Die reduktive Kupplung von Iminen ist eine interessante Methode zum Aufbau von Diaminen, die wichtige Synthesebausteine darstellen. Da reduktive Imin-Dimerisierungen mit katalytischen Mengen an Metall wenig bekannt sind, schien uns die Entwicklung einer photoredox-katalysierten Pinakolkupplung von Iminen mit sichtbarem Licht sinnvoll. Tatsächlich konnten wir das gewünschte Diamin unter den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen isolieren. Die weitere Optimierung beinhaltet anschließend die Untersuchung verschiedener Photosensibilisatoren, Lichtquellen und Wellenlängen, Lösungsmittel, Amine und Imine mit verschiedenen Schutzgruppen. Die besten Ausbeuten wurden mit Katalysator **2a** in Acetonitril erhalten. Hinsichtlich der Schutzgruppen schienen uns Benzyl-geschützte Aldimine vorteilhaft gegenüber den Arylderivaten, da diese einfacher entschützt werden können, um zu den Diaminen zu gelangen.

Hinsichtlich der Substratbreite ist die neue photoredox-katalysierte reduktive Iminkupplung mit verschiedenen elektronenschiebenden und -ziehenden Resten in *ortho*-, *meta*- oder *para*-Position der Arylgruppe (**7a–7m**) kompatibel und ergibt die entsprechenden Diamine **8a–m** in guten Ausbeuten (Tabelle 5). Interessanterweise lassen sich unter den milden Bedingungen auch Heteroaryl-derivate, wie am Beispiel des Pyridinderivates **8i** aufgezeigt ist, erfolgreich zum Diamin umsetzen.

Zusammenfassend beschreiben wir ein einfaches Reaktionsverfahren, dass die Umpolung von Carbonylverbindungen zu Ketylradikalen ermöglicht. Deren synthetischer Nutzen wurde anhand einer milden und additivarmen photoredox-katalysierten Pinakol-Kupplung von Aldehyden und Ketonen demonstriert. Die Methode ist tolerant bezüglich funktioneller Gruppen. Zudem gelang es uns erstmals, Aminoradikalanionen mittels geringer Mengen eines Photokatalysators (1 Mol-%) und sichtbarem Licht zu erzeugen, sodass wir eine reduktive Kupplung von Iminen zu synthetisch wertvollen Diaminen durchführen konnten. Die einfache Herstellung der Ketylradikale ausgehend von sowohl Aldehyden wie auch Ketonen, sowie der Aminoradikalanionen, eröffnet ein breites Spektrum an weiteren Reaktionen in denen die hochreaktiven in situ gebildeten Intermediate verwendet werden können. Zudem beschreiben wir zum ersten Mal eine duale Rolle des Amins. In der hier vorgestellten Reaktion wirkt es nicht nur als Elektronendonator, sondern ermöglicht nachgehend die Aktivierung der Substrate. Studien zum detaillierten Mechanismus und die Erweiterung des Substratspektrums sind Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Stichwörter: Diamine · Photosensibilisatoren · Pinakol-Reaktion · Protonengekoppelter Elektronentransfer · Radikalanionen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8828–8832
Angew. Chem. **2015**, *127*, 8952–8956

Tabelle 5: Photoredoxkatalysierte Pinakol-Kupplung von Iminen.^[a]

| | |
|-----------------|---------|
| | |
| | |
| 8a: 67% | 8b: 67% |
| | |
| 8c: 64% | 8d: 51% |
| | |
| 8e: 50% | 8f: 77% |
| | |
| 8g: 91% | 8h: 72% |
| | |
| 8i R = SME: 46% | 8j: 54% |
| 8k R = OMe: 42% | |
| | |
| 8l: 51% | 8m: 71% |

[a] Reaktionsbedingungen: Imin (0.25 mmol), NBu_3 (0.3 mmol), **2a** (1 Mol-%), Acetonitril (1.5 mL), RT, Argonatmosphäre, Licht (450 nm), 15 h. Ausbeuten der isolierten Produkte, d.r.: 1.7:1 bis 100:1.

- 2010**, *2*, 527; c) J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102; d) F. Teplý, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2011**, *76*, 859; e) J. Xuan, W. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6828; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6934; f) L. Shi, W.-J. Xia, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7687; g) D. Ravelli, M. Fagnoni, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 169; h) Y. Xi, H. Yi, A. Lei, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2387; i) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322.
- [2] Ausgewählte Übersichtsartikel zur Photokatalyse: a) N. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052; b) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26; c) M. Fagnoni, D. Dondi, D. Ravelli, A. Albini, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2725; d) D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1999; e) *Handbook of Synthetic Photochemistry* (Hrsg.: 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) N. Hoffmann, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 352; h) D. Ravelli, M. Fagnoni, A. Albini, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 97; i) *Chemical Photocatalysis* (Hrsg.: B. König), de Gruyter, Berlin, **2013**.

[1] Ausgewählte Übersichtsartikel zur Photoredoxkatalyse: a) K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9785; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9969; b) T. P. Yoon, M. A. Ischay, J. Du, *Nat. Chem.*

- [3] a) J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14604; b) T. P. Yoon, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 895; c) M. A. Ischay, M. E. Anzovino, J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12886; d) Z. Lu, M. Shen, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1162; e) E. L. Tyson, E. P. Farney, T. P. Yoon, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1110.
- [4] M.-H. Larraufie, R. Pellet, L. Fensterbank, J.-P. Goddard, E. Lacôte, M. Malacria, C. Ollivier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4463; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4555.
- [5] a) O. Ishitani, C. Pac, H. Sakurai, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2941; b) O. Ishitani, S. Yanagida, S. Takamuku, C. Pac, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2790; c) P. Liu, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10022; d) H. G. Yayla, D. Y. Wang, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17735.
- [6] a) T. Shibata, A. Kabumoto, T. Shiragami, O. Ishitani, C. Pac, S. Yanagida, *J. Phy. Chem.* **1990**, *94*, 2068; ein weiteres Beispiel: b) M. Zhang, W. D. Rouch, R. D. McCulla, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 6187.
- [7] S. Fukuzumi, K. Ishikawa, K. Hironaka, T. Tanaka, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 751.
- [8] a) E. Hasegawa, T. Seida, N. Chiba, T. Takahashi, H. Ikeda, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9632; b) E. Hasegawa, S. Takizawa, T. Seida, A. Yamaguchi, N. Yamaguchi, N. Chiba, T. Takahashi, H. Ikeda, K. Akiyama, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 6581; c) A. G. Griesbeck, M. Reckenthäler, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1143.
- [9] a) K. D. Asmus, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 436; b) M. Göbl, M. Bonifacic, K. D. Asmus, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5984; c) A. Abu-Raqabah, M. C. R. Symons, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8614; d) L. K. Steffen, R. S. Glass, M. Sabahi, G. S. Wilson, C. Schöneich, S. Mahling, K. D. Asmus, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2141; e) C. Schöneich, F. Zhao, K. P. Madden, K. Bobrowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4641; f) B. L. Miller, K. Kuczer, C. Schöneich, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3345; g) C. El Hanine Lmoumène, D. Conte, J. P. Jacquot, C. Houee-Levin, *Biochemistry* **2000**, *39*, 9295; h) B. Braida, S. Hazebroucq, P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2371.
- [10] a) S. Humbel, I. Côte, N. Hoffmann, J. Bouquant, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5507; b) S. Humbel, N. Hoffmann, I. Côte, J. Bouquant, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1592.
- [11] a) J. Hu, J. Wang, T. H. Nguyen, N. Zheng, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1977; b) M. Rueping, C. Vila, R. M. Koenigs, K. Poschary, D. Fabry, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2360; c) S. Zhu, A. Das, L. Bui, H. Zhou, D. P. Curran, M. Rueping, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1823; d) M. Rueping, R. M. Koenigs, K. Poschary, D. C. Fabry, D. Leonori, C. Vila, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5170.
- [12] Zur Aktivierung von C=O-Bindungen mittels $R_3N^+-H^{a+}$: a) T. Schuster, M. Kurz, M. W. Göbel, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1697; b) D. Akalay, G. Dürner, J. W. Bats, M. Bolte, M. W. Göbel, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5618; c) J. Kadota, D. Pavlović, J.-P. Desvergne, B. Bibal, F. Peruch, A. Deffieux, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8874.
- [13] Grundlegende Arbeit zur lichtvermittelten Pinakol-Kupplung: a) G. Ciamician, P. Silber, *Chem. Ber.* **1900**, *33*, 2911. Erste asymmetrische Reaktion: b) D. Seebach, H. Daum, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2795.
- [14] a) K. C. Nicolaou, Z. Yang, J. J. Liu, H. Ueno, P. G. Nantermet, R. K. Guy, C. F. Claiborne, J. Renaud, E. A. Couladouros, K. Paulvannan, E. J. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 634; b) M. Nazaré, H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1125; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1171; c) S. M. Kim, I. S. Byun, Y. H. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 728; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 744.
- [15] a) K. S. Kim, J. I. Park, P. Ding, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6471; b) S. Superchi, M. Contursi, C. Rosini, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11247; c) J. A. Tunge, D. A. Gately, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4520; d) C. A. Ray, T. W. Wallace, R. A. Ward, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3501; e) M. B. Andrus, B. B. V. S. Sekhar, E. L. Meredith, N. K. Dalley, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3035.
- [16] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [17] P. J. Wagner, R. J. Truman, A. E. Puchalski, R. Wake, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7727.

Eingegangen am 17. Februar 2015
Online veröffentlicht am 17. Juni 2015