

Photoredoxkatalysierte Semipinacol-Umlagerung mit sichtbarem Licht: Trifluormethylierung/Ringerweiterung über einen radikalisch-polaren Mechanismus**

Basudev Sahoo, Jun-Long Li und Frank Glorius*

Professor F. Ekkehardt Hahn zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Eine neuartige durch sichtbares Licht vermittelte Photoredox-katalysierte Semipinacol-Umlagerung wurde entwickelt, die über eine 1,2-Alkylverschiebung verläuft. In dieser Transformation schließt sich der Trifluormethylierung einer C=C-Bindung von α -(1-Hydroxycycloalkyl)-substituierten Styrolderivaten eine Ringerweiterung der 1-Hydroxycycloalkylgruppe an, um neue Cycloalkanone mit quartären, ausschließlich C-substituierten Stereozentren aufzubauen. Die Reaktion verläuft über einen radikalisch-polaren Crossover-Mechanismus mit Trifluormethylierung (radikalisch) und Ringerweiterung (ionisch) in einer Transformation.

Organische Reaktionen, die durch die Einwirkung von sichtbarem Licht durchgeführt werden, sind potenziell nachhaltig, wirtschaftlich und umweltschonend.^[1,2m] Ein Nachteil ist die bislang geringe Anwendungsbreite, da nur relativ wenige organische Moleküle in der Lage sind, Photonen im sichtbaren Bereich des Spektrums zu absorbieren. Ein Ansatz, um diese Einschränkung zu überwinden, ist die Verwendung von Photosensibilisatoren, die in der Lage sind, sichtbares Licht zu absorbieren und die aufgenommene Energie auf organische Substrate zu übertragen. Vor allem in den letzten Jahren hat die Photoredoxkatalyse die Entwicklung vieler neuer organischer Transformationen ermöglicht.^[2] Die Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht wurde auch schon mit anderen katalytischen Methoden in Form dual-katalytischer Systeme kombiniert, um neue Reaktivitäten und erhöhte Effizienz zu erzielen.^[3]

Ein typischer Katalysezyklus für die Photoredoxkatalyse beginnt mit der Anregung des Photokatalysators (häufig Übergangsmetall-Polypyridyl-Komplexe wie [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (bpy = Bipyridin) oder organische Farbstoffe) durch sichtbares Licht, gefolgt von einem Ein-Elek-

tronen-Transfer (SET, single-electron transfer) entweder zum oder vom gewünschten Substrat.^[4] Dies führt zu Radikalanion- oder Radikalkation-Intermediaten, welche üblicherweise Radikale erzeugen, die in der Lage sind, an klassischen radikalischen Reaktionen wie Atomtransferradikaladditionen (ATRAAs)^[5] oder Meerwein-Reaktionen teilzunehmen.^[2h] Die Photoredoxkatalyse bietet nicht nur einen milden und nachhaltigen Zugang zur Radikalchemie, sondern auch als Schlüsselmerkmal die Möglichkeit, radikalisch-polare Crossover-Reaktionen^[6] zu vermitteln. In diesen Prozessen geht ein Radikalintermediat aus der Reaktion einen SET mit dem reduzierten oder oxidierten Photoredoxkatalysator ein, was zur Bildung von Anionen oder Kationen führt. Die Kombination von sowohl radikalischen als auch polaren Schritten in einem Mechanismus ist ein attraktives Konzept für die Entwicklung neuer Reaktionen, und beeindruckende durch sichtbares Licht vermittelte Transformationen wurden in den letzten Jahren entwickelt.^[2j]

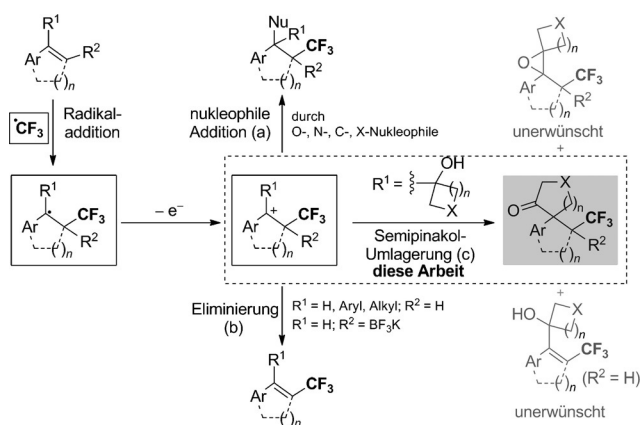
Wir^[7] stellten uns die Frage, ob radikalisch-polare Crossover-Prozesse durch Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht eine neue Route zu wertvollen trifluormethylierten Verbindungen darstellen könnten.^[8,2n] Die CF₃-Gruppe ist aufgrund ihres günstigen Einflusses auf Lipophilie, metabolische Stabilität und Membranpermeabilität weit verbreitet in Pharmazeutika und Agrochemikalien.^[9] Die Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht hat bereits die Entdeckung von eindrucksvollen Beispielen der Trifluormethylierung von Alkenen, (Hetero)aromaten und anderen Verbindungen ermöglicht, meist durch Verwendung von elektrophilen Trifluormethylierungsreagentien (CF₃⁺) (z. B. Umemotos Reagentien, Tognis Reagentien, CF₃I und CF₃SO₂Cl) als CF₃-Radikalvorläufer.^[5c,10]

2012 haben Koike, Akita et al. über die Oxytrifluormethylierung von aktivierten Alkenen unter Verwendung von Umemotos Reagens als CF₃-Quelle berichtet (Schema 1).^[10d] In diesem Prozess wird das Carbokation, das durch Oxidation des Alkylradikals generiert wird, von einem internen oder externen Sauerstoffnukleophil abgefangen.^[10d,e,j,o] Ähnliche Transformationen wurden seither mit Stickstoff-, Halogen- und Kohlenstoffnukleophilen publiziert.^[5c,10i,k,l] Alternativ kann es zu einer Deprotonierung^[10m,11] oder Deborierung^[10h] eines Wasserstoff- oder Boratoms in α -Position zum Kation kommen, was zu trifluormethylierten Alkenderivaten führt. Andere Reaktionswege für das Alkylkation wurden bisher weniger ausführlich untersucht, wobei großes Potential für weitere komplexitätsaufbauende Schritte nach Addition des

[*] B. Sahoo, Dr. J.-L. Li, Prof. Dr. F. Glorius
Westfälische Wilhelms-Universität Münster, International Graduate School of Chemistry & Organisch-Chemisches Institut
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: glorius@uni-muenster.de
Homepage: <http://www.uni-muenster.de/Chemie.oc/glorius/>

[**] Wir danken Dr. Matthew N. Hopkinson für hilfreiche Diskussionen sowie der NRW Graduate School of Chemistry (B.S.), der Alexander von Humboldt-Stiftung (J.-L.L.) sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Preis) für großzügige finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201503210> zu finden.



Scheme 1. Durch sichtbares Licht vermittelte Photoredox-Trifluormethylierung von Alkenen über einen radikalisch-polaren Crossover-Mechanismus.

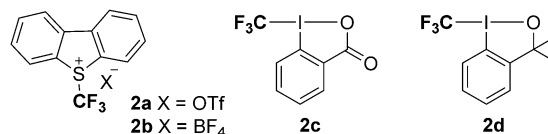
photoredoxgenerierten Radikals besteht. Ein wichtiger Reaktionspfad von Carbokationen, der bisher noch nicht für photoredoxkatalysierte radikalisch-polare Crossover-Reaktionen entwickelt wurde, ist die 1,2-Alkylverschiebung. Solche Prozesse würden einfachen Zugang zu sp^3 -trifluormethylierten Verbindungen mit quartären, ausschließlich C-substituierten Zentren liefern. Hier berichten wir über die erfolgreiche Entwicklung einer durch sichtbares Licht vermittelten Trifluormethylierung zum direkten Aufbau von CF_3 -substituierten Cycloalkanonen aus Styrolderivaten. Die Reaktion stellt die erste photoredoxkatalysierte Semipinakol-Umlagerung dar^[12] und profitiert von milden, praktischen Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur, kein Entgasen von Lösungsmitteln) und verwendet sichtbares Licht aus einfach verfügbaren kommerziellen Quellen.

Unser Synthesepfad, ausgehend von Cycloalkanol-substituierten Styrolderivaten, ist in Schema 1 gezeigt. Nach Addition des photoredoxgenerierten CF_3 -Radikals und anschließendem Ein-Elektronen-Transfer sollte das Kation eine 1,2-Alkylverschiebung der Cycloalkanolgruppe durchlaufen. Zur Validierung dieses Prozesses müssten unerwünschte Nebenreaktionen, wie intramolekulares Abfangen durch den Alkohol oder Deprotonierung, unterdrückt werden. In ersten Tests wurde 1-(1-Phenylvinyl)cyclobutanol (**1a**) mit 1.4 Äquivalenten des elektrophilen Trifluormethylierungsreagens 5-(Trifluormethyl)dibenzothiopheniumtrifluormethansulfonat (**2a**) in *N,N*-Dimethylformamid (DMF, 0.1 M) in Gegenwart von $[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$ (2 Mol-%) unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht (5 W blaue LEDs, $\lambda_{max} = 465$ nm) umgesetzt. Erfreulicherweise beobachteten wir die Bildung des ringerweiterten Produkts 2-Phenyl-2-(2,2,2-trifluorethyl)cyclopentanone (**3aa**) als Hauptprodukt in 60 % GC-Ausbeute, zusammen mit dem unerwünschten Nebenprodukt 2-Phenyl-2-(2,2,2-trifluorethyl)-1-oxaspiro[2.3]hexan (**4aa**) in einem Verhältnis von **3aa**:**4aa** = 2.3:1 (Tabelle 1, Eintrag 1). Um die Bildung des Nebenprodukts **4aa** zu unterdrücken, wurde die Reaktion in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (TMSOTf, 1.2 Äquiv.) durchgeführt, wodurch die Hydroxygruppe in situ geschützt und so ihre Nukleophilie verringert wird. Erfreuli-

Tabelle 1: Reaktionsoptimierung.^[a]

Eintrag	Photokatalysator (Mol-%)	CF_3^+ -Quelle (Äquiv.)	Ausb. [%] ^[b]
1 ^[c]	$[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$ (2)	2a (1.4)	60
2	$[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$ (2)	2a (1.4)	98
3	$[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$ (2)	2b (1.4)	81
4	$[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$ (2)	2c (1.4)	9
5	$[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$ (2)	2d (1.4)	—
6	<i>fac</i> - $[Ir(ppy)_3]$ (2)	2a (1.4)	96
7	$[Ir(ppy)_2(dtbbpy)](PF_6)$ (2)	2a (1.4)	97
8	Fluorescein (2)	2a (1.4)	—
9	$[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$ (2)	2a (1.2)	95
10	$[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$ (1)	2a (1.2)	94 (74)
11	—	2a (1.2)	—
12 ^[d]	$[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$ (1)	2a (1.2)	—

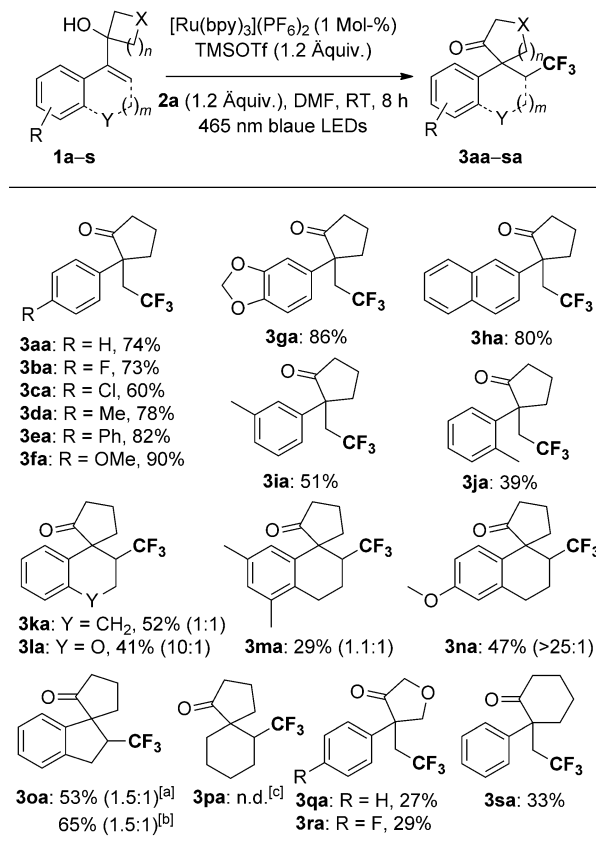
[a] **1a** (0.1 mmol), Trimethylsilyltrifluormethansulfonat (TMSOTf, 0.12 mmol), das CF_3^+ -Reagens (**2**) und Photoredoxkatalysator wurden in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) gemischt und bei Raumtemperatur 6 h unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht gerührt. [b] GC-Ausbeute von **3aa** mit Mesitylen als internen Standard. Isolierte Ausbeuten in Klammern. [c] In Abwesenheit von TMSOTf wurde **3aa** zusammen mit **4aa** im Verhältnis **3aa**:**4aa** = 2.3:1 gebildet, bestimmt durch ^{19}F -NMR-Analyse. [d] Die Reaktion wurde im Dunkeln durchgeführt. bpy = 2,2'-Bipyridin, ppy = 2-Phenylpyridin, dtbbpy = 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin, LED = Leuchtdiode.



cherweise wurde unter diesen Bedingungen ausschließlich das erwünschte Produkt **3aa** (98 % GC-Ausbeute) gebildet, ohne dass **4aa** nachgewiesen werden konnte (Tabelle 1, Eintrag 2). Bei der Untersuchung von verschiedenen Trifluormethylierungsreagentien ergab Umemotos Reagens mit Tetrafluorborat-Gegenion (**2b**, 1.4 Äquiv.) das Produkt **3aa** in einer reduzierten GC-Ausbeute von 81 %, während Tognis Reagens **2c** (1.4 Äquiv.) und **2d** (1.4 Äquiv.) nicht geeignet waren (9 % GC-Ausbeute bzw. keine Reaktion, Tabelle 1, Einträge 3–5). Nach einer kurzen Untersuchung des Lösungsmittels blieb DMF das beste Lösungsmittel (siehe Hintergrundinformationen (SI)). In einer Studie zu verschiedenen Photoredoxkatalysatoren lieferten $[Ir(ppy)_3]$ und $[Ir(ppy)_2(dtbbpy)](PF_6)$ (*dtbbpy* = 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin) **3aa** in hoher Ausbeute, während Fluorescein die Bildung von **3aa** leider nicht katalysierte (Tabelle 1, Einträge 6–8). Eine 23-W-Kompaktleuchtstofflampe (CFL) wurde ebenfalls als eine zuverlässige Lichtquelle für diese Reaktion identifiziert (92 % GC-Ausbeute von **3aa**, siehe SI). Bei Verringerung der Menge an **2a** (1.2 Äquiv.) wurde die Effizienz der Reaktion kaum beeinträchtigt (95 % GC-Ausbeute von **3aa**, Tabelle 1, Eintrag 9) und auch eine Verringerung der Katalysatorbeladung von $[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$ auf 1 Mol-% wurde gut toleriert, wobei **3aa** in 94 % GC-Ausbeute und 74 % isolierter Aus-

beute erhalten wurde (Tabelle 1, Eintrag 10). Kontrollversuche zeigten, dass sowohl der Photokatalysator $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ als auch sichtbares Licht essenziell für die Transformation sind (Tabelle 1, Einträge 11 und 12).

Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurden Substratbreite und Grenzen dieser Reaktion untersucht (Schema 2). Verschiedene elektronenziehende und -schie-

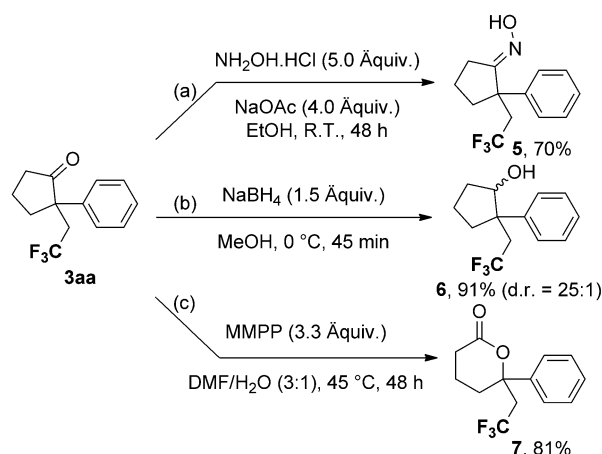


Schema 2. Substratbreite der Trifluormethylierung/Ringerweiterung. **1a–s** (0.20 mmol), **TMSOTf** (0.24 mmol) und **DMF** (2 mL) wurden bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Dann wurden das CF_3^+ -Reagens (**2a**, 0.24 mmol) und $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (0.002 mmol) hinzugefügt, und die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 6 h unter Einstrahlung von sichtbarem Licht durch blaue LEDs gerührt. d.r. in Klammern wurde über ^{19}F -NMR-Analyse bestimmt. [a] Unvollständiger Umsatz mit 22% reisolierbarem **1o**. [b] Die Reaktion wurde mit 2.0 Äquiv. **2a** durchgeführt. [c] Über GC-MS-Analyse detektiert.

bende Substituenten am Benzolring von 1-(1-Arylvinyln)-cyclobutanol (**1a–j**) wurden gut toleriert. Die Substrate **1k–o**, welche von 1-Tetralon, 4-Chromanon und 1-Indanon abgeleitet sind, werden auch gut toleriert. Interessanterweise ergab die Reaktion der sehr elektronenreichen Substrate **1l** und **1n** die Produkte **3la** und **3na** in moderaten Ausbeuten, aber mit guten bis exzellenten Diastereoselektivitäten (d.r. 10:1 bzw. >25:1). Die unvollständige Umsetzung von Substrat **1o** unter den optimierten Reaktionsbedingungen ergab **3oa** als ein Gemisch von Diastereomeren (1.5:1 d.r.) in 53% Ausbeute mit 22% reisolierbarem Ausgangsmaterial **1o**. Erhöhung der Menge an **2a** (2.0 Äquiv.) ergab vollständige Um-

setzung und Bildung von **3oa** in 65% Ausbeute mit 1.5:1 d.r. Substrat **1p** ohne einen Arylring in Konjugation mit der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung reagierte nicht zum Produkt **3pa** in isolierbarer Menge. Substituierte Oxacyclobutanol-Substrate (**1q–r**) lieferten auch die entsprechenden Produkte **3qa** und **3ra** in verringerten Ausbeuten. Trotz verringerter Ringspannung ergab 1-(1-Phenylvinyl)cyclopentanol (**1s**) das erwünschte Produkt **3sa** in akzeptabler Ausbeute.

Da die Produkte eine Carbonylfunktion haben, führten wir einige Folgereaktionen durch, um ihre Vielseitigkeit zu untersuchen (Schema 3). Das Produkt **3aa** wurde zum ent-



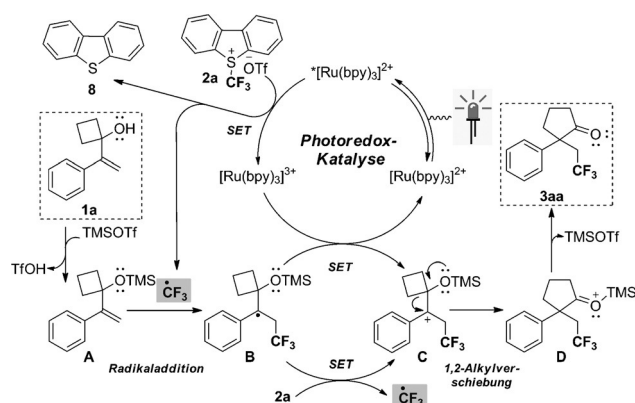
Schema 3. Derivatisierungen von **3aa**: a) Oximbildung aus **3aa**. b) Reduktion von **3aa**. c) Baeyer-Villiger-Oxidation von **3aa**. MMPP = Magnesiummonoperoxyphthalat.

sprechenden Oximderivat **5** umgesetzt (70%), welches als Vorstufe für eine Beckmann-Umlagerung dienen könnte (Schema 3a). Reduktion von **3aa** mit NaBH_4 in MeOH lieferte den Alkohol **6** in 91% Ausbeute mit exzellentem d.r. von 25:1, während Baeyer-Villiger-Oxidation des Produkts **3aa** mit Magnesiummonoperoxyphthalat (MMPP) zum δ -Lacton **7** in sehr guter Ausbeute führte (Schema 3b, c).

Um einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion zu erhalten, wurden einige mechanistische Experimente durchgeführt. Ohne Photoredoxkatalysator $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ oder sichtbares Licht findet keinerlei Reaktion statt, was die maßgebliche Rolle beider Faktoren bestätigt (Tabelle 1, Einträge 11 und 12). Die Reaktion wurde außerdem durch die Gegenwart des Radikalfängers 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxyl (TEMPO) verhindert, und ein TEMPO- CF_3 -Addukt wurde mittels GC-MS-Analyse detektiert.^[13]

Mit Methanol als Lösungsmittel wurde zusätzlich zur Bildung von **3aa** ein durch Methanol abgefangenes Intermediat beobachtet (über GC-MS-Analyse nachgewiesen).^[13] Diese Ergebnisse sprechen für die Beteiligung sowohl von radikalischen als auch ionischen Intermediaten in dieser Reaktion.

Basierend auf den mechanistischen Informationen und Literaturberichten^[10f,i] schlagen wir in Schema 4 einen Mechanismus für die Reaktion vor. Durch Einstrahlung von sichtbarem Licht wird der Photoredoxkatalysator $[\text{Ru}$ -



Scheme 4. Plausibler Mechanismus für die photoredoxkatalysierte Tri-
fluormethylierung/Ringerweiterung mit sichtbarem Licht.

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in den stark reduzierenden angeregten Zustand $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ angeregt. SET von dieser Spezies auf Umemotos Reagens **2a** erzeugt dann $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ sowie ein elektrophiles CF_3 -Radikal. Addition an die Doppelbindung des Silyl-geschützten Intermediats **A**, welches in situ aus **1a** und TMSOTf gebildet wird, führt zum stabilisierten Radikal-Intermediat **B**.

Von hier aus kann der Schlüsselschritt des radikalisch-polaren Crossover ablaufen, wobei ein SET von **B** zu $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ den Photokatalysator regeneriert und das tertiäre Kation **C** gebildet wird. Alternativ kann dieser Schritt auch als Teil einer radikalischen Kettenreaktion ablaufen, wobei es einen SET direkt von **B** auf ein weiteres Molekül **2a** gäbe. Die Relevanz dieses Reaktionspfads wird durch die Quantenausbeute der Reaktion (Φ) von 3.8 untermauert.^[13] Eine 1,2-Alkylverschiebung unter Ausbildung einer $\text{C}=\text{O}-\pi$ -Bindung würde dann das Produkt **3aa** nach Abspaltung der Silylgruppe bilden.

Zusammenfassend haben wir die erste durch sichtbares Licht induzierte photoredoxkatalysierte Semipinacol-Umlagerung entwickelt, die über eine 1,2-Alkylverschiebung verläuft. Diese Transformation folgt einem radikalisch-polaren Crossover-Mechanismus, bei dem aufeinanderfolgende, den Photoredoxkatalysator beinhaltende SET-Prozesse sowohl radikalische als auch ionische Schritte in einem Reaktionsmechanismus ermöglichen. Die Reaktion stellt eine neue Route für dicht funktionalisierte CF_3 -haltige Verbindungen unter milden Bedingungen dar und verwendet sichtbares Licht aus leicht erhältlichen Quellen.

Stichwörter: Fluor · Photokatalyse · Radikale · Ringerweiterung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11577–11580
Angew. Chem. **2015**, *127*, 11740–11744

- [1] Übersichtsartikel über Photochemie: G. Ciamician, *Science* **1912**, *36*, 385.
- [2] Auswahl von kürzlich erschienenen Übersichtsartikeln über Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht: 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.* **2010**, *2*, 527; c) F. Teplý, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2011**, *76*, 859; d) J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102;

- e) J. Xuan, W.-J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6828; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6934; f) L. Shi, W. Xia, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7687; g) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 561; h) D. P. Hari, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4734; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4832; i) Y. Xi, H. Yi, A. Lei, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 2387; j) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322; k) J. Xuan, L.-Q. Lu, J.-R. Chen, W.-J. Xiao, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 6755; l) M. Reckenthäler, A. G. Griesbeck, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2727; m) D. M. Schultz, T. P. Yoon, *Science* **2014**, *343*, 1239176; n) T. Koike, M. Akita, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 967; o) D. A. Nicewicz, T. M. Nguyen, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 355; p) E. Meggers, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3290.
- [3] Auswahl von Büchern, Übersichtsartikeln und Highlights über duale Katalyse mit Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht: a) B. König, *Chemical Photocatalysis*, De Gruyter, Berlin, **2013**, Kap. 9, S. 151–168; b) M. N. Hopkinson, B. Sahoo, J.-L. Li, F. Glorius, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3874; c) N. Hoffmann, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 393.
- [4] J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617.
- [5] Auswahl von Übersichtsartikeln über ATRA: a) D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 489; b) T. Pintauer, K. Matyjaszewski in *Encyclopedia of Radicals*, Vol. 4, Wiley, Hoboken, **2012**, S. 1851–1894; Auswahl jüngster Artikel zu ATRA: c) C.-J. Wallentin, J. D. Nguyen, P. Finkbeiner, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8875; d) E. Arceo, E. Montroni, P. Melchiorre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12064; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12260.
- [6] Ausgewählte Übersichtsartikel über radikalisch-polare Cross-over-Reaktionen: a) J. A. Murphy, *Radicals in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 298–315; b) E. Godineau, Y. Landais, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3044.
- [7] a) B. Sahoo, M. N. Hopkinson, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5505; b) M. N. Hopkinson, B. Sahoo, F. Glorius, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 2794.
- [8] Ausgewählte Übersichtsartikel zur Synthese von trifluormethylierten Verbindungen: a) T. Furuya, A. S. Kamlet, T. Ritter, *Nature* **2011**, *473*, 470; b) O. A. Tomashenko, V. V. Grushin, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4475; c) A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8950; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9082; d) H. Egami, M. Sodeoka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8294; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8434; e) E. Merino, C. Nevado, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6598; f) J. Charpentier, N. Früh, A. Togni, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 650; g) C. Ni, M. Hu, J. Hu, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 765; h) C. Alonso, E. Martínez de Marigorta, G. Rubiales, F. Palacios, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 1847.
- [9] a) T. Hiyama, *Organofluorine Compounds: Chemistry and Applications*, Springer, Berlin, **2000**; b) K. Müller, C. Faeh, F. Diederich, *Science* **2007**, *317*, 1881; c) S. Purser, P. R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320; d) J. Wang, M. Sánchez-Roselló, J. L. Aceña, C. del Pozo, A. E. Sorochinsky, S. Fustero, V. A. Soloshonok, H. Liu, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2432.
- [10] Auswahl von kürzlich erschienenen Artikeln zur photoredoxkatalysierten Trifluormethylierung von Alkenen, (Hetero)aromaten und anderen Verbindungen: a) D. A. Nagib, M. E. Scott, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10875; b) D. A. Nagib, D. W. C. MacMillan, *Nature* **2011**, *480*, 224; c) Y. Ye, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9034; d) Y. Yasu, T. Koike, M. Akita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9567; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9705; e) E. Kim, S. Choi, H. Kim, E. J. Cho, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6209; f) S. Mizuta, S. Verhoog, K. M. Engle, T. Khotavivattana, M. O'Duill, K. Wheelhouse, G. Rassias, M. Médebielle, V. Gouverneur, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2505; g) S. Mizuta, K. M. Engle, S. Verhoog, O. Galicia-López, M. O'Duill, M. Médebielle, K. Wheelhouse, G. Rassias, A. L. Thompson, V. Gouverneur, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1250; h) Y. Yasu, T. Koike, M. Akita, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 2037; i) Y. Yasu, T.

- Koike, M. Akita, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2136; j) R. Tomita, Y. Yasu, T. Koike, M. Akita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7144; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7272; k) A. Carboni, G. Dagousset, E. Magnier, G. Masson, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14197; l) S. H. Oh, Y. R. Malpani, N. Ha, Y.-S. Jung, S. B. Han, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1310; m) Q.-Y. Lin, X.-H. Xu, F.-L. Qing, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10434; n) N. Iqbal, J. Jung, S. Park, E. J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 539; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 549; o) Q.-H. Deng, J.-R. Chen, Q. Wei, Q.-Q. Zhao, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3537; p) P. Xu, K. Hu, Z. Gu, Y. Cheng, C. Zhu, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7222.
- [11] Auswahl von kürzlich erschienenen Artikeln zur Photoredox-katalyse mit radikalisch-ionischen Mechanismen für nicht-CF₃-basierte Radikale: a) L. Furst, B. S. Matsuura, J. M. R. Narayana, J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3104; b) D. P. Hari, P. Schroll, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2958; c) S. Paria, O. Reiser, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 557; d) T. W. Greulich, C. G. Daniliuc, A. Studer, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 254.
- [12] Ausgewählte Übersichtsartikel zur Semipinacol-Umlagerung: a) T. J. Snape, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1823; b) Z.-L. Song, C.-A. Fan, Y.-Q. Tu, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7523; c) K.-D. Umland, S. F. Kirsch, *Synlett* **2013**, 1471; Auswahl kürzlich erschienener Artikel zur Semipinacol-Umlagerung: d) Z.-M. Chen, Q.-W. Zhang, Z.-H. Chen, H. Li, Y.-Q. Tu, F.-M. Zhang, J.-M. Tian, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8818; e) F. Romanov-Michailidis, L. Guénée, A. Alexakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9266; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9436; f) Z.-M. Chen, W. Bai, S.-H. Wang, B.-M. Yang, Y.-Q. Tu, F.-M. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9781; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9963; g) Q. Yin, S.-L. You, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1810.
- [13] Siehe Hintergrundinformationen (SI).

Eingegangen am 8. April 2015
Online veröffentlicht am 1. Juni 2015