

# Photoangeregte Anionen in organischen Reaktionen

Matthias Schmalzbauer, Michela Marcon und Burkhard König\*

## Stichwörter:

Angeregte Anionen · Elektronentransfer ·

Photoredox-Katalyse ·

Photoreduktion ·

Synthetische Photochemie

Professor Ilhyong Ryu zum  
70. Geburtstag gewidmet



Die Durchführung chemischer Reaktionen mit Licht erlaubt es, die eingestrahlte Energie selektiv auf bestimmte Moleküle zu fokussieren. Viele Reaktionen, an denen elektronisch angeregte Spezies beteiligt sind, verlaufen über radikalische Zwischenstufen, die neue, einzigartige Reaktionswege ermöglichen und somit bekannte Syntheserouten zur Umwandlung organischer Moleküle erweitern. Der direkte Einsatz nicht funktionalisierter bzw. reaktionsträger Verbindungen ist ein erstrebenswertes Ziel, um chemische Prozesse nachhaltiger und atomökonomischer gestalten zu können. Es wurde gezeigt, dass angeregte Anionen mit gepaarten Elektronen enorme Potentiale in Elektronentransferreaktionen überwinden können und dass häufig ungewöhnliche Reaktivitäten im angeregten Zustand beobachtbar sind. In diesem Aufsatz fassen wir kurz die Eigenschaften der anionischen Photochemie zusammen, heben die wegweisenden Arbeiten auf diesem Gebiet hervor und diskutieren aktuelle Entwicklungen, die durch photoangeregte anionische Spezies in der organischen Synthese erzielt wurden.

## 1. Einleitung

Die vielseitigen Reaktionsmodi photoangeregter organischer Anionen und deren spezielles spektroskopisches Verhalten erlangten bereits Aufmerksamkeit durch die frühen Arbeiten von Fox<sup>[1]</sup> und Tolbert.<sup>[2]</sup> Seitdem folgten weitere hervorragende Veröffentlichungen über die Photochemie angeregter organischer Anionen mit besonderem Augenmerk auf deren photoreduktive Eigenschaften sowie Besonderheiten organischer Anionen in photochemischen Prozessen.<sup>[3,4]</sup> Im Vergleich zu ungeladenen Molekülen ist das Absorptionsspektrum eines organischen Anions normalerweise bathochrom verschoben, was eine selektive Anregung in komplexen Gemischen erleichtert und häufig die Verwendung von sichtbarem Licht erlaubt. Aufgrund der ladungsbedingten, stärkeren Abstoßung zwischen Elektronen in anionischen Molekülen sollten negativ geladene Spezies in ihren elektronisch angeregten Zuständen starke Elektronendonator-Eigenschaften besitzen. Des Weiteren verursacht ein Elektronentransfer ausgehend von einem Donor-Anion auf einen neutralen Akzeptor ein neutrales Radikal und ein Radikal anion. Die resultierenden Spezies sind frei von Coulomb-Kräften und können daher ungehindert auseinander diffundieren, wodurch Rückelektronentransferreaktionen (RET) unterdrückt werden, was schließlich zu effizienteren Reaktionen führt. Organische Anionen können leicht in Gegenwart einer geeigneten Base gebildet werden. Die vergleichsweise langen Lebensdauern im jeweiligen angeregten Zustand unterscheiden sie von radikalischen Anionen.

Angeregte Anionen treten auch in wichtigen photochemischen Schritten in der Biologie auf. Beispielsweise erzeugt das angeregte Oxyluciferin-Anion in einem ATP-getriebenen Prozess die Biolumineszenz von Glühwürmchen.<sup>[5]</sup> Darüber hinaus stimulieren Lichtreize den lokomotorischen Apparat von phototrophen Organismen. Das photoaktive gelbe Protein umschließt dabei das Anion der *trans*-*para*-Cumarsäure

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	6339
2. Anionen als Photokatalysatoren	6343
3. Angeregte anionische Verbindungen als Reagenzien	6353
4. Zusammenfassung und Ausblick	6360

und wirkt als Photorezeptor für blaues Licht. Die durch Lichtanregung verursachte *trans*-*cis*-Isomerisierung des angeregten Chromophors induziert eine Konformationsänderung des Proteins, die eine biologische Signalübertragung einleitet.<sup>[6]</sup> Die enzymvermittelte Reparatur von lichtgeschädigter Desoxyribonucleinsäure (DNA) ist ein

weiteres bekanntes Anwendungsbeispiel für angeregte Anionen in Organismen. Ein entscheidender Schritt ist dabei der photoinduzierte Elektronentransfer vom angeregten Cofaktor Flavinadenindinukleotid (FADH<sup>-</sup>), der Elektronen für die durch Photolyasen katalysierte lichtgetriebene Reparatur liefert.<sup>[7,8]</sup>

Durch den bemerkenswerten Fortschritt, der im Bereich der Photochemie innerhalb des letzten Jahrzehnts gemacht wurde, konnten viele neuartige Reaktionen entwickelt werden, die das bestehende Repertoire an bis dahin bekannten chemischen Umwandlungen erweitern. Wir sind davon überzeugt, dass die Photochemie geschlossenschaliger Anionen, durch Inspirationen von natürlichen Prozessen und den hier beschriebenen Beispielen, maßgeblich zur Entwicklung von immer stärker reduzierenden, photoangeregten Spezies und neuartigen Reaktionen beitragen wird. In diesem Aufsatz fassen wir daher kurz die wesentlichen spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften von organischen Anionen zusammen und geben anschließend einen Einblick in die vielseitige Photochemie dieser Verbindungen. Ein spezielles Augenmerk wird dabei auf kürzlich veröffentlichte Beispiele von anionischen Photokatalysatoren und durch Licht aktivierte anionische Reagenzien gelegt.

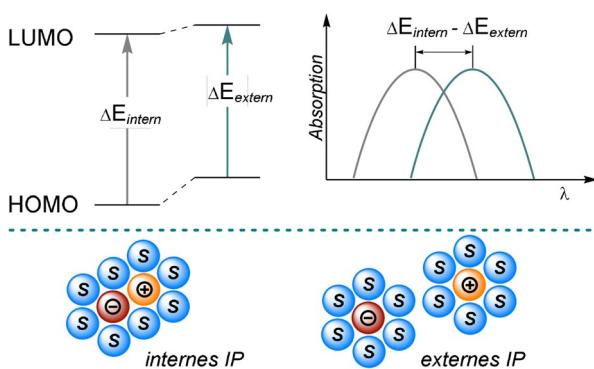
[\*] M. Schmalzbauer, M. Marcon, Prof. B. König  
Fakultät für Chemie und Pharmazie  
Universität Regensburg  
Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg (Deutschland)  
E-Mail: burkhard.koenig@ur.de

 Die Identifikationsnummern (ORCIDs) der Autoren sind unter: <https://doi.org/10.1002/ange.202009288> zu finden.

 © 2020 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

### 1.1. Spektroskopische Eigenschaften organischer Anionen

Die Chemie der durch Licht angeregten Moleküle wird durch die Absorption eines Photons eingeleitet. Wir werden daher zunächst die Besonderheiten der Absorptionsspektren von Anionen mit geschlossenen Elektronenschalen diskutieren. Im Vergleich zu ihren elektronisch neutralen Formen weisen organische Anionen häufig eine signifikante bathochrome Verschiebung in den Absorptionsspektren auf, worin intensive Absorptionsbanden auf  $\pi, \pi^*$ -Übergänge zurückgeführt werden können. Die Rotverschiebung der Spektren geht auf die verringerte Energie zwischen dem höchsten besetzten Orbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO, Abbildung 1) zurück. Dieses Phänomen wird im Wesentlichen durch eine stärkere Abschirmung des Kerns erklärt, die durch das Ungleichgewicht der Ladungen



**Abbildung 1.** Energetische Destabilisierung des Grundzustands eines externen Ionenpaares verglichen mit einem internen Ionenpaar in einem nicht-polaren Lösungsmittel und der Einfluss auf das Absorptionsspektrum.

verursacht wird. Die Abschirmung verringert die Stärke des elektrischen Feldes zwischen positivem Kern und negativer Elektronenhülle, wodurch Elektronen im HOMO schwächere Anziehungskräfte erfahren. Infolgedessen wird die räumliche Verteilung der Elektronen diffuser, vergleichbar mit der Verlängerung eines konjuguierten Systems.<sup>[1,9]</sup> Die Absorption gelöster organischer Anionen wird auch von Art und Größe des Gegenions, der Lösungsmittelpolarität und den unterschiedlichen Paarungsmöglichkeiten von Ionen beeinflusst. In unpolaren oder schwach polaren Lösungsmitteln werden vorzugsweise interne Ionenpaare (IP) gebildet, wobei die Eigenschaften der anionischen Spezies aufgrund der Nähe stark vom Charakter des Kations beeinflusst werden.

Im Gegensatz dazu führt die bessere Löslichkeit von Ionen in polaren Lösungsmitteln aufgrund der Ausrichtung molekularer Dipole zur Ausbildung von externen bzw. vollkommen solvatisierten Ionenpaaren, wodurch die gegenseitige ionische Wechselwirkung vermindert wird. Im Allgemeinen führt eine Zunahme der Lösungsmittelpolarität und/oder des Ionenradius des Gegenions zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsspektrums, die auf eine Destabilisierung des Ionenpaares im Grundzustand zurückgeht. Dieser destabilisierende Effekt ist jedoch im angeregten Zustand weniger stark ausgeprägt.<sup>[1,4]</sup>

In ähnlicher Weise wird die Emission von organischen Anionen gewöhnlich von der Lösungsmittelpolarität und dem Gegenion beeinflusst. Beispielsweise wurde die Fluoreszenzabnahme von Natrium-2-naphtholat in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht.<sup>[10]</sup> In polar protischen und polar aprotischen Lösungsmitteln wurde dabei ein monoexponentielles Abklingverhalten beobachtet. Das Experiment in polar protischem MeOH lieferte jedoch eine deutlich kürzere Fluoreszenzlebensdauer, und zudem wurde eine Blauverschiebung des Emissionsspektrums verglichen mit Messungen



Matthias Schmalzbauer absolvierte 2016 das M.Sc.-Studium der Chemie an der Universität Regensburg. Im Zuge der Masterarbeit schloss er sich der Gruppe von Prof. B. König an und brach zu einem Forschungsaufenthalt an die UNC (Córdoba, Argentinien) unter der Betreuung von Dr. J. I. Bardagi und Prof. R. A. Rossi auf. Er promoviert bei Prof. B. König an der Universität Regensburg und ist aktuell Postdoktorand in der König-Gruppe mit Forschungsinteresse an organischer Photoredox-Katalyse.



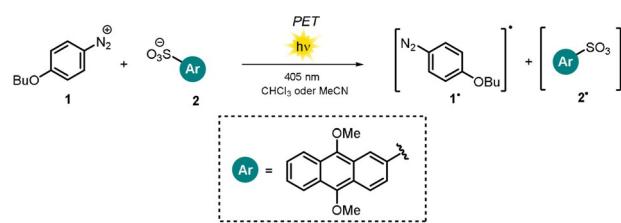
Michela Marcon schloss 2019 ihren Master in Chemie an der Universität von Padua (Italien) unter Betreuung von Dr. X. Companyó und Dr. L. Dell'Amico ab. Anschließend trat sie als Erasmus-Studentin in die Gruppe von Prof. B. König ein und arbeitete an der photokatalytischen Erzeugung von Carbanionen. Aktuell ist sie Doktorandin in der Gruppe von Prof. B. König.



Burkhard König promovierte an der Universität Hamburg und setzte seine wissenschaftliche Ausbildung als Postdoktorand bei Prof. M. A. Bennett, Australian National University, Canberra und bei Prof. B. M. Trost, Stanford University fort. Seit 1999 ist er ordentlicher Professor für organische Chemie an der Universität Regensburg. Seine aktuellen Forschungsinteressen sind Synthesemethoden in der organischen Synthese unter Verwendung von sichtbarem Licht und die Anwendung photochromer Moleküle.

in polar aprotischem DMF oder DMSO beobachtet. Die Autoren begründeten diese Beobachtung mit der Stabilisierung des Grundzustands durch die Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen in MeOH. Im Gegensatz dazu koexistieren im wenig polaren THF interne und externe Ionenpaare zwischen 2-Naphtholat und  $\text{Na}^+$ , was zu einem bi-exponentiellen Abklingverhalten, verursacht durch verschiedene Fluoreszenzlebensdauern der unterschiedlichen Ionenpaare, führt. Nach Zugabe von Kronenether wurde jedoch eine monexponentielle Abnahme der Fluoreszenz gemessen, was auf die Komplexierung der Natrium-Kationen und die damit verbundene ausschließliche Ausbildung von externen Ionenpaaren zurückzuführen ist. Aufgrund der fehlenden Stabilisierungsmöglichkeit des Ionenpaares im Grundzustand durch die Ausbildung von externen bzw. vollkommen solvatisierten Ionenpaaren werden in Gegenwart von komplexierendem Kronenether auch in THF Fluoreszenzlebensdauern beobachtet, die vergleichbar mit Experimenten in polar aprotischen Lösungsmitteln (DMF, DMSO) sind.

Unterschiedliche Arten von Ionenpaaren können sich auf die Effizienz von bimolekularen Elektronentransferprozessen auswirken. Tamaoki und Mitarbeiter untersuchten die Quantenausbeute der Photodissoziation einer Aryldiazoniumverbindung **1** in Gegenwart von 9,10-Dimethoxyanthracen-2-sulfonat (**2**) als lichtabsorbierendes Gegenion (Schema 1).<sup>[11]</sup> Dabei wurde eine sechsfach höhere Photodissoziation des Aryldiazonium-Kations **1**, verursacht durch den photoinduzierten Elektronentransfer (PET) des angeregten Anions **2**, in  $\text{CHCl}_3$  verglichen mit derselben Reaktion in  $\text{MeCN}$  festgestellt. Der Reaktivitätsunterschied wurde durch die Ausbildung unterschiedlicher Ionenpaare abhängig vom gewählten Lösungsmittel erklärt. Im wenig polaren  $\text{CHCl}_3$  liegen bevorzugt interne Ionenpaare vor, und es wird eine schnelle Reaktion aufgrund der unmittelbaren Nähe von Akzeptor **1** und Donor **2** beobachtet. Die Gegenwart von externen bzw. vollkommen solvatisierten Ionenpaaren in polarem  $\text{MeCN}$  wirkt sich demgegenüber negativ auf die

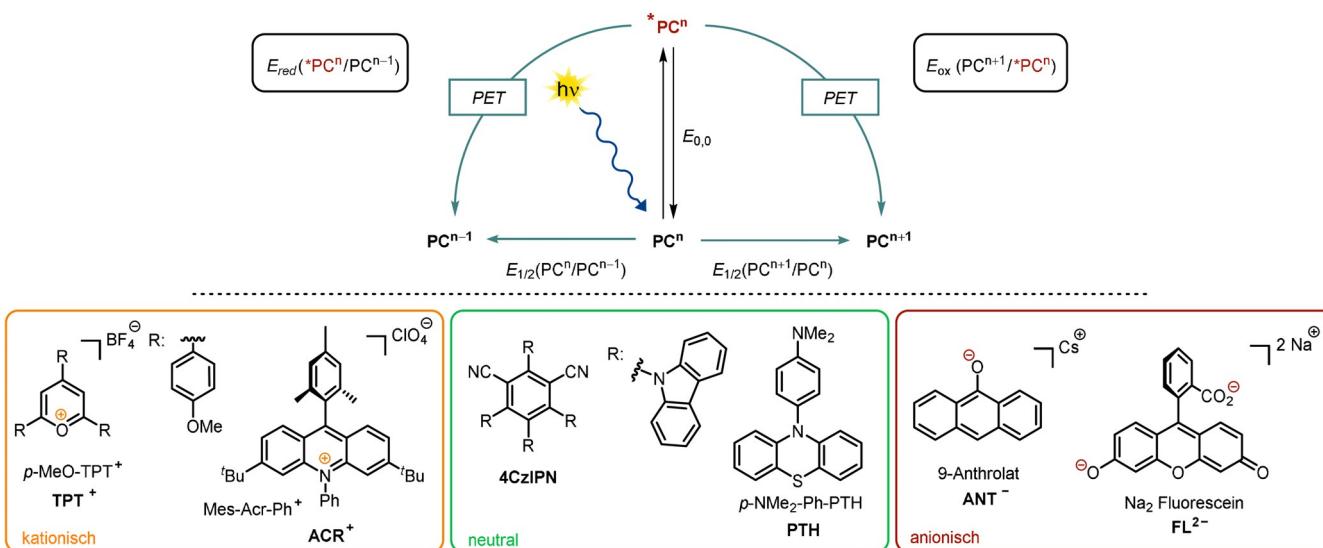


**Schema 1.** Die Rate des photoinduzierten Elektronentransfers wird durch die Lösungsmittelpolarität beeinflusst: schnell in  $\text{CHCl}_3$  (enge ionische Bindung), langsam in  $\text{MeCN}$  (lockere ionische Bindung).

Effizienz der betrachteten Photodissoziation aus, da die geladenen Spezies nahezu frei beweglich vorliegen. Aufgrund der geringeren Reaktivität konnte die Fluoreszenzlebensdauer von **2** bestimmt werden. Um die Photozersetzung der Aryldiazoniumverbindung **1** in polarem Medium auszulösen, müssen dissoziierter anionischer Donor **2** und kationischer Akzeptor **1** unmittelbar nach Anregung mit Licht aufeinander treffen, was zu messbaren Fluoreszenzlebensdauern führt. Für eine detailliertere Diskussion hinsichtlich Ionenpaarungs- und Lösungsmittelleffekte möchten wir an dieser Stelle auf hervorragende Übersichts- und Originalartikel verweisen.<sup>[4,10,12–14]</sup>

## 1.2. Photoinduzierter Elektronentransfer

Elektronentransferreaktionen von elektronisch angeregten Molekülen gehören zu den frühesten Beobachtungen in der Photochemie.<sup>[15]</sup> Verglichen mit ihren Grundzuständen weisen photoangeregte Moleküle ein höheres Reduktions- und Oxidationspotential auf, wobei die resultierenden Potentiale im angeregten Zustand mittels der Änderung der freien Enthalpie eines PET durch die Bestimmung der Potentiale im Grundzustand  $E_{1/2}$  und der Übergangssenergie  $E_{0,0}$  (Abbildung 2) abgeschätzt werden können.<sup>[16]</sup> Dabei wird der



**Abbildung 2.** Schematische Darstellung des Grund- und des angeregten Zustands eines Photokatalysators (PC, oben). Ausgewählte Vertreter von kationischen, neutralen und anionischen organischen Photokatalysatoren (unten).

Term für die bei der Ladungstrennung geleistete elektrostatische Arbeit in polaren organischen Lösungsmitteln häufig vernachlässigt, da die Auswirkung auf die Änderung der freien Enthalpie für gewöhnlich gering ist.<sup>[17]</sup>

Ein PET von einem neutralen Donor im angeregten Zustand ( ${}^*\text{D}$ ) auf einen ungeladenen Akzeptor im Grundzustand (A) führt zur Ladungstrennung und einem Paar radikalischer Ionen. Im Gegensatz dazu kann ein PET von einem angeregten anionischen Donor auf einen neutralen Akzeptor im Grundzustand als Ladungsverschiebung beschrieben werden, wobei Produkte entstehen, die frei von elektrostatischer Anziehung sind und somit ungehindert auseinander diffundieren können (Schema 2). Die ungehinderte Diffusion der Produkte bei einer photoinduzierten Ladungsverschiebung erschwert daher den Rückelektronentransfer, der die Ausgangsmaterialien wiederherstellen würde.<sup>[18]</sup>



**Schema 2.** Ladungstrennung mit ungeladenem Donor (links) und Ladungsverschiebung mit negativ geladenem Donor (rechts).

Verglichen mit den jeweiligen neutralen Verbindungen können Anionen als bessere Elektronendonoren betrachtet werden, denn sowohl die Abstoßung unter den Valenzelektronen als auch die Abschirmung vom Kern sind erhöht. Konsequenterweise erleichtert die überschüssige negative Ladung die Abgabe eines Elektrons. Im Experiment wird dies vor allem deutlich, wenn organische Anionen mit energiereicher UV-Strahlung<sup>[19]</sup> in glasartigen Matrices (77 K) oder mit gepulsten Hochenergie-Lasern<sup>[20,21]</sup> in alkalisch wässriger Lösung bestrahlt werden. Dabei werden in einem biphot-

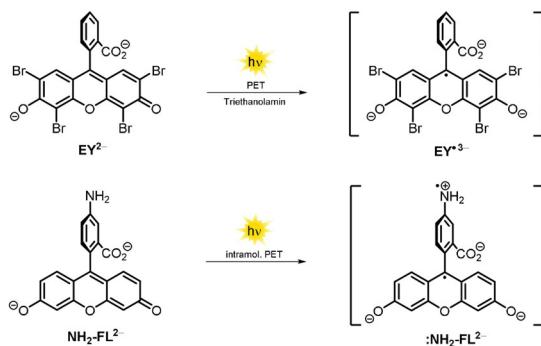
nischen Prozess solvatisierte Elektronen generiert. Werden jedoch weniger leistungsstarke, sichtbares Licht emittierende Dioden (LED) in Verbindung mit gängigen organischen Lösungsmitteln für Photoreaktionen genutzt, so ist die Wahrscheinlichkeit einer Photoionisierung sehr gering, und unter diesen milderden Bedingungen finden vorzugsweise Elektronentransferreaktionen statt. Wir haben kürzlich gezeigt, dass 9-Anthron und dessen Derivate in Gegenwart von Alkalimetallcarbonaten deprotoniert und farbige Anionen gebildet werden (z.B. **ANT**<sup>-</sup>, Abbildung 2). Bei Anregung mit sichtbarem Licht entstehen auf diese Weise bemerkenswert stark reduzierende Spezies.<sup>[22]</sup> Cyclovoltammetrische Messungen in alkalischer DMSO ergaben, dass der negativ geladene Grundzustand bereits eine starke Reduktionskraft aufweist, da die überschüssige Ladung aufgrund des entstehenden Resonanzstabilisierten Radikals leicht abgegeben werden kann. Im Gegensatz dazu neigen die Dianionen des Fluorescein **FL**<sup>2-</sup> bzw. Eosin Y (**EY**<sup>2-</sup>) deutlich weniger zur elektrochemischen Oxidation in alkalischer MeOH. Die resultierenden Oxidationspotentiale im angeregten Zustand sind daher nur moderat (vgl. Tabelle 1, Einträge 5–7).<sup>[23]</sup>

Obwohl **FL**<sup>2-</sup> und **EY**<sup>2-</sup> in ihrem Grundzustand bereits als Dianionen vorliegen, ist darüber hinaus bekannt, dass beide Verbindungen im angeregten Zustand in alkalischer Lösung und in Gegenwart von Triethanolamin oder Phenol reduziert werden und die entsprechenden Radikaltrianionen bilden (Schema 3, oben).<sup>[24–28]</sup> Walt und Mitarbeiter stellten in diesem Zusammenhang ein Fluorescein-Derivat **NH<sub>2</sub>·FL**<sup>2-</sup> her, dass am Benzoat-Ring eine zusätzliche Aminogruppe aufweist. Fluoreszenzmessungen zeigten, dass die Quantenausbeute im Falle des aminosubstituierten Derivats fast sechzigfach zurückging. Als Erklärung für diese Beobachtung wurde ein intramolekularer PET vom freien Elektronenpaar des Stickstoffs auf die Fluorescein-Struktur postuliert

**Tabelle 1:** Redox-Potentiale des Grundzustands ( $E_{1/2}$ ) und des angeregten Zustands ( $E_{\text{red}}, E_{\text{ox}}$ ) ausgewählter kationischer, neutraler und anionischer Photokatalysatoren (PC) und die entsprechenden Übergangssenergien ( $E_{0,0}$ ).

Eintrag	PC <sup>n</sup>	$E_{1/2}(\text{PC}^n/\text{PC}^{n-1})$ [eV]	$E_{\text{red}}({}^*\text{PC}^n/\text{PC}^{n-1})$ [eV]	$E_{1/2}(\text{PC}^{n+1}/\text{PC}^n)$ [eV]	$E_{\text{ox}}(\text{PC}^{n+1}/{}^*\text{PC}^n)$ [eV]	$E_{0,0}$ [eV]
1 <sup>[17]</sup>	<b>TPT</b> <sup>+</sup>	-0.50 <sup>[a]</sup>	+1.84	-	-	2.34 <sup>[b]</sup>
2 <sup>[30]</sup>	<b>ACR</b> <sup>+</sup>	-0.59 <sup>[c]</sup>	+2.08	-	-	2.67
3 <sup>[31]</sup>	<b>4CzIPN</b>	-1.24 <sup>[d]</sup>	+1.43	+1.49 <sup>[d]</sup>	-1.18	2.67
4 <sup>[32]</sup>	<b>PTH</b>	-	-	+0.57 <sup>[d]</sup>	-2.5	3.1
5 <sup>[22]</sup>	<b>ANT</b> <sup>-</sup>	-	-	-0.34 <sup>[d,e]</sup>	-2.65	2.31
6 <sup>[23]</sup>	<b>FL</b> <sup>2-</sup>	-	-	+0.87 <sup>[f]</sup>	-1.55	2.42
7 <sup>[17]</sup>	<b>EY</b> <sup>2-</sup>	-1.06	+1.23 <sup>[g,h]</sup> +0.83 <sup>[i,h]</sup>	+0.76	-1.58 <sup>[g,h]</sup> -1.08 <sup>[i,h]</sup>	2.31 <sup>[g]</sup> 1.91 <sup>[h]</sup>
8 <sup>[72]</sup>	<b>PhPH</b> <sup>-</sup>	-	-	-0.10 <sup>[e]</sup>	-3.16	3.06
9 <sup>[79]</sup>	<b>BIA-H.T</b> <sup>-</sup>	-	-	+0.06 <sup>[i]</sup>	-2.71	2.77 <sup>[k]</sup>
10 <sup>[86]</sup>	<b>TMA</b> <sup>-</sup>	-	-	-0.51 <sup>[d,e]</sup>	-2.92	2.41

Angegebene Potentiale beziehen sich auf die gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE) als Referenz. Die Übergangssenergie  $E_{0,0}$  wurde anhand des Schnittpunkts zwischen normiertem Absorptions- und Emissionsspektrum bestimmt. [a] Potential wurde gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode (NHE) gemessen und auf die SCE durch abziehen von 0.141 V referenziert. [b] Zur Bestimmung wurde das Emissionsmaximum mit niedrigster Energie berücksichtigt. [c] Potential wurde gegenüber der Silber-Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl) gemessen und durch Abziehen von 0.03 V auf die SCE referenziert. [d] Potential wurde gegenüber dem Ferrocen-Redox-Paar ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) gemessen und durch Addieren von 0.38 V auf die SCE referenziert. [e] Potential wurde in wasserfreiem, entgastem DMSO in Gegenwart von einem Überschuss an  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  gemessen. [f] Potential wurde in einer alkalischen MeOH-Lösung (NaOH, 0.1 mM) gegenüber der Ag/AgCl gemessen und durch Umrechnung auf die SCE referenziert. [g] Werte beziehen sich auf den angeregten Singulett-Zustand. [h] Potential wurde gegenüber der Ag/AgCl gemessen und durch Abziehen von 0.039 V auf die SCE referenziert. [i] Werte beziehen sich auf den angeregten Triplet-Zustand. [j] Potential wurde in MeCN in Gegenwart eines Überschusses an 'BuOK gemessen. [k] Wert wurde anhand des Absorptionsspektrums abgeschätzt, wobei die zugehörige Wellenlänge bei einer Extinktion von 0.02 und einer Konzentration von  $4.0 \times 10^{-5}$  M genommen wurde.



**Schema 3.** Bildung des Eosin-Y-Radikaltrianions durch PET in Gegenwart von Triethanolamin (oben). Intramolekularer PET ausgehend von der Aminogruppe verursacht die Selbstlöschung der Fluoreszenz (unten).

(Schema 3, unten). Eine ähnliche Quantenausbeute der Fluoreszenz hinsichtlich des nicht modifizierten **FL<sup>2-</sup>** wurde jedoch gemessen, nachdem der pH der Lösung auf einen Wert nahe des  $pK_s$ -Werts des aromatischen Amins eingestellt wurde. Das Ansäuern der Lösung führt zur Protonierung der Aminogruppe, wodurch das Elektronenpaar am Stickstoff für einen intramolekularen PET nicht mehr zur Verfügung steht und folglich Fluoreszenz beobachtet wird.<sup>[29]</sup> Des Weiteren zeigten Soumillion et al. 1991, dass die Fluoreszenz des anionischen Xanthenfarbstoffs Resorufin in Gegenwart von 2-Naphtholat gelöscht wird, wobei die Bildung des Resorufin-Radikaldianions via PET angenommen wird.<sup>[18]</sup> Die lediglich moderate Reduktionskraft der angeregten anionischen Xanthenfarbstoffe (z. B. **EY<sup>2-</sup>**, **FL<sup>2-</sup>**) lässt sich durch einen überwiegenden Beitrag des elektronenarmen konjugierten Systems zur Gesamtheit der elektronischen Eigenschaften erklären. Ausschlaggebend für die Beobachtung stark reduzierender angeregter Anionen ist daher die Eigenschaft, wie leicht ein Elektron abgegeben werden kann. (Tabelle 1, Einträge 5 und 6 weisen ähnliche Werte für  $E_{0,0}$  auf, aber unterscheiden sich signifikant hinsichtlich der Oxidationspotentiale im Grund- und angeregten Zustand.)

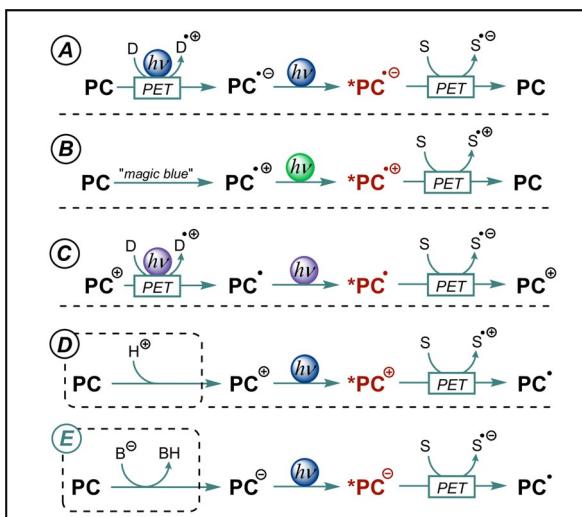
## 2. Anionen als Photokatalysatoren

### 2.1. Photoredox-Katalyse

Innerhalb des letzten Jahrzehnts wurden bemerkenswerte Fortschritte im Bereich der synthetischen Photoredox-Katalyse gemacht, wodurch viele neue Umsetzungen entwickelt wurden, die bislang nicht möglich waren. Die Anregung eines Moleküls mit Licht führt zu Änderungen der Elektronenverteilung in den Molekülorbitalen, welche die Redox-Eigenschaften beeinflussen. Im Vergleich zum Grundzustand besitzen elektronisch angeregte Moleküle eine höhere Oxidationskraft, aber gleichzeitig auch eine gesteigerte Reduktionskraft (siehe Abbildung 2). Die Redox-Eigenschaften einer Verbindung können dabei häufig mit dem Einführen von elektronenschiebenden oder -ziehenden Substituenten angepasst werden.<sup>[30-33]</sup> Heutzutage ist eine Vielzahl an Photo-

tokatalysatoren bekannt, die bezüglich ihrer Zusammensetzung in Polypyridyl-Übergangsmetallkomplexe<sup>[34]</sup> organische Farbstoffe<sup>[17]</sup> oder Polyoxometallate<sup>[35]</sup> (POMs) eingeteilt werden. Darüber hinaus wurden heterogene organische Halbleiter erfolgreich als Photokatalysatoren eingesetzt.<sup>[36]</sup> Ihre intrinsischen photophysikalischen Eigenschaften wie Redox-Potentiale im angeregten Zustand, die Absorption von Licht oder die Lebendsauer des angeregten Zustands legen dabei Anwendungsbereich und Grenzen für katalytische Umsetzungen fest. Ausgewählte Vertreter organischer Photokatalysatoren sind in Abbildung 2 dargestellt. Die Photochemie des ungeladenen organischen Donor-Akzeptor Farbstoffs **4CzIPN** deckt eine große elektrochemische Bandbreite ab (siehe Tabelle 1, Eintrag 3). Aufgrund seiner vielfältigen Chemie aus dem angeregten Zustand stellt **4CzIPN** eine interessante Alternative zu teuren und giftigen Ru- oder Ir-Polypyridyl-Komplexen dar.<sup>[31,37]</sup> Um jedoch weniger aktivierte Startmaterialien mittels photoinduzierten Elektronenübertragungen umsetzen zu können, müssen die Potentialgrenzen hin zu extremeren Werten verschoben werden. Erst kürzlich wurde gezeigt, dass angeregte, elektronenreiche Derivate des *N*-Arylphenothiazins (z. B. **PTH**) als außerordentlich starke Elektronendonoren wirken. Allerdings absorbieren sie nicht im sichtbaren Bereich, weshalb UV-Licht nötig ist, was eine selektive Anregung in Gegenwart anderer Reagenzien erschwert. Für die *N*-Arylphenothiazine wurden große Stokes-Verschiebungen gemessen, was sich in einem vergleichsweise hohen Wert der Übergangsentnergie wiederspiegelt (vgl. Tabelle 1, Eintrag 4).<sup>[32]</sup>

Neben den häufig verwendeten ungeladenen organischen Farbstoffen konnte die Reichweite an umsetzbaren Ausgangsmaterialien mithilfe von geladenen, radikalischen oder radikalionischen Photokatalysatoren deutlich gesteigert werden, da in den jeweiligen angeregten Zuständen signifikant höhere Potentiale für Elektronentransferreaktionen erreicht wurden (Schema 4). Einige organische Farbstoffe bilden unter Belichtung und in Gegenwart von geeigneten Elektronendonoren stabile, farbige Radikalionen, die erneut mittels Licht angeregt werden können (siehe Schema 4A).<sup>[38-41]</sup> Die vielseitige Photochemie angeregter Radikalionen wurde unter anderem für die radikalische Kupplung verschiedener (Hetero-)Arylhalogenide genutzt und ist Gegenstand einiger Aufsätze.<sup>[42-45]</sup> Darüber hinaus wurde vor kurzem gezeigt, dass mithilfe von angeregten Radikalionen metallfreie Birch-Reduktionen von Benzolderivaten mit sichtbarem Licht möglich sind.<sup>[46]</sup> Andererseits wurden angeregte, superoxidierende Phenothiazin-Radikalkationen genutzt, die vorher chemisch generiert wurden (siehe Schema 4B).<sup>[47]</sup> Elektronentransferreaktionen von angeregten Dublett-Zuständen neutraler Verbindungen wurden ebenfalls untersucht.<sup>[48-52]</sup> Seit kurzem ist bekannt, dass mittels Schwarzlicht ein äußerst starkes Photoreduktionsmittel aus dem Acridin-Radikal **ACR<sup>•</sup>** generiert werden kann (siehe Schema 4C).<sup>[53]</sup> Obwohl angeregte radikalische Verbindungen sehr hohe Potentiale für Elektronentransferreaktionen ermöglichen, bleibt festzuhalten, dass die Lebenszeiten der angeregten Zustände häufig nur im Bereich von Pikosekunden liegen.<sup>[53-55]</sup> Da die Photochemie radikalischer Spezies jedoch über den Umfang dieses Aufsatzes hinaus geht,



**Schema 4.** Diskutierte Ansätze, um extreme Redox-Potentiale mittels angeregten Photokatalysators (rot) zu erreichen, um nicht-aktivierte Substrate (S) umzusetzen. Die anfängliche Aktivierung via Protonierung/Deprotonierung (siehe D, E) fällt weg, wenn direkt das Salz des jeweiligen Photokatalysators eingesetzt wird.

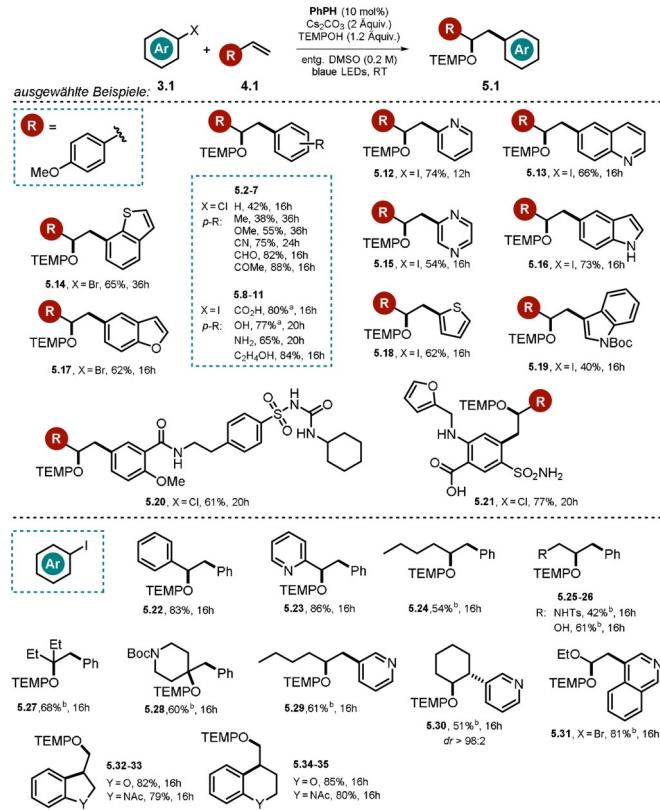
verweisen wir den interessierten Leser auf die zitierte Literatur.

Der Einsatz von katalytischen Mengen geschlossenschägiger Kationen für Photoreaktionen stellte sich als synthetisch äußerst nützlich heraus (Schema 4D). Die Pionierarbeit von Fukuzumi und Mitarbeitern<sup>[56]</sup> ebnete den Weg für eine Vielzahl von Publikationen, in denen auf der Acridinium-Struktur basierende Donor-Akzeptor-Farbstoffe als stark oxidierende Photokatalysatoren eingesetzt wurden.<sup>[17,57-60]</sup> Darüber hinaus wurden mit den außerordentlich starken Photooxidantien wie Pyrylium-, Chinolinium- oder Diaza-pyreniumsalzen neue Maßstäbe hinsichtlich erreichter Potentiale im angeregten Zustand gesetzt. Neben anderen Vertretern wurden vor allem Derivate aus den Gruppen der Pyrylium- und Acridinium-Salze (z.B. **TPT**<sup>+</sup> und **ACR**<sup>+</sup>, Abbildung 2) aufgrund ihrer starken photooxidierenden Eigenschaften vielfach für Syntheseanwendungen genutzt.<sup>[17,61-68]</sup> Betrachtet man die Vielzahl an Veröffentlichungen über die Chemie photoangeregter Kationen, ist es daher überraschend, dass die Photochemie nichtradikalischer Anionen weitaus weniger betrachtet wurde, obwohl sie das logische Gegenstück darstellt (Schema 4E).

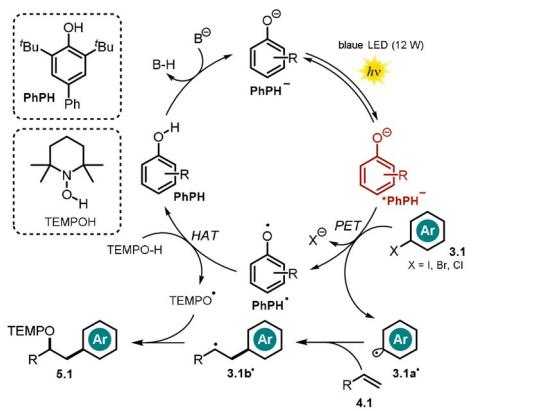
Im folgenden Abschnitt soll daher die Leistungsfähigkeit anionischer Photokatalysatoren anhand ausgewählter, bemerkenswerter Transformierungen diskutiert werden. Aufgrund ihrer nur moderaten Redox-Potentiale und der Vielzahl an veröffentlichten Aufsätzen werden die Reaktionen der Xanthenfarbstoffe wie Eosin Y, Bengalrosa oder Fluorescein – obwohl ebenfalls negativ geladen – in diesem Aufsatz nicht diskutiert.<sup>[17,69-71]</sup> Des Weiteren haben wir keine Beispiele berücksichtigt, in denen anionische Gruppen lediglich zur besseren Löslichkeit des Sensibilisators in polaren Medien installiert wurden (z.B. Na-Salz der 9,10-Anthrachinon-2-sulfonsäure), wodurch dessen Reaktivität aber nicht merklich beeinflusst wird.

## 2.2. Phenolat-katalysierte Oxyarylierung von Olefinen mit Arylhalogeniden

Der niedrige  $pK_s$ -Wert von Phenol, basierend auf der ladaungsstabilisierenden Wirkung des Benzolrings, ermöglicht die Deprotonierung zum Phenolat in Gegenwart von Basen. Abhängig von den gewählten Substituenten am Phenolat können photochemische Reaktionen bereits mit sichtbarem Licht durchgeführt werden. Kürzlich untersuchten Xia und Mitarbeiter verschiedene 4-Phenylphenol-Derivate hinsichtlich ihrer potentiellen Wirkung als Photokatalysatoren für die Oxyarylierung von Olefinen, vermittelt durch die Photoreduktion von Arylhalogeniden und initiiert durch sichtbares Licht (Schema 5).<sup>[72]</sup> Das sterisch anspruchsvolle 4-Phenylphenol mit zwei *tert*-Butylgruppen in Nachbarschaft zum phenolischen Alkohol (siehe Schema 6) zeigte dabei die höchste katalytische Aktivität, und die entsprechenden oxy-arylierten Produkte **5**, die in Gegenwart von Arylhalogeniden **3**, Olefinen **4** und TEMPOH entstehen, konnten in moderaten bis guten Ausbeuten isoliert werden. Dabei erreicht der angeregte Photokatalysator **\*PhPH**<sup>-</sup> ein bemerkenswert starkes Oxidationspotential ( $E_{ox}^* = -3.16$  V vs. SCE), wodurch der Umsatz von reaktionsträgeren und elektronenreichen Arylbromiden und Arylchloriden in Gegenwart von 4-Methoxystyrol möglich ist. Die entwickelte Katalysevorschrift toleriert dabei ein breites Spektrum an Arylhalogeniden wie (Hetero-)Arylbromide und -iodide, polyaromatische



**Schema 5.** Produktumfang der Oxyarylierungsreaktion von Olefinen mit Arylhalogeniden und TEMPOH. [a] Mit 3 Äquiv.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . [b] Mit 3 Äquiv. Olefin.



**Schema 6.** Postulierter Mechanismus für die Phenolat-katalysierte Oxyarylierung von Olefinen via Bildung eines Arylradikals.

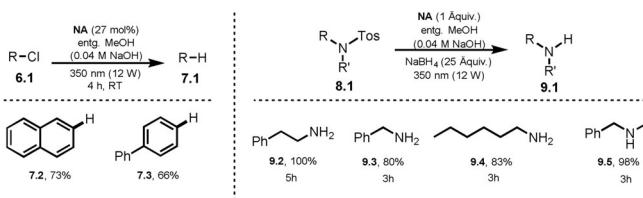
Verbindungen, Pyridine, Indole, Chinoline, Thiophen, Thianaphthen und Benzofuran.

Verschiedene Styrole, aliphatische Olefine, allylische Sulfonamide und Alkohole, Enolether sowie 1,1- und 1,2-disubstituierte Olefine werden als Alkene toleriert. Zusätzlich erlaubt die Methode intramolekulare Cyclisierungsreaktionen mit Aryliodiden oder die Modifikation von Pharmazeutika in einer späten Phase der Synthese. Der Einsatz von TEMPOH als H-Atom-Donor bzw. Radikalfänger scheint aufgrund der geringen O-H-Bindungsstärke und der hohen Stabilität des intermedier gebildeten Aminoxyl-Radikals wesentlich zu sein. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus umfasst die basenvermittelte Deprotonierung des Phenols **PhPH** und den PET vom photoangeregten Zustand  $^*\text{PhPH}^-$  auf das Arylhalogenid **3.1**. Nach Abspaltung des Halogenids wird das resultierende Arylradikal vom Olefin **4.1** abgefangen, wobei das kohlenstoffzentrierte Radikal **3.1b**• entsteht. Nach Abstraktion eines H-Atoms von TEMPOH durch den oxidierten Katalysator wird die neutrale **PhPH**-Form regeneriert und das persistente TEMPO-Radikal gebildet. Das Oxyarylierungsprodukt **5.1** wird anschließend durch eine Radikal-Radikal-Kupplung (Schema 6) erhalten. UV/Vis-Messungen sprechen gegen die Ausbildung eines Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexes (EDA) zwischen Phenolat-Anion und Arylhalogenid. Zudem unterstützen Fluoreszenzlösungsexperimente sowie isolierte TEMPO-Addukte des Aryl-Radikal-Intermediats aus Abfangexperimenten die mechanistische Hypothese. Ein Radical-Clock-Experiment liefert zudem Hinweise auf die Entstehung eines benzylischen Radikals, wohingegen die Ergebnisse aus intramolekularen Abfangexperimenten gegen die Beteiligung eines benzylischen Carbokations sprechen, welches durch Oxidation des Radikals **3.1b**• entstehen könnte.

### 2.3. Naphtholat-katalysierte Dehalogenierung und Detosylierung

Die ersten Untersuchungen bezüglich des photochemischen Verhaltens des 2-Naphtholat-Anions **NA**<sup>-</sup> reichen zurück bis ins Jahr 1989, als der Einfluss des Gegenions, der Reaktionstemperatur und des Lösungsmittels systematisch

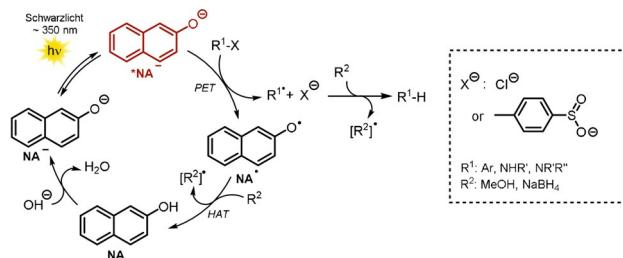
hinsichtlich der Lumineszenzlebenszeit sowie Absorptions- und Emissionsmaxima ausgewertet wurde.<sup>[10]</sup> Im gleichen Jahr berichteten Soumillion und Mitarbeiter die photokatalysierte Defunktionalisierung von 2-Chlornaphthalin und 4-Chlorbiphenyl (**6.2-3**) mithilfe von **NA**<sup>-</sup> als Photokatalysator in entgastem alkalischem MeOH (Schema 7, links).<sup>[73]</sup>



**Schema 7.** Produkte der **NA**<sup>-</sup>-katalysierten Dechlorierung (links) und Desulfurierung (rechts).

Die entwickelte Methode konnte ebenfalls in einem heterogenen System realisiert werden, wobei 2-Hydroxynaphtholsäure mittels Amidierung kovalent auf der Kieselgeloberfläche immobilisiert wurde. Die Effizienz der Dechlorierung war jedoch deutlich geringer.<sup>[74]</sup> Mit Mono- und Di-chlornitrobenzol konnten etwas später weitere Substrate umgesetzt werden.<sup>[75]</sup> Darüber hinaus wurde gezeigt, dass **NA**<sup>-</sup> die Detosylierung von Sulfonamiden in Gegenwart eines Überschusses an  $\text{NaBH}_4$  als terminales Reduktionsmittel katalysiert (Schema 7, rechts).<sup>[76]</sup> Durch Anwenden dieser Methode konnten 2-Phenylethylamin (**9.2**) und *N*-Methylbenzylamin (**9.5**) ausgehend von den jeweiligen Sulfonamiden in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Trotz Einsatz einer stöchiometrischen Menge an Katalysator (**NA**) zeigten die Autoren, dass eine effiziente Rückgewinnung möglich ist. Als Reaktionsmechanismus wird die Deprotonierung zum **NA**<sup>-</sup> vorgeschlagen, welches mit Schwarzlicht in den photoangeregten Zustand  $^*\text{NA}^-$  überführt werden kann und Elektronentransferreaktionen mit Arylchloriden oder Sulfonamiden eingeht. Dabei werden die oxidierte Form des Katalysators **NA**<sup>•</sup> sowie das reduzierte Arylradikalalanion gebildet. Nach Abspaltung der entsprechenden anionischen Abgangsgruppe ( $\text{Cl}^-$  oder  $4\text{-Me}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_2^-$ ) wird entweder ein Aryl- oder ein stickstoffzentriertes Radikal gebildet. Das defunktionalisierte Aren entsteht via Abstraktion eines H-Atoms vom Lösungsmittel durch das reaktive Arylradikal. Das N-zentrierte Radikal wird via H-Atom-Abstraktion von  $\text{NaBH}_4$  oder Lösungsmittel in das jeweilige Amin überführt. Der Katalysezyklus wird ebenfalls durch einen H-Atom-Transfer geschlossen, wobei **NA**<sup>•</sup> mit dem Lösungsmittel oder  $\text{NaBH}_4$  reagiert und somit **NA** regeneriert (Schema 8).

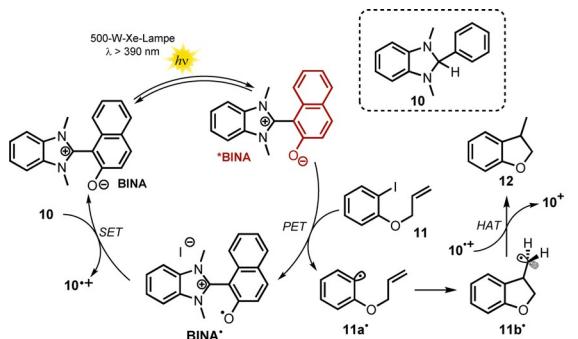
Vor kurzem wurde gezeigt, dass ein zwitterionisches Benzimidazolium-Naphtholat **BINA** im Zusammenspiel mit einem kombinierten Elektronen- und Wasserstoffatomdonor **10** und sichtbarem Licht erfolgreich in Deiodierungs- und Desulfonylierungsreaktionen eingesetzt werden konnte (siehe Schema 10).<sup>[77]</sup> Dabei kann die kationische Benzimidazolium-Einheit als elektronisch getrennt von dem Naphtholat-Gerüst angesehen werden, da durch die verdrillte Struktur keine Überlappung der  $\pi$ -Systeme möglich ist. Die photokatalytische Aktivität wurde in verschiedenen, anhand



**Schema 8.** Vorgeschlagener photokatalytischer Mechanismus des Naphtholat-Anions.

ihrer Donor- und Akzeptorzahlen in Lewis-basisch bzw. Lewis-sauer eingeteilte Lösungsmittel getestet. Aus den erhaltenen Ergebnissen schlossen die Autoren, dass Lewis-basische Lösungsmittel feste Wechselwirkungen mit der Lewis-sauren Benzimidazolium-Einheit eingehen, wohingegen die elektronischen Eigenschaften des Lewis-basischen anionischen Naphtholats weitaus weniger vom Lösungsmittel beeinflusst werden. Daraus resultiert in Lewis-basischen Lösungsmitteln eine ausgeprägtere Fähigkeit, Elektronen zu donieren. Die besten Ergebnisse (Schema 9) wurden mit DMF als Lösungsmittel erhalten. Mit 10 mol % des Katalysators **BINA** und 1.2 Äquiv. von **10** konnte das Cyclisierungsprodukt **12** in 82 % Ausbeute erhalten werden. Der Einsatz einer geringeren katalytischen Menge von nur 1 mol % Katalysator ergab vollen Umsatz hinsichtlich des Aryliodids **11**, wobei eine geringere Menge **12** (69 %) gebildet wurde. Zusätzlich zur Cyclisierung von Aryliodid **11** wurde die photokatalytische Reaktivität anhand der reduktiven Desulfonylierung von tertiären Sulfonamiden **13** und  $\beta$ -Ketosulfonen **15** demonstriert. Die entsprechenden sekundären Amine konnten dabei in guten Ausbeuten erhalten werden. Der angenommene Photokatalysezyklus ist in Schema 10 dargestellt.

Nach Photoanregung ( $\lambda > 390$  nm) reduziert der zwitterionische Katalysator **\*BINA** ( $E_{ox}^* = -2.08$  vs. SCE) das Aryliodid **11** via PET. Die anschließende Abspaltung von Iodid, gefolgt von einer schnellen 5-*exo-trig*-Cyclisierung, liefert das primäre Radikal **11b**<sup>•</sup>. Der oxidierte Photokatalysator **BINA**<sup>•</sup> wird in Gegenwart eines Elektronendonors **10** ( $E_{1/2} = +0.34$  V vs. SCE) via Elektronentransfer regeneriert, wobei **10<sup>+</sup>** entsteht, das wiederum als H-Atom-Donor fungiert und unter Bildung von **12** zu **10<sup>+</sup>** umgesetzt wird. In Gegenwart anderer Elektronendonoren wie Hantzsch-Ester ( $E_{1/2} = +0.93$  V vs. SCE) wurde kein Produkt gebildet, da



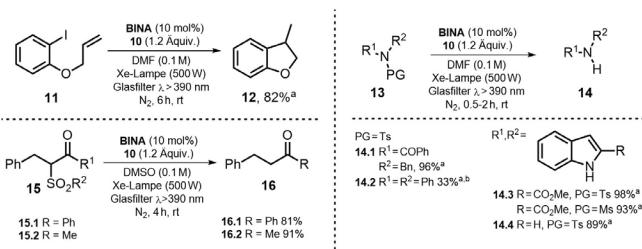
**Schema 10.** Vorgeschlagener Katalysezyklus für die radikalische Cyclisierung eines Aryliodids mithilfe eines photoangeregten Benzimidazolium-Naphtholat-Katalysators.

aufgrund des höheren Oxidationspotentials im Grundzustand ein Elektronentransfer mit **BINA**<sup>•</sup> endergonisch wäre.

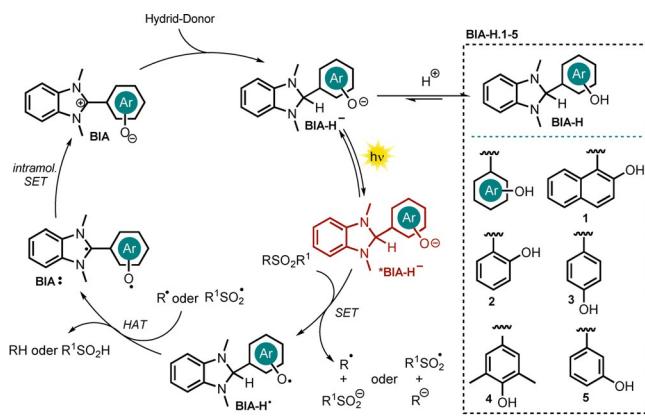
Aus einer früheren Arbeit ist bekannt, dass photoangeregtes 1,3-Dimethyl-2-hydroxynaphthylbenzimidazolin (**BIA-H.1**) *N*-Sulfonamide und *N*-Sulfonylamine in die jeweiligen desulfonylierten Produkte umsetzt.<sup>[78]</sup> Basierend auf diesem Konzept entwickelten Hasegawa et al. das in Schema 10 gezeigte katalytische System weiter, wobei die In-situ-Reduktion von Benzimidazolium-gekoppelten Aryloxiden (**BIA**) mittels herkömmlicher Borhydrid-Reagenzien die Bildung der anionischen Spezies **BIA-H<sup>-</sup>** erlaubte (siehe Schema 11).<sup>[79]</sup>

Neben den diskutierten Elektron- und H-Atom-donierenden Eigenschaften des Benzimidazolin-Gerüstes (vgl. Schema 10, **10**) ist das entstehende Benzimidazolin-Aryloxid **BIA-H<sup>-</sup>** zusätzlich mit einer photoredoxaktiven Einheit, der Aryloxid-Struktur, ausgestattet. Reduktionsmittel, H-Atom-Donor und Photokatalysator sind somit in einem Molekül vereint. Verschiedene Aryloxide des Benzimidazolins **BIA-H.1-5** (Schema 11) wurden synthetisiert und bezüglich ihrer spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften charakterisiert.<sup>[79]</sup> Das berechnete Oxidationspotential von **BIA-H.1<sup>-</sup>** aus dem angeregten Zustand ( $E_{ox}^* = -2.71$  V vs. SCE) stellte sich dabei als deutlich verstärkt gegenüber dem Betain **BINA** heraus, was den Umsatz von reaktionsträgeren Substraten erlaubte. Das ausgearbeitete Protokoll wurde für die reduktive Desulfonylierung von *N*-Sulfonylindolen, -amiden, -aminen und  $\alpha$ -Sulfonylketonen angewendet und lieferte die ungeschützten sekundären Amine sowie die  $\alpha$ -defunktionalisierten Ketone in guten bis sehr guten Ausbeuten (Schema 12).

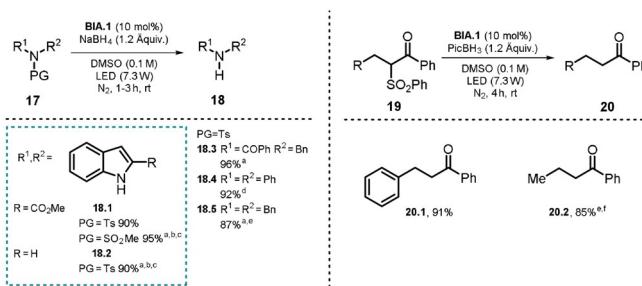
Für die Desulfonylierung von  $\alpha$ -Carbonylen wurde das milder Hydrid-Reagenz  $\text{PicBH}_3$  genutzt, um die direkte Reduktion der Carbonylgruppe zu verhindern. Die entwickelte photokatalytische Methode erlaubte unter anderem den Umsatz von Diphenylsulfonamid (**17.4**) und Dibenzylsulfonamid (**17.5**) innerhalb von 24 bzw. 48 Stunden in nahezu quantitativer Ausbeute, obwohl für die Reduktion beider Substrate herausfordernde Potentiale ( $E_{1/2} < -2$  V vs. SCE) überwunden werden müssen. Alle hergestellten Katalysatoren **BIA.1-5** stellten sich als geeignet für die Desulfonylierung von *N*-Tosyliindol **17.1** heraus. **BIA.1** (oder **BINA**, vgl. Schema 10) lieferte dabei die vielversprechendsten Ergebnisse.



**Schema 9.** Cyclisierung von Aryliodid und Substratbreite der Desulfonylierung. [a] NMR-Ausbeuten. [b] In DMSO, 6 h.



**Schema 11.** Postulierter Photokatalysezyklus für die von Hasegawa et al. berichtete Desulfonylierung.

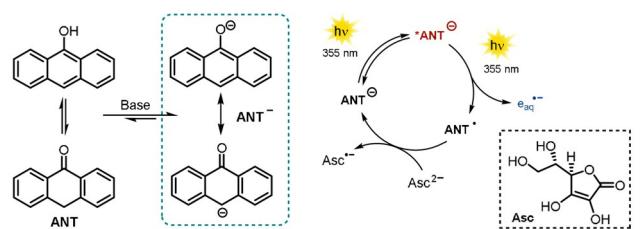


**Schema 12.** Getestete Substrate für die Desulfonylierung. [a] NMR-Ausbeute. [b] DMF. [c] Xe-Lampe (500 W), Glasfilter  $\lambda > 390$  nm. [d] 24 h. [e] 2 × LED (10.8 W), 48 h. [f]  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1 Äquiv.).

nisse. Wird eine weiße LED (7.3 W) anstelle einer Hochleistungs-Xenon-Lampe (500 W,  $\lambda > 390$  nm) eingesetzt, konnten vergleichbare Ausbeuten erhalten werden, allerdings verlängerte sich die Reaktionszeit. Ohne Photokatalysator wurde kein Produkt gebildet, und in Abwesenheit des Hydrid-Donors oder Lichts wurden lediglich Spuren des Produkts gebildet. Beziiglich des Reaktionsmechanismus schlagen die Autoren die In-situ-Bildung von **BIA-H<sup>-</sup>** über einen nukleophilen Angriff eines Hydrids auf die Benzimidazolium-Struktur von **BIA** vor. Die Anregung mit Xenonlampe oder weißer LED wandelt den Katalysator in eine stark reduzierende Spezies um, die die ausgeprägten Fähigkeit besitzt, Elektronen auf Substrate zu übertragen. Anschließend kommt es zum Bindungsbruch zwischen der N-S- bzw. C-S-Bindung, und das entstehende radikalische Fragment abstrahiert ein H-Atom vom oxidierten Katalysator **BIA-H<sup>•</sup>**, welcher daraufhin als Biradikal **BIA<sup>•</sup>** vorliegt. Durch einen intramolekularen SET, wird **BIA** wieder regeneriert. Schließlich aktiviert ein Hydrid-Transfer den Katalysator für einen weiteren Katalysezyklus (Schema 11). Die saure Hydroxygruppe des Aryloxids ist leicht deprotonierbar, was den direkten Einsatz von Benzimidazolin **BIA-H<sup>-</sup>** anstelle des Betains **BIA** als Katalysator erlaubt. In diesem Fall konnte gezeigt werden, dass durch Zusatz von Base (Natriumcarbonat oder Natrium-*tert*-butanolat) die Effizienz der Reaktion deutlich gesteigert werden konnte.

#### 2.4. Anthrolat-katalysierte Erzeugung von solvatisierten Elektronen

Goez und Mitarbeiter untersuchten umfangreich den Einsatz des 9-Anthrolat-Anions (**ANT<sup>-</sup>**) als potentielle, nachhaltige Quelle für die Erzeugung von solvatisierten Elektronen, welche unter Einwirkung von Laserstrahlung ausgestoßen werden.<sup>[20]</sup> Solvatisierte Elektronen gehören zu den stärksten bekannten Reduktionsmitteln<sup>[80-82]</sup> und können Distickstoff<sup>[83]</sup> oder Kohlendioxid<sup>[84]</sup> direkt reduzieren. Frühere Methoden zur photoinduzierten Freisetzung von solvatisierten Elektronen nutzten häufig schädliches, hochenergetisches UV-C-Licht. Daher ist es bemerkenswert, dass bereits mit gepulster UV-A-Laserstrahlung (355 nm) mittels eines biphotonischen Ionisierungsprozesses die Freisetzung von solvatisierten Elektronen durch **ANT<sup>-</sup>** in alkalischer Lösung möglich ist. Dabei erzeugt das erste Photon den elektronisch angeregten Zustand (**S<sub>1</sub>**), und die Absorption eines zweiten Photons innerhalb der Lebenszeit des **S<sub>1</sub>**-Zustands **\*ANT<sup>-</sup>** stimuliert die Freisetzung eines solvatisierten Elektrons durch Photoionisierung. Ein katalytischer Kreislauf wird in Gegenwart des Dianions der Ascorbinsäure **Asc<sup>2-</sup>** ermöglicht, welches als Opfer-Elektronendonator agiert und den Katalysator aus der oxidierten Form **ANT<sup>•</sup>** regeneriert (Schema 13). Die Abfolge von Photoionisierung und Regeneration des Katalysators konnte vielfach wiederholt werden, bis das System erschöpft war. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass die Anfangskonzentration des Katalysators während der Abfolge konstant blieb, was auf eine hohe Stabilität der 9-Anthrolat-Struktur gegenüber stark reduzierenden solvatisierten Elektronen hindeutet. Obwohl der molare Absorptionskoeffizient von **Asc<sup>2-</sup>** bei der eingeschalteten Wellenlänge äußerst gering ist, konnte nachgewiesen werden, dass die direkte Anregung von **Asc<sup>2-</sup>** in geringem Maße zur Freisetzung von solvatisierten Elektronen beiträgt.



**Schema 13.** Photokatalytische Erzeugung von solvatisierten Elektronen, entwickelt von Goez und Mitarbeitern.

In einer darauf aufbauenden Arbeit<sup>[21]</sup> der Goez-Gruppe konnte gezeigt werden, dass die direkte Photoionisierung von **Asc<sup>2-</sup>** in Abwesenheit eines zusätzlichen Katalysators mit Hilfe von gepulster Laserstrahlung (355 nm) möglich ist. Eine Anwendungsmöglichkeit von solvatisierten Elektronen für die Abwasserdetoxifizierung wurde anhand der effizienten Dechlorierung von Chloracetat als einem exemplarischen Schadstoff demonstriert.

## 2.5. Aktivierung von Arylchloriden mittels 9-Anthrolat

Die photochemischen Eigenschaften und Syntheseangewandten von 9-Antron und einer Reihe seiner Derivate wurden kürzlich von König und Mitarbeitern untersucht, wobei auffiel, dass die jeweiligen anionischen Spezies bemerkenswerte Oxidationspotentiale im photoangeregten Zustand ermöglichen.<sup>[22]</sup>

In Lösung liegt Anthron **ANT** im Gleichgewicht mit der Enolform vor. Die Deprotonierung zum Anthrolat **ANT**<sup>-</sup>, das eine ausgedehnte Absorptionsbande im sichtbaren Bereich aufweist, gelingt leicht. Die effizientesten Katalysatoren im Zusammenhang mit dieser Studie sind in Abbildung 3 dargestellt.

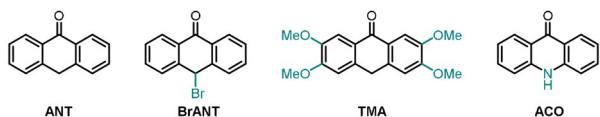
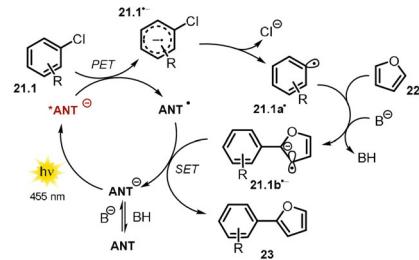


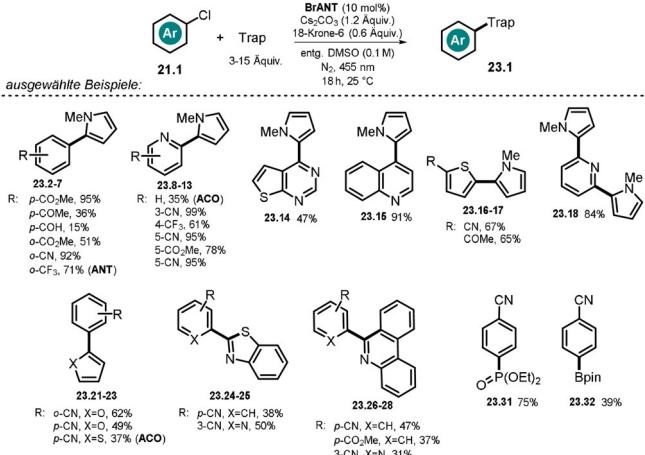
Abbildung 3. Ausgewählte, auf der 9-Antron-Struktur basierende Photokatalysatoren, die von König und Mitarbeitern untersucht wurden.

Die gezeigten Photokatalysatoren konnten erfolgreich für die katalytische C-H-Arylierung verschiedener (Hetero)Arylchloride mit elektronenreichen (Hetero-)Arenen, Isocyaniden, Phosphit und  $B_2pin_2$  eingesetzt werden (Schema 14). In Gegenwart einer Base wird **ANT** deprotoniert, was eine Rotverschiebung des Absorptionsspektrums, begleitet von neuen, intensiven Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich, verursacht. Nach Photoanregung mit blauem LED-Licht entsteht eine sehr stark reduzierende Verbindung  $^*ANT^-$  (vgl. Tabelle 1, Eintrag 5 für **ANT**<sup>-</sup>), wobei das Reduktionspotential vieler Arylchloride überschritten wird und somit ein Elektronentransfer vom angeregten Katalysator stattfinden kann, der letztlich das Radikalanion des Arylchlorids **21.1<sup>•-</sup>** sowie die ungeladene, radikalische Form des Katalysators **ANT<sup>•</sup>** erzeugt. Nach Abspaltung des Chlorid-Ions entsteht das reaktive Arylradikal **21.1a<sup>•</sup>**, das bevorzugt von elektronenreichen Arenen **22** abgefangen wird. Das resultierende bicyclische, radikalische Zwischenprodukt wird im basischen Medium zum Radikal-anion **21.1b<sup>•-</sup>** deprotoniert. Der katalytische Kreislauf wird mittels Elektronentransfer von **21.1b<sup>•-</sup>** auf **ANT<sup>•</sup>** geschlossen (Schema 15). Die zeitaufgelöste Lumineszenzlösung des angeregten Katalysators **ANT<sup>•</sup>** zeigte, dass verschiedene tolierte Arylchloride die Lebenszeit des angeregten Zustands verkürzen, während bei nicht umsetzbaren Arylchloriden keine Änderung der Lebenszeit beobachtet wurde.



Schema 15. Postulierter Mechanismus der photokatalysierten C-H-Arylierung mittels 9-Antron.

Durch Radikalabfang-Experimente mit dem persistenten Radikal TEMPO konnte die Bildung des Arylradikals **21.1a<sup>•</sup>** und des bicyclischen Radikals **21.1b<sup>•</sup>** nachgewiesen werden. Bemerkenswert an dieser Methode: Im Vergleich zu anderen photokatalytischen Strategien zur Aktivierung von Arylhalogeniden<sup>[38–41, 53, 85]</sup> wird in dem hier diskutierten Fall kein zusätzlicher Opfer-Elektronendonator (z.B. DIPEA) benötigt. Darüber hinaus konnte die Substratbreite an Arylchloriden vergrößert und eine erweiterte Palette an Abfangreagenzien eingesetzt werden. Die Menge an eingesetztem Katalysator konnte in der Modellreaktion auf 5 mol % (92 % Ausbeute) verringert werden, was einer katalytischen Produktivität (TON) größer 18 entspricht. Im Einklang mit früher berichteten photokatalysierten C-H-Arylierungen<sup>[38–41, 85]</sup> wurde gezeigt, dass ein großer Überschuss an Abfangreagenz notwendig für hohe Ausbeuten ist, da bei stöchiometrischer Verwendung von Pyrrol in Bezug auf das Arylchlorid deutlich geringere Ausbeuten resultierten. Anthrolate reagieren in Gegenwart von Sauerstoff zu den entsprechenden Anthra-chinonen, weshalb sämtliche Reaktionen unter Inertgas durchgeführt wurden. 9-Acridanon (**ACO**) hingegen scheint deutlich stabiler und weniger anfällig für Oxidationen in Gegenwart von Luftsauerstoff zu sein, da das gewünschte Arylierungsprodukt **23.2** in guter Ausbeute (83 %) in nicht-entgastem Lösungsmittel und in Gegenwart von Luft erhalten wurde.



Schema 14. Substratbreite der C-H-Arylierung von (Hetero-)Arenen mittels Pyrrolen, Isocyaniden, Phosphit und  $B_2pin_2$  als Abfangreagenz (Trap). Der Einsatz von anderen Katalysatoren als **BrANT** ist in Klammern angegeben.

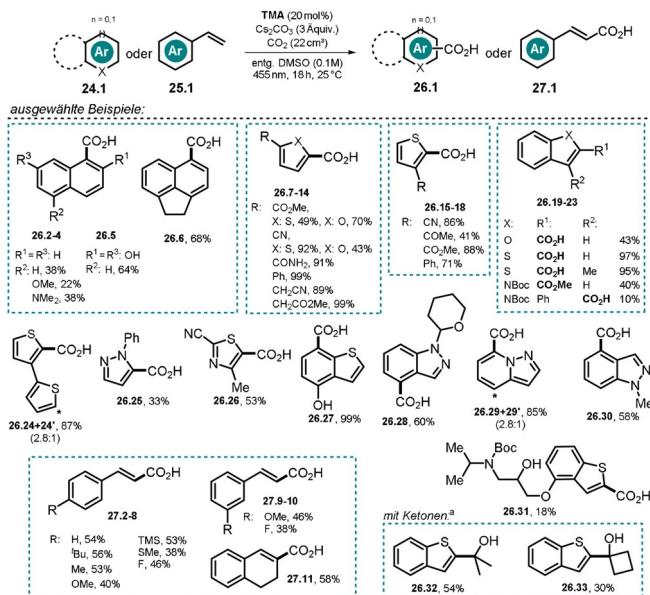
Erst kürzlich wurde gezeigt, dass das stark reduzierende und im sichtbaren Bereich absorbierende Tetramethoxyan-

2.6. Anthrolat-katalysierte C-H-Carboxylierung von (Hetero-)Arenen und Styrolen mittels  $CO_2$ 

Erst kürzlich wurde gezeigt, dass das stark reduzierende und im sichtbaren Bereich absorbierende Tetramethoxyan-

throlat **TMA**<sup>-</sup> ( $E_{ox}^* = -2.92$  V vs. SCE) genutzt werden kann, um (Hetero-)Arenen und Styrole mit blauem Licht direkt in die entsprechenden Radikal-anionen umzusetzen.<sup>[86]</sup> Der mit solchen elektronenreichen Spezies verbundene nukleophile Charakter wurde für C-H-Carboxylierungen mit CO<sub>2</sub>-Gas genutzt, um die entsprechenden aromatischen Carbon- bzw. Zimtsäurederivate in moderaten bis sehr guten Ausbeuten zu erhalten. Unter anderem konnten Naphthaline, Thiophene, Furane, Indole, Pyrazole und Styrole ohne vorherige Funktionalisierung und unter ausgesprochen milden Reaktionsbedingungen in ihre Carbonsäurederivate konvertiert werden (Schema 16). Anhand einer Carboxylierungsreaktion von 2-Cyanthiophen **26.9** im Gramm-Maßstab wurde eine prinzipiell einfache Maßstabsvergrößerung der Reaktion demonstriert. Des Weiteren konnte ein Boc-geschütztes Thiophen-Analog des Wirkstoffs Propranolol **26.31** carboxyliert werden, was die Möglichkeit der Modifizierung komplexerer Moleküle in einer späten Phase der Synthese durch die vorgestellte Methode unterstreicht. Neben CO<sub>2</sub> konnten auch verschiedene Ketone als Elektrophile eingesetzt werden, was zu den entsprechenden tertiären Alkoholen (**26.32–33**) führte. Dabei sollte berücksichtigt werden, dass herkömmliche Methoden zur Herstellung solcher Produkte stöchiometrische Mengen an reaktiven Lithiumorganylen benötigen und gewöhnlich bei sehr niedriger Temperatur (−78°C) durchgeführt werden. Durch den Einsatz von stark nukleophilen Organometall-Reagenzien müssen funktionelle Gruppen vorab häufig geschützt werden, was mehrstufige Reaktionen zur Folge hat.<sup>[87–89]</sup>

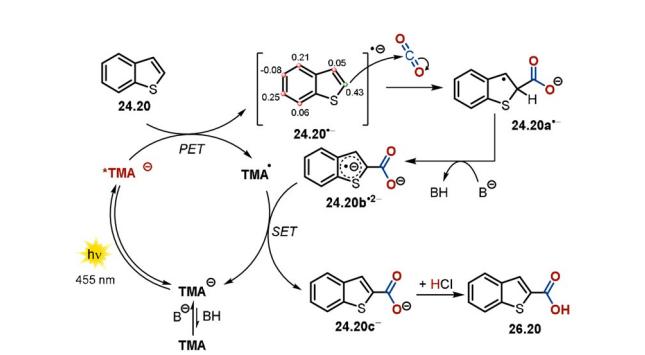
Die Regioselektivität der Carboxylierungsreaktion kann durch Berechnungen gut vorhergesagt werden. Im Gegensatz zu Carboxylierungen mittels Organometall-Reagenzien weist die photokatalysierte, redox-neutrale Insertion von CO<sub>2</sub> in nicht-aktivierte  $sp^2$ -hybridisierte C-H-Bindungen eine höhere



**Schema 16.** Photokatalysierte C-H-Carboxylierung von (Hetero-)Arenen und Styrolen sowie Hydroxalkylierung von Thianaphthenen. [a] Reaktion mit Keton (10 Äquiv.) unter Stickstoffatmosphäre in Abwesenheit von CO<sub>2</sub>.

Regioselektivität auf, was häufig zur Bildung eines Regiosomers führt (siehe **26.18** und **26.25**). In Gegenwart von Base liegt **TMA** im Gleichgewicht mit der deprotonierten, anionischen Form vor, welche im Unterschied zur ungeladenen Spezies intensive Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des Spektrums aufweist. Die Anregung des anionischen Katalysators mit blauem LED-Licht führt zur Bildung eines bemerkenswert starken Photoreduktionsmittels **\*TMA**<sup>-</sup>. Ein PET in Gegenwart von Benzothiophen **24.20** erzeugt das resonanzstabilisierte Radikal-Anion **24.20**<sup>-</sup>. Der darauffolgende nukleophile Angriff auf CO<sub>2</sub> führt zum radikalischen Carboxylat **24.20a**<sup>-</sup>. Um den katalytischen Zyklus zu schließen, wird ein SET ausgehend vom elektronenreichen Radikal-Dianion-Intermediat **24.20b**<sup>2-</sup> vorgeschlagen, welches durch Deprotonierung von **24.20a**<sup>-</sup> entsteht. Dadurch wird der anionische Photokatalysator regeneriert und das Carboxylat des Produkts **24.20c**<sup>-</sup> freigesetzt. Die saure Aufarbeitung führt schließlich zur Carbonsäure **26.20** (Schema 17). Ein alternativer Reaktionsweg via H-Atom-Abstraktion von **24.20a**<sup>-</sup>, eingeleitet durch den radikalischen Photokatalysator **TMA**<sup>•</sup>, ist ebenfalls denkbar. In beiden Fällen wird der Energiegewinn aufgrund der Rearomatisierung des Systems als Triebkraft für den Schluss des Katalyzyklus angenommen.

Die mechanistische Hypothese wurde durch zeitaufgelöste Experimente zur Lumineszenzlösung des Katalysators **\*TMA**<sup>-</sup> in Gegenwart von (Hetero-)Arenen und Styrolen bekräftigt. Tolerierte Substrate führten zu einer Verkürzung der Lebensdauer des angeregten Zustands des Photokatalysators, und lineare Stern-Volmer-Plots wurden aus den gemessenen Daten erhalten. Obwohl eine direkte Reduktion von CO<sub>2</sub> ( $E_{1/2} = -2.21$  V vs. SCE)<sup>[90]</sup> durch den angeregten Katalysator thermodynamisch möglich wäre, zeigte ein Experiment in CO<sub>2</sub>-gesättigtem DMSO kaum eine Änderung der Lumineszenz-Lebenszeit. Bei Substraten die den angeregten Zustand des Katalysators effizient löschen, jedoch nicht zum gewünschten Carboxylierungsprodukt führen, wurde ein zu geringer nukleophiler Charakter des Radikal-Anion-Intermediats angenommen, welches letztlich nicht mit CO<sub>2</sub> als Elektrophil reagiert. Zusätzlich konnte anhand der Isotopenmarkierung von **24.21** in Gegenwart von D<sub>2</sub>O oder



**Schema 17.** Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die redox-neutrale, photokatalysierte Carboxylierung von (Hetero-)Arenen und Styrolen mit dem stark reduzierenden Photokatalysator **TMA**. Berechnete Mulliken-Spin-Besetzung für **24.20**<sup>-</sup> ermöglicht eine Vorhersage der Regioselektivität der Carboxylierung.

<sup>7</sup>BuOD gezeigt werden, dass eine basische, nukleophile Zwischenstufe auftritt.

## 2.7. Katalytische Reaktionen anionischer Metallkomplexe

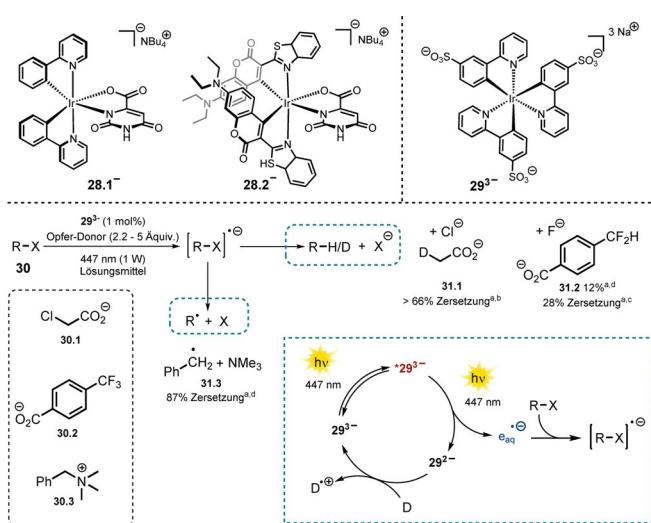
Übergangsmetallkomplexe wie Ru<sup>II</sup>-Polypyridine oder das cyclometallierte Ir<sup>III</sup> finden vielfältige Anwendung in photokatalytischen Reaktionen, da sie eine hohe Photostabilität aufweisen, ihre Redox-Potentiale leicht modifizierbar sind und ihre angeregten Zustände gewöhnlich langlebig sind. Im Gegensatz zu neutralen Komplexen wie *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> oder kationischen metallbasierten Sensibilisatoren [z. B. Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>, Ir(ppy)<sub>2</sub>(dtbbpy)<sup>+</sup>] sind anionische Übergangsmetallkomplexe kaum untersucht worden, was unter anderem an der geringen Photostabilität untersuchter Metallkomplexe mit einzähnigen anionischen Liganden<sup>[91]</sup> sowie dem Mangel an stabilen dianionischen Liganden liegt. Godbert und Mitarbeiter waren es möglich, den anionischen Iridium-Komplex **28.1** zu synthetisieren und zu charakterisieren, wobei ein dianionischer Orotat-Ligand eingesetzt wurde (Schema 18, oben).<sup>[92]</sup> In einer darauf basierenden Arbeit wurde der Komplex weiter modifiziert, indem der 2-Phenylpyridin-Ligand durch einen auf der Cumarin-Struktur basierenden Liganden getauscht wurde (**28.2**), was eine Erhöhung der Absorption im sichtbaren Bereich zur Folge hatte. Die Autoren konnten den Katalysator **28.2** erfolgreich für die H<sub>2</sub>-Erzeugung mit sichtbarem Licht verwenden, was als erstes Anwendungsbeispiel für einen PET eines anionischen Ir<sup>III</sup>-Sensibilisators gilt.<sup>[93]</sup>

Um solvatisierte Elektronen mit sichtbarem Licht freizusetzen, nahmen Wenger und Mitarbeiter den bewährten

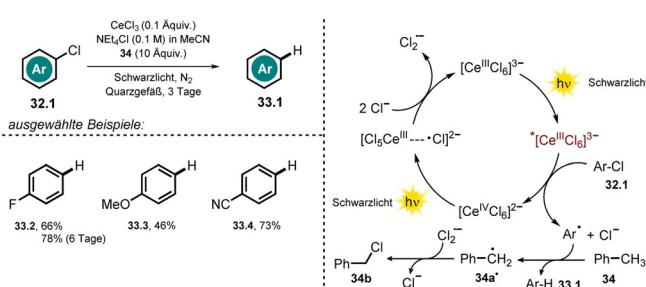
Komplex *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> als Vorbild und stellten ein trisulfonierte Derivat **29<sup>3-</sup>** (Schema 18, oben) her, welches wasserlöslich und negativ geladen ist.<sup>[94]</sup> Als Anwendungsmöglichkeit solvatisierter Elektronen wurde die Zersetzung von häufig auftretenden Schadstoffen (z. B. Schema 18, Chloracetat **31.1** oder Benzyltrimethylammonium-Salz **31.3**) in Abwassern demonstriert. Zusätzlich konnte Trifluormethylbenzoat in Gegenwart solvatisierter Elektronen defluoriert werden (vgl. **31.2**). Der Katalysezyklus ist in Schema 18 (unten rechts) dargestellt. Dabei wird der Photokatalysator mit einer gebündelten 447-nm-Laser-Diode angeregt. Innerhalb der Lebenszeit des angeregten Zustands (ca. 1.6 μs) stimuliert die Absorption eines zweiten Photons die Freisetzung eines solvatisierten Elektrons vom Sensibilisator. Dieser wird in Gegenwart von Opfer-Elektronendonoren wie Natriumascorbat oder Triethanolamin regeneriert. Verglichen mit dem neutralen *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub> wurde ein leicht erhöhtes Oxidationspotential vom angeregten Zustand des anionischen Sensibilisators **29<sup>3-</sup>** ( $E_{ox}^* = -1.89$  V vs. SCE) gemessen.

Der trianionische, Metallkomplex Hexachlorocerat(III) [ $\text{Ce}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ ]<sup>3-</sup> mit dem zu den seltenen Erden zählenden Cer als Zentralatom stellte sich als effektiv in reduzierenden Dehalogenierungen von Arylhalogeniden **32.1**, stimuliert durch UVA-Licht, heraus (Schema 19).<sup>[95]</sup> Dabei ist der Metallkomplex luft- und feuchtigkeitsbeständig und kann *in situ* durch Mischen von  $\text{CeCl}_3$  und  $\text{NEt}_4\text{Cl}$  in Acetonitril hergestellt werden. Belichtung mit Schwarzlicht verursacht einen metallzentrierten angeregten Zustand mit bemerkenswert starkem Potential ( $E_{ox}^* \approx -3$  V vs. SCE),<sup>[96,97]</sup> wobei der PET mit Arylhalogeniden **32.1** zu einer  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ -Spezies führt. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die komplementäre oxidative Photochemie von [ $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$ ]<sup>2-</sup> den katalytischen Einsatz von  $\text{CeCl}_3$  erlaubt (Schema 19, rechts).<sup>[98]</sup> Durch Zugabe von Toluol (**34**) als Opfer-Elektronendonator konnte der katalytische Kreislauf geschlossen werden, wobei Toluol durch H-Atom-Abstraktion und Reaktion mit  $\text{Cl}_2^-$  zu Benzylchlorid **34b** umgesetzt wird.

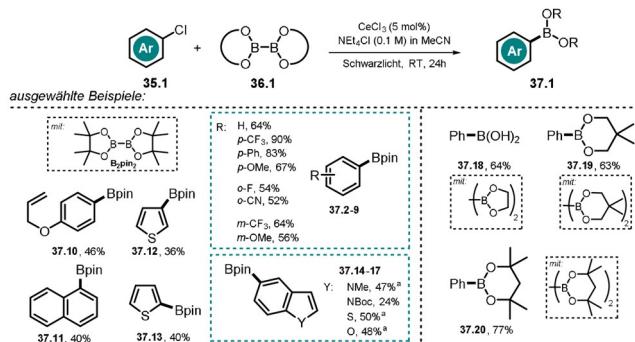
In einer darauf aufbauenden Veröffentlichung wurde das entwickelte photokatalytische Protokoll für die Miyaura-Borylierung von Arylbromiden und -chloriden genutzt. Schelter und Mitarbeiter nutzten Boronsäureester als Borylierungsreagenz sowie als Opfer-Elektronendonator, um den Katalysezyklus zu schließen.<sup>[99]</sup> Unter Einsatz von substituierten (Hetero-)Arylchloriden konnten verschiedene Arylboronsäureester in moderaten bis guten Ausbeuten er-



**Schema 18.** Anionische Iridium-Komplexe (oben); von Ir(ppy)<sub>3</sub> (**29<sup>3-</sup>**) katalysierte Zersetzung von Schadstoffen (mittig). [a] Umsetzung wurde anhand von Roh-NMR-Daten bestimmt. [b] Reaktionsbedingungen: Chloracetat **30.1** (12.5 mM), NaHAsc (2.2 Äquiv.) in D<sub>2</sub>O (3 mL), 4 h. [c] Reaktionsbedingungen: Trifluormethylbenzoat **30.2** (15 mM), TEOA (5 Äquiv.) in H<sub>2</sub>O (16 mL), 4 h. [d] Reaktionsbedingungen: Benzyltrimethylammonium-Salz **30.3** (10 mM), TEOA (5 Äquiv.) in D<sub>2</sub>O (3 mL), 3 h. Vorgeschlagener katalytischer Zyklus zur Erzeugung von solvatisierten Elektronen (unten rechts).



**Schema 19.** Substratumfang der  $\text{CeCl}_3$ -katalysierten Defunktionalisierung von Arylhalogeniden über In-situ-Bildung von  $[\text{Ce}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$  sowie ein denkbarer Reaktionsmechanismus.



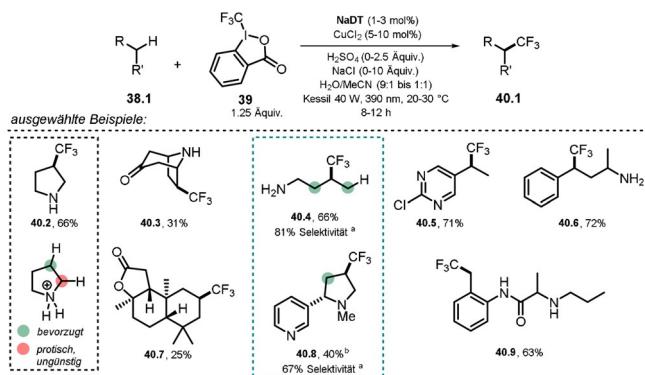
**Schema 20.** Substratbreite der  $[\text{Ce}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$ -katalysierten Miyaura-Borylierung. [a] Arylbromid wurde eingesetzt.

halten werden (Schema 20). Dabei wurde anhand von Stern-Volmer-Löschungs-Experimenten gezeigt, dass elektronenarme sowie elektronenreiche Substrate die Lumineszenz des angeregten Cer-Katalysators löschen. Des Weiteren demonstrierten die Autoren, dass eine sequentielle Borylierung und anschließende Pd-katalysierte Kreuzkupplung möglich ist, ohne den intermediär gebildeten Boronsäureester vorab isolieren zu müssen. Basierend auf spektroskopischen Untersuchungen und experimentellen Befunden wurde ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen (vgl. Schema 19). Dabei wird der *in situ* gebildete Komplex  $[\text{Ce}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$  mit Schwarzlicht angeregt. Anschließend an den PET auf das Arylchlorid **35.1** und der Abspaltung von  $\text{Cl}^-$  entsteht ein Arylradikal, dass mit dem Borsäureester **36.1** reagiert und zum aromatischen Borsäureester **37.1** sowie dem Bor-Radikal  $\text{B}(\text{OR}_2)^{\cdot}$  umgesetzt wird. Der oxidierte Katalysator wird in Gegenwart eines Überschusses an  $\text{Cl}^-$  über einen photoinduzierten Ligand-zu-Metall-Ladungtransfer regeneriert, wobei das Radikal anion  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  entsteht. Der durch Aktinometrie bestimmte Wert für die Quantenausbeute ( $\Phi > 1$ ) der Reaktion deutet auf einen Radikalkettenmechanismus hin. Allerdings konnte keine Produktbildung innerhalb der Dunkelperioden in einem Experiment mit unterbrochener Belichtung festgestellt werden. Die Autoren vermuten die Beteiligung des Bor-Radikals, welches in Gegenwart von Chlorid stabilisiert wird, am Umsatz eines weiteren Substratmoleküls via Chlorabstraktion und somit an einer Radikalkettenreaktion.

## 2.8. Polyoxometallate als Photokatalysatoren

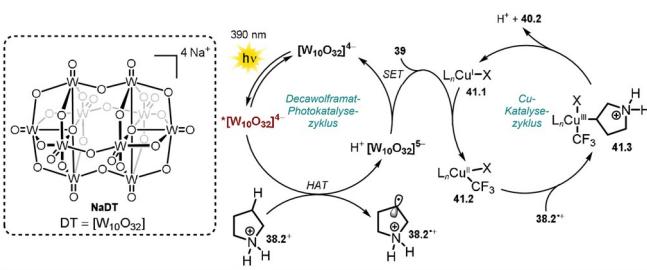
Polyoxometallate (POM) stellen eine Klasse molekularer Metalloxid-Anionen dar, die vielfach untersucht wurden. Die außerordentlich hohe Photostabilität von POM löste ein breites Interesse für deren photokatalytische Anwendungen aus. In diesem Aufsatz wollen wir die Diskussion der POM-Photochemie auf ausgewählte, kürzlich veröffentlichte Arbeiten beschränken, worin das Decawolframat-Anion (DT) – gewöhnlich verwendet als Natrium- (**NaDT**) oder Tetrabutylammoniumsalz (siehe Schema 22, **TBADT**) – verwendet wurde. Für eine umfassendere Studie der POM möchten wir den interessierten Leser an dieser Stelle auf exzellente Aufsätze verweisen.<sup>[100–104]</sup> Trotz seiner hohen negativen Ladung besitzt das Decawolframat-Anion im angeregten Zustand

stark oxidierende Eigenschaften. Dieses ungewöhnliche Verhalten kann analog zur Diskussion von Eosin Y oder Fluorescein (siehe Abschnitt 2.1) erklärt werden. Im **DT**-Gerüst liegt Wolfram in seiner höchsten Oxidationsstufe (+ VI) vor, und die negativen Ladungen sind auf den Sauerstoff-Atomen verteilt. Dadurch wirken die elektronenarmen Wolframzentren elektronenziehend. Nach Anregung mit Licht wird ein schneller Ligand-zu-Metall-Ladungstransfer ( $\text{O} \rightarrow \text{M}$ ) vermutet, der zu einem relaxierten angeregten Zustand des Metalloxid-Gerüsts  $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$  führt und sehr leicht zu reduzieren ist ( $E_{\text{red}}^{\text{*}} = +2.44 \text{ V vs. SCE}$ ).<sup>[100]</sup> Neben dem Einsatz für Elektronentransferreaktionen findet Decawolframat vor allem Anwendung als H-Atom-Transferreagenz, da es im angeregten Zustand Wasserstoffatome von nicht-aktivierten  $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H-Bindungen abstrahieren kann. Fagnoni, Ryu und Mitarbeiter fassten kürzlich die regioselektiven C-H-Funktionalisierungen an Alkanen, Alkoholen, Ethern, Ketonen, Amiden, Estern, Nitrilen und alkylierten Pyridinen durch photoangeregtes **\*DT** zusammen und erklärten die beobachtete Selektivität anhand der Bindungspolarität und sterischen Effekten.<sup>[105]</sup> Im Jahr 2018 demonstrierten MacMillan und Mitarbeiter eindrucksvoll, wie Decawolframat-Photokatalyse und übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen miteinander kombiniert werden können.<sup>[106]</sup> Basierend auf diesem Konzept wurde kürzlich eine Kupfer/Decawolframat-dualkatalytische Methode entwickelt, die die Trifluormethylierung an  $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H-Bindungen in verschiedenen biologisch relevanten Verbindungen inklusive Naturstoffen und Wirkstoffen in moderaten bis guten Ausbeuten ermöglicht (Schema 21).<sup>[107]</sup> Die Einführung von  $\text{CF}_3$ -Gruppen in bestehende Wirkstoffe führt häufig zu verbesserten pharmakokinetischen Eigenschaften und ist daher von großem Interesse. Im Falle von Pyrrolidin (**40.2**) wird die Selektivität der Funktionalisierung mit  $\text{CF}_3$  durch Protonierung des Amins und die damit einhergehende Stärkung der  $\alpha$ -C-H-Bindung sowie Herabsetzung deren hydridischen Charakters erreicht, wodurch die weiter entfernte C-H-Bindung bevorzugt umgesetzt wird. Regioselektive Umsetzungen wurden darüber hinaus in benzylichen Positionen (**40.5–40.6**, **40.9**) oder an elektronenreichen  $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H-Bindungen mit



**Schema 21.** Ausgewählte Beispiele für die direkte  $\text{C}(\text{sp}^3)$ -H-Trifluormethylierung durch die Kombination von Decawolframat- und Kupfer-Katalyse. [a] Die Selektivität ist als Prozentsatz des Hauptisomers gegenüber allen anderen Regiosomeren angegeben. [b] Haupt-Diastereomer abgebildet.

geringem sterischem Anspruch (**40.3**, **40.7**) beobachtet. Die Reaktionen werden durch 390-nm-Licht initiiert, welches den elektrophilen angeregten Zustand des Oxometallats erzeugt. Im Falle der protonierten Pyrrolidinium-Spezies **38.2**<sup>+</sup> liegen nach erfolgreicher H-Atom-Abstraktion in  $\beta$ -Amino-Position der reduzierte Decawolframat-Katalysator  $\text{H}^+[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^5^-$  sowie das aliphatische Radikal-Kation **38.2**<sup>+</sup> vor. Der daraufliegende SET auf das Togni-Reagenz II **39** regeneriert die aktive Form des HAT-Katalysators und ermöglicht die Bildung einer Kupfer(II)-CF<sub>3</sub>-Spezies **41.2**. Das Pyrrolidinium-Radikal **38.2**<sup>+</sup> wird anschließend unter Ausbildung einer Alkyl-Kupfer(III)-CF<sub>3</sub>-Zwischenstufe **41.3** von dem Kupfer(II)-Komplex abgefangen. Nach reduktiver Eliminierung werden schließlich das Produkt **40.2** gebildet und der Cu<sup>1</sup>-Katalysator **41.1** regeneriert (Schema 22).

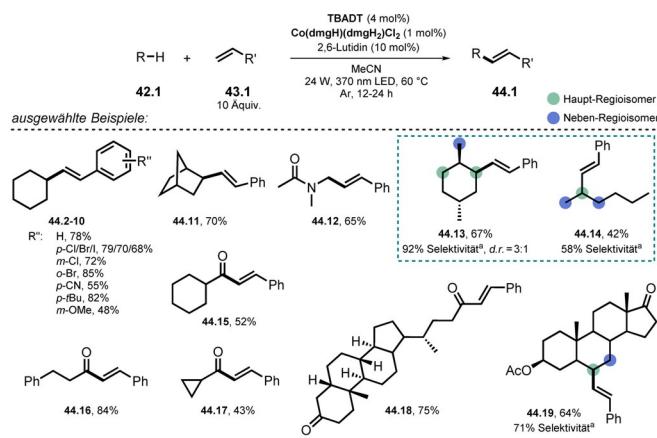


**Schema 22.** Vorgeschlagener dualkatalytischer Mechanismus für die direkte C(sp<sup>3</sup>)-H-Trifluormethylierung.

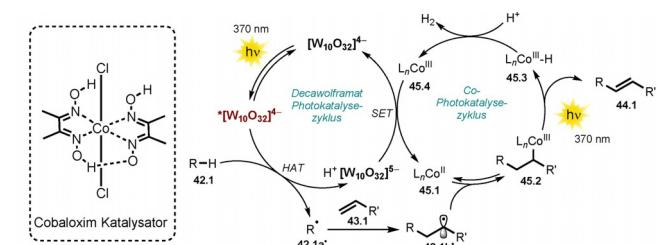
Mittels einer ähnlichen Kombination bestehend aus De-cawolframat-HAT-Photokatalyse und Cobaloxim-Katalyse veröffentlichten Wu und Mitarbeiter die oxidationsmittel-freie, regio- und *E*-selektive dehydrierende Alkenylierung von Alkanen oder Aldehyden mit Alkenen.<sup>[108]</sup> Diese dual-katalytische Strategie ermöglicht die effiziente und direkte Alkenylierung von C-H-Bindungen, wobei Wasserstoffgas als einziges Nebenprodukt entsteht. Ein breites Spektrum an Alkanen und Aldehyden konnte mittels der beschriebenen Methode alkenyliert werden. Interessanterweise sind Aryl-halogenide (Cl, Br, I), Alkylbromide, Alkene und Alkine kompatible Substrate, die eine darauffolgende orthogonale Funktionalisierung mittels Übergangsmetallkatalyse erlauben. Moderate bis gute Regioselektivitäten wurden für Alkane **42.13–14** und **42.19** beobachtet. Darüber hinaus konnte die Methode für die Alkenylierung von Naturstoffen eingesetzt werden (Schema 23).

Dabei ermöglicht die Anregung des Metalloxid-Gerüsts  $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$  (**TBADT**) die Abstraktion von H-Atomen von Alkanen oder Aldehyden **42.1**. Das entstehende kohlenstoffzentrierte Radikal **42.1a'** wird von einem Alken **43.1** abgefangen und generiert das radikalische Zwischenprodukt **42.1b'**. Es wird angenommen, dass **42.1b'** reversibel an den  $\text{Co}^{II}$ -Komplex **45.1** bindet und das Alkyl- $\text{Co}^{III}$ -Intermediat **45.2** bildet.

Nach formaler, lichtvermittelter  $\beta$ -Wasserstoff-Eliminierung wird das Produkt **44.1** gebildet, und die entstehende  $\text{Co}^{\text{III}}$ -H-Spezies **45.3** reagiert mit einem Proton unter  $\text{H}_2$ -Freisetzung, wodurch der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Komplex **45.4** entsteht.



**Schema 23.** Ausgewählte Beispiele für die Alkenylierung von Alkanen und Aldehyden mittels Styrol-Derivaten unter Freisetzung von Wasserstoff. [a] Die Selektivität stellt den Prozentsatz des Haupt-Regioisomers gegenüber allen gebildeten Regiosomeren dar.

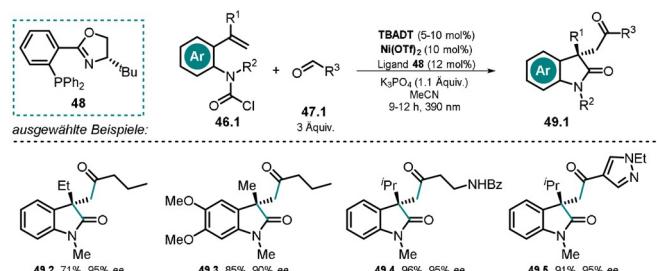


**Schema 24.** Vorgeschlagener dualkatalytischer Mechanismus für die Alkenylierung von Alkanen und Aldehyden mit Alkenen unter Wasserstofffreisetzung.

Schließlich werden der Decawolframat- und Cobalt(II)-Katalysator via SET regeneriert (Schema 24).

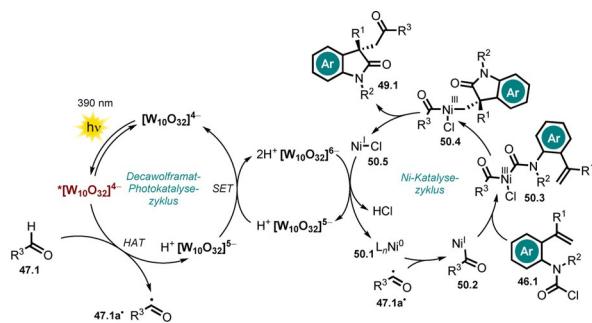
Wang et al.<sup>[109]</sup> publizierten kürzlich die **TBADT**/Ni-du-alkatalytische, asymmetrische, intramolekulare Acyl-Carbamoylierung an Alkenen zur Herstellung von Oxindolen mit quartärem Stereozentrum **49.2–5** (Schema 25), wofür ein chiraler Ni-Katalysator eingesetzt wurde.

Die Reaktion beginnt mit der Abstraktion eines H-Atoms vom Aldehyd **47.1** durch das photoangeregte Decawolframat  $^*[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ , wobei das gebildete Acyl-Radikal **47.1a'** durch das in situ gebildete  $\text{Ni}^0$  abgefangen wird und eine Acyl- $\text{Ni}^{\text{I}}$ -Zwischenstufe **50.2** erzeugt. Die darauffolgende oxidative Addition des Carbamoylchlorids **46.1** führt zu einer  $\text{Ni}^{\text{III}}$ -



**Schema 25.** Ausgewählte Beispiele für die asymmetrische Acyl-Carbamoylierung mithilfe eines chiralen Ni-Katalysators.

Spezies **50.3**. Im enantioselektiven Schritt wird die am Aren gebundene vinyliche Gruppe unter Ausbildung eines Oxindol-Gerüsts (**50.4**) eingeschoben, und die darauffolgende reduktive Eliminierung setzt das cyclisierte Produkt **49.1** zusammen mit Ni<sup>1</sup>-Chlorid **50.5** frei. Beide Katalysezyklen werden mittels SET geschlossen, der vermutlich zwischen dem reduzierten Decawolframat  $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{6-}$  und Ni<sup>1</sup>Cl **50.5** stattfindet (Schema 26).



**Schema 26.** Postulierter Mechanismus für die asymmetrische Acyl-Carbamoylierung mithilfe eines chiralen Ni-Katalysators.

Ein weiteres Beispiel für eine lichtvermittelte, asymmetrische C-H-Funktionalisierung wurde kürzlich von Pu-Sheng Wang und Mitarbeitern entwickelt.<sup>[110]</sup> Nach erfolgter H-Atom-Abstraktion durch **\*TBADT** addiert ein Alkyl-, Benzyl oder Allylradikal an ein exocyclisches  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton, und das resultierende  $\alpha$ -Carbonylradikal regeneriert den Photokatalysator via HAT. Im enantioselektiven Schritt wird das Enol-Zwischenprodukt von einem chiralen, spirocyclischen Phosphorsäurederivat protoniert, wodurch ein Stereozentrum in  $\alpha$ -Position zur Carbonylverbindung entsteht.

Darüber hinaus demonstrierten Wang und Mitarbeiter die Acylierung von Arylhalogeniden und  $\alpha$ -bromierten Carbonsäureestern mit aromatischen und aliphatischen Aldehyden. Basierend auf dem Zusammenspiel von Decawolframat-HAT-Photokatalyse und Nickel-Katalyse konnten die entsprechenden aromatischen Ketone und 1,3-Dicarbonyle in moderater bis guter Ausbeute erhalten werden.<sup>[111]</sup> Auf ähnliche Weise gelang der Gruppe von Zheng vor kurzem die direkte C-H-Arylierung von Aldehyden durch das Zusammenspiel von Wolframat-HAT-Photokatalyse und Palladium-katalysierter Kreuzkupplung.<sup>[112]</sup> Die Anwendung der entwickelten Methode erlaubte die effiziente Verknüpfung verschiedener (Hetero-)Arylbromide, -iodide und -triflate mit aromatischen und aliphatischen Aldehyden. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass mittels **\*TBADT** H/D-Austauschreaktionen an der Formyl-C-H- sowie einer Vielzahl hydridischer C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen durchgeführt werden können. Dabei wurde ein dualkatalytisches System bestehend aus HAT-Photokatalysator und Thiol-Katalysator verwendet. In Gegenwart von D<sub>2</sub>O konnte mithilfe der publizierten Methode Deuterium regioselektiv in pharmazeutisch wichtige Moleküle und Vorstufen von Wirkstoffen eingeführt werden.<sup>[113]</sup> Ebenfalls bekannt sind **DT**-vermittelte CO<sub>2</sub>-Aktivierungen oder die H<sub>2</sub>-Erzeugung in Gegenwart von **DT**. Dazu werden Polyoxometallate, deren Gerüstoberfläche mit Bindungsstel-

len modifiziert wurde, oder weitere Co-Katalysatoren eingesetzt.<sup>[35]</sup>

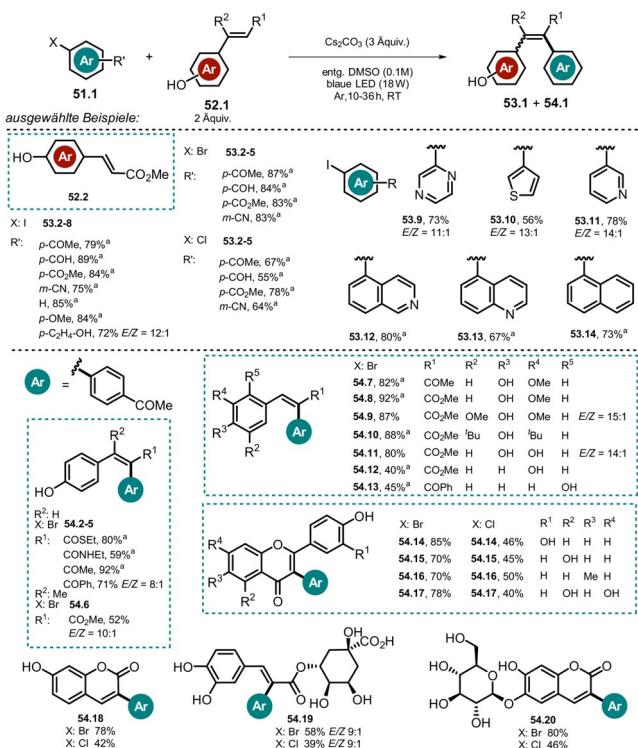
### 3. Angeregte anionische Verbindungen als Reagenzien

Neben dem Einsatz von lichtabsorbierenden anionischen Photokatalysatoren, wie in Abschnitt 2 gezeigt, können die Reagenzien auch direkt angeregt und somit Reaktionen angetrieben werden. Diese Art der Umsetzung wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

#### 3.1. Angeregte Phenolate als Photoreduktionsmittel

Xia und Mitarbeiter machten kürzlich Gebrauch von dem stark reduzierenden Potential des angeregten Phenolat-Anions **52.2** ( $E_{\text{ox}}^* = -2.48$  V vs. SCE) in Heck-artigen Arylierungsreaktionen, die durch blaues LED-Licht angetrieben werden.<sup>[114]</sup>

Der synthetische Nutzen wurde anhand der Arylierung von 4-Hydroxyzimtsäuremethylester **52.2** mit verschiedenen (Hetero-)Arylhalogeniden **51.1** (Schema 27) demonstriert. Zusätzlich zeigten andere Zimtsäurederivate (**52.2–13**, **52.19**), und Flavonoide (**52.16–18**, **52.20**) gute Reaktivität gegenüber dem gebildeten Aryl-Radikal, und die entsprechenden Arylierungsprodukte (**53.1** und **54.1**) konnten in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten werden. Der vorgeschlagene Mechanismus verläuft redox-neutral, das heißt, es ist kein Zusatz

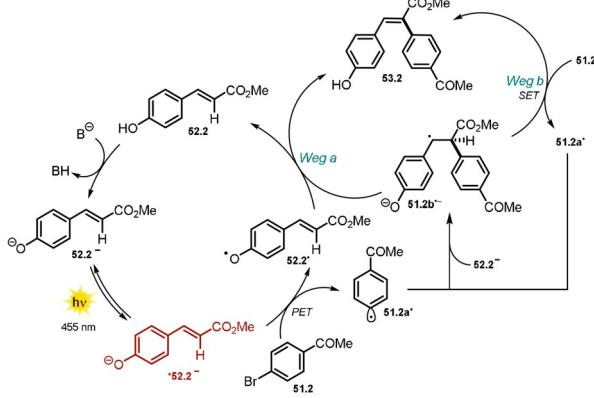


**Schema 27.** Substratbreite der Heck-artigen Arylierung, veröffentlicht von Xia und Mitarbeitern. [a]  $E/Z > 19:1$ .

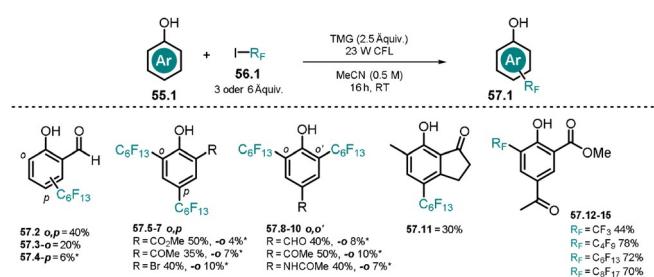
von Opfer-Elektronendonoren nötig. Die Substratbreite der Reaktion umfasst neben elektronenarmen Aryliodiden auch elektronenreiche sowie elektronisch neutrale aromatische Derivate. Von den reaktionsträgeren Arylbromiden und -chloriden werden jedoch nur Beispiele mit elektronenarmen, akzeptorsubstituierten Arenen gezeigt. Für die meisten isolierten Produkte konnten hohe *E/Z*-Verhältnisse beobachtet werden. Zudem erlaubten die milden Reaktionsbedingungen den Umsatz von komplexen, biologisch aktiven Substanzen wie Chlorogensäure, Aesculin oder Scutellarin. Durch die Deprotonierung der phenolischen OH-Gruppe wird das Absorptionsspektrum von **52.2** in DMSO rotverschoben, was die direkte Anregung des Phenolats **52.2**<sup>-</sup> mit blauem Licht ermöglicht. Aus dem photoangeregten Zustand **\*52.2**<sup>-</sup> (Schema 28) ist ein Elektronentransfer auf das Arylhalogenid **51.2** möglich, was die unmittelbare Abspaltung des Bromids zur Folge hat. Das dadurch gebildete reaktive Aryl-Radikal **51.2a'** wird vorzugsweise durch elektronenreiche Verbindungen wie Vinylphenolat **52.2**<sup>-</sup> abgefangen.

Es wird angenommen, dass das entstehende Radikal-Anion **51.2b'** entweder eine Radikalkette durch SET auf ein weiteres Substrat-Molekül **51.2** auslöst, was zu dem gewünschten Heck-Arylierungsprodukt **53.2** (Weg b) führt, oder in das Letztere in Gegenwart des Phenoxy-Radikals **52.2**<sup>-</sup> via H-Atom-Transfer oder Elektronentransfer, gefolgt von einer Protonenumlagerung, umgesetzt wird (Weg a).

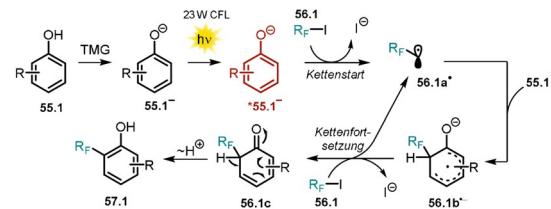
Melchiorre und Mitarbeiter haben kürzlich gezeigt, wie Phenolate für die Erzeugung von Perfluoralkyl-Radikalen via SET genutzt werden können.<sup>[115]</sup> Mit der entwickelten Methode konnten Phenole mit elektronenziehenden Gruppen direkt perfluoralkyliert oder trifluormethyliert werden, **57.2-15** (Schema 29). In Gegenwart der nicht-nukleophilen Base 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (TMG) wird das Absorptionsspektrum des Salicylaldehyds (**55.2**) rotverschoben, jedoch wurde keine Änderung des Absorptionsverhaltens bei Zugabe Perfluoralkyliodid **56.1** beobachtet, was gegen die Bildung eines EDA-Komplexes im Grundzustand spricht. Durch die basenvermittelte bathochrome Verschiebung kann die Reaktionslösung mit einer Fluoreszenzlampe (CFL) belichtet werden. Der Gebrauch einer 300-W-Xe-Lampe mit Sperrfilter ( $\lambda > 385$  nm) führt ebenfalls zum gewünschten alkalierten Produkt, jedoch in etwas geringerer Ausbeute.



**Schema 28.** Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die lichtvermittelte Heck-artige Arylierung von Vinylphenolen.



**Schema 29.** Substratbreite der Perfluoroalkylierung von substituierten Phenolen. Neben-Konstitutionsisomere wurden mittels Roh-<sup>19</sup>F-NMR-Daten bestimmt und mit (\*) markiert; 6 Äquiv. des Alkylierungsmittels **56.1** wurden für die Produkte **57.7-10** genutzt.



**Schema 30.** Lichtvermittelte Perfluoralkylierung von Phenolen mit elektronenziehenden Substituenten, publiziert von Melchiorre und Mitarbeitern. Der Einfachheit halber ist nur der zum *ortho*-Alkylierungsprodukt führende Mechanismus gezeigt.

Der postulierte Mechanismus dieser Reaktion (Schema 30) beginnt mit einem SET vom photoangeregten Phenolat **\*55.1**<sup>-</sup> auf das Perfluoralkyliodid **56.1**. Eine darauffolgende reduktive Abspaltung des Iodid-Anions erzeugt das reaktive Perfluoralkyl-Radikal **56.1a'**.

Im bindungsbildenden Schritt wird das erzeugte Radikal vom Phenolat im Grundzustand abgefangen und ein Cyclohexadienyl-Radikalanion **56.1b'** entsteht, das die Radikalkettenreaktion durch SET auf ein weiteres Alkyliodid **56.1** fortsetzt. Die folgende Protonenumlagerung führt zum alkalierten Phenol **57.1**. Im Einklang mit dem postulierten Mechanismus zeigten Experimente zur Stern-Volmer-Lumineszenzlösung, dass die Lumineszenz des angeregten Phenolats in Gegenwart des Alkyliodids gelöscht wird. Die Reaktion verläuft mit *o*-substituierten Phenolen mit moderater Regioselektivität, wobei *o*-*p*-monoalkylierte und *o*,*p*-dialkylierte Produkte entstehen. *p*-Substituierte Phenole führen zu *o*,*o*'-dialkylierten Produkten.

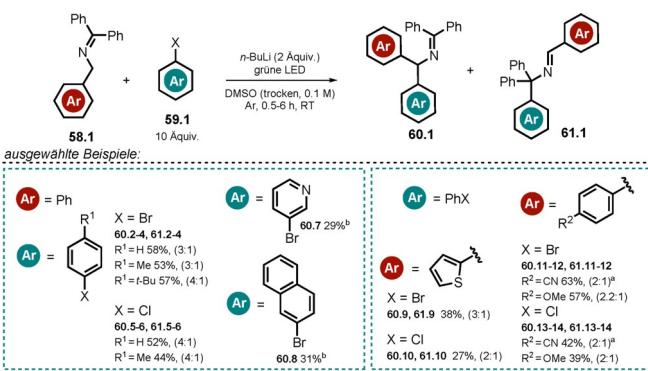
Bei der Verfolgung der Produktverteilung über die Zeit konnte festgestellt werden, dass *o*- und *p*-alkylierte Produkte als Zwischenprodukte gebildet und dann weiter zu difunktionalisierten *o*,*p*-Addukten umgesetzt werden. Unsubstituierte oder methoxy-substituierte Phenole sowie Nitrophenole konnten jedoch nicht mit dieser Methode umgesetzt werden. Die Verwendung des Phenols **55.12**, das mit zwei elektronenziehenden Substituenten in *ortho*- und *para*-Position ausgestattet ist, führte selektiv zum monoalkylierten, isomerenreinen Produkt. In der Reaktion können Perfluoralkyliode mit  $C_8^-$ ,  $C_6^-$ ,  $C_4^-$  und  $C_1$ -Ketten (**57.12-15**) umgesetzt werden.

### 3.2. Arylierung von Azaallyl-Anionen mit sichtbarem Licht

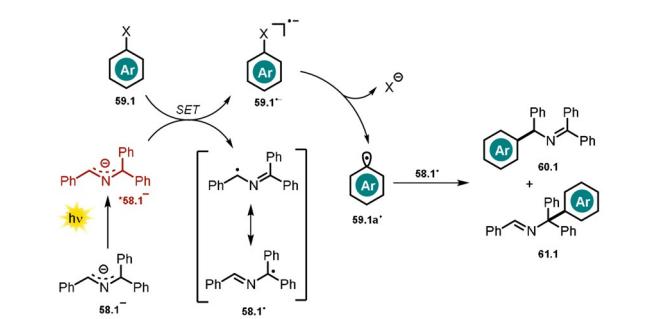
Chruma und Mitarbeiter zeigten, dass die Belichtung des farbigen Azaallyl-Anions **58.1**<sup>-</sup> dessen Oxidationspotential im angeregten Zustand signifikant steigert.<sup>[116]</sup> In Gegenwart starker Basen ( $pK_S$ (konjugierte Säure) > 32) liegt das 2-Azaallyl-Anion vor, das superelektronendonierende Eigenschaften im Grundzustand besitzt<sup>[117]</sup> und erfolgreich für die Funktionalisierung von nicht-aktivierten Aryliodiden und tertiären Alkyhalogeniden eingesetzt werden konnte.

Die Substratbreite der Reaktion konnte durch den Einsatz von sichtbarem Licht gesteigert werden, da ein höheres Oxidationspotential im angeregten Zustand erreicht wird. Dadurch konnten reaktionsträge (Hetero-)Arylbromide und -chloride **59.1** umgesetzt werden, die jedoch im großen Überschuss bezogen auf **58.1** eingesetzt werden. Die Regioselektivität der Arylierungsreaktion ist moderat, und gewöhnlich werden Produktgemische (**60.1** und **61.1**) beobachtet (Schema 31).

Als Mechanismus schlagen die Autoren einen PET vom angeregten Zustand des Azaallyl-Anions **\*58.1**<sup>-</sup> auf das Arylhalogenid **59.1** vor. Nach Bruch der Kohlenstoff-Halogen-Bindung wird ein transientes, reaktives Aryl-Radikal **59.1a**<sup>·</sup> gebildet, welches mit dem stabilisierten Azaallyl-Radikal **58.1**<sup>·</sup> zum Arylierungsprodukt reagiert (Schema 32).



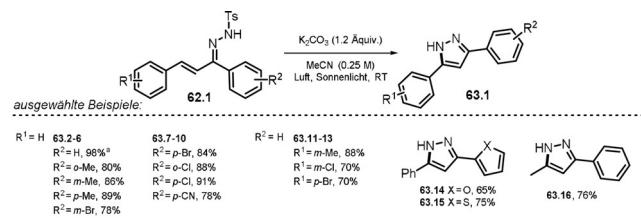
**Schema 31.** Substratbreite der lichtvermittelten Kupplung von Azaallyl-anionen mit (Hetero-)Arylhalogeniden. Verhältnis (**60/61**) der gebildeten Regiosomere ist angegeben. [a] Blaues Licht. [b] Das andere Regiosomer wurde nicht isoliert.



**Schema 32.** Arylierung des 2-Azaallyl-Anions mit reaktionsträgen (Hetero-)Arylhalogeniden.

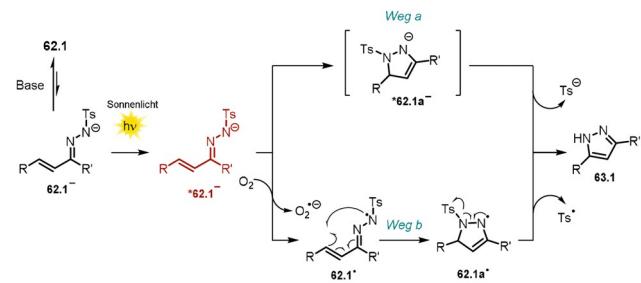
### 3.3. Synthese von Pyrazolen über ein photoangeregtes $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Hydrazon-Anion

Zhu und Mitarbeiter setzten verschiedene, substituierte Hydrazone **62.1** in Gegenwart von Base und Sonnenlicht in Cyclisierungsreaktionen zu Pyrazol-Derivaten **63.1** um.<sup>[118]</sup> Dabei weist das UV/Vis-Spektrum des anionischen Hydrazons eine signifikante Rotverschiebung im Gegensatz zur neutralen Ausgangsverbindung auf, was den Einsatz von sichtbarem Licht für die Cyclisierung erlaubt. Ausgewählte Beispiele von hergestellten Pyrazolen sind in Schema 33 dargestellt.



**Schema 33.** Ausgewählte Beispiele der isolierten Pyrazole mittels Belichtung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Hydrazon-Anionen. [a] Maßstab skaliert auf 20 mmol.

Die Autoren schlagen zwei plausible Reaktionsmechanismen vor (Schema 34): Das deprotonierte Hydrazon **62.1**<sup>-</sup> wird durch Licht angeregt und geht entweder einen direkten Ringschluss via **\*62.1a**<sup>-</sup> (Weg a) ein oder wird in Gegenwart von Luftsauerstoff zum N-zentrierten Radikal **62.1·** oxidiert (Weg b), welches durch einen intramolekularen radikalischen Ringschluss (**62.1a**<sup>·</sup>), gefolgt von der Abspaltung des Tosyl-Radikals, das gewünschte Pyrazol **63.1** bildet. Geringere Produktausbeuten bei einer Reaktionsführung unter  $N_2$ -Atmosphäre oder in Gegenwart des Radikalfängers TEMPO deuten auf eine hauptsächlich radikalisch ablaufende Reaktion hin (Weg b). Interessanterweise konnte zudem gezeigt werden, dass der Pyrazol-Ringschluss auch in Wasser durchgeführt werden kann, wobei jedoch geringere Ausbeuten erhalten wurden.

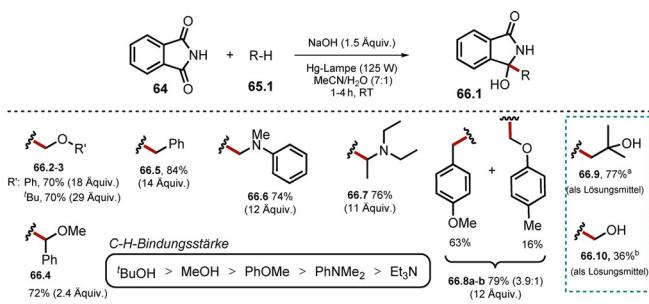


**Schema 34.** Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die lichtvermittelte Bildung von Pyrazolen ausgehend von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Hydrazonen.

### 3.4. Nutzung des Phthalimid-Anions zur H-Atom-Abstraktion

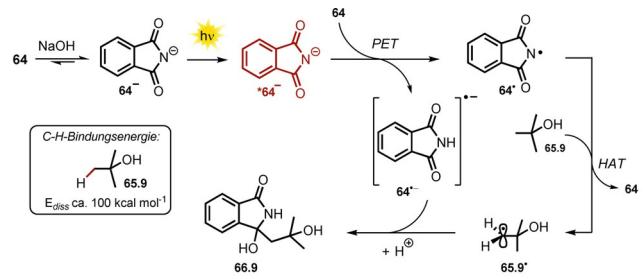
Bereits im Jahr 1988 erkannte man die besonders ausgeprägte Fähigkeit des angeregten Phthalimid-Anions **\*64**<sup>-</sup>, H-

Atome aus alkoholischen Lösungen zu abstrahieren.<sup>[119]</sup> In den darauffolgenden Jahren wurde diese Methode weiterentwickelt und konnte auf Ether, Alkylbenzole und Amine ausgeweitet werden, wobei die Additionsprodukte des Phthalimids isoliert wurden (Schema 35).<sup>[120]</sup> Der Einsatz von 4-Methylanisol führte zu einem Produktgemisch (**66.8a-b**) da die Abstraktion eines H-Atoms sowohl an der Methoxygruppe als auch in benzylierer Position möglich ist. In alkalischer Lösung liegt Phthalimid **64** im Gleichgewicht mit der konjugierten Base **64<sup>-</sup>** vor. Der PET ausgehend vom angeregten **\*64<sup>-</sup>** auf Phthalimid im Grundzustand ist dabei ein thermodynamisch möglicher Prozess. Die Autoren schlagen daher das Phthalimid-Radikal **64<sup>•</sup>** als das H-Atom-Transferreagenz vor, welches durch PET vom angeregten Anion **\*64<sup>-</sup>** auf das ungeladene Phthalimid **64** entsteht.



**Schema 35.** Lichtvermittelte, reduktive Alkylierung von Phthalimid. Ausbeuten beziehen sich auf umgesetztes Phthalimid. Eingesetzte Menge an H-Atomdonor ist in Klammern angegeben. Abweichung von Standard-Reaktionsbedingungen: [a] **64** (13.6 mmol), NaOH (16 mL, 1 m), <sup>1</sup>BuOH (150 mL), Hg-Lampe (125 W), 5 h. [b] **64** (13.6 mmol), NaOH (10 mL, 1 m), MeOH (160 mL), Hg-Lampe (125 W), 1 h.

Die Bildung des elektrophilen Radikals **64**• erlaubt unter anderem die Aktivierung von C-H-Bindungen mit bemerkenswert hohen Bindungsenergien (z. B.  $^3\text{BuOH}$ ,  $E_{\text{diss}} = 100 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[121]</sup> Nach erfolgreicher H-Atom-Abstraktion liegen Phthalimid **64** und das Alkyl-Radikal **65.9**• vor. Eine Radikal-Radikal-Kupplung zwischen dem Phthalimid-Radikalanion **64**• und dem Kohlenstoff-zentrierten Radikal **65.9**• liefert schließlich das Additionsprodukt **66.9** (Schema 36).



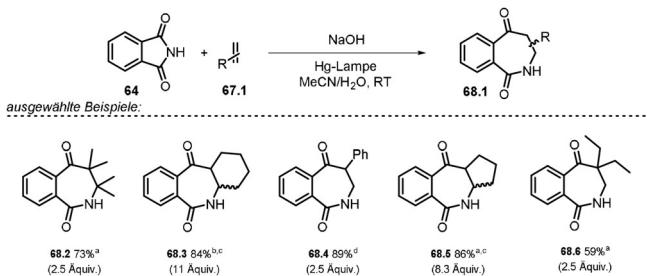
**Schema 36.** Lichtvermittelte H-Atom-Abstraktion und radikalische Addition an das Phthalimid-Radikal anion **64<sup>-</sup>** über das Phthalimid-Radikal **64<sup>•</sup>**.

### 3.5. Photocycloadditionen von Phthalimid- und Saccharin-Anionen

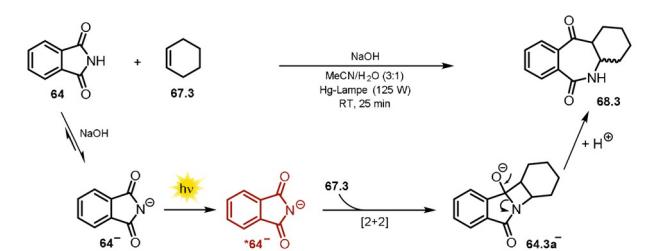
Die Bildung von [2]Benzazepin-1,5-dion-Derivaten **68.1** über eine [2+2]-Photocycloaddition ausgehend von Phthalimid **64** war aufgrund konkurrierender Elektronentransferreaktionen aus dem angeregten Zustand zunächst beschränkt auf elektronenarme acyclische Alkene.<sup>[122, 123]</sup>

Suau und Mitarbeiter<sup>[123]</sup> konnten dieses Problem elegant umgehen, indem sie die abgeschwächte Oxidationskraft des anionischen Natriumphthalimids **64<sup>-</sup>** ausnutzten. Dadurch konnten effiziente und regiokontrollierte Photocycloadditionen mit erweiterter Substratbreite hinsichtlich der eingesetzten Alkene durchgeführt werden (Schema 37). Im Gegensatz zur neutralen Verbindung ist **64<sup>-</sup>** stark fluoreszierend. Eine deutliche Lösung der Fluoreszenz wurde nach Zugabe des Alkens beobachtet, was auf das angeregte Phthalimid-Anion \***64<sup>-</sup>** als reaktive Spezies hindeutet. Die [2+2]-Cycloaddition des angeregten Phthalimid-Anions mit Doppelbindungen ist eine stereospezifische Reaktion, die das ringerweiterte Produkt *cis*-**68.1** liefert. Aufgrund des alkalischen Milieus findet jedoch eine Epimerisierung zum *cis*- und *trans*-**68.1**-Gemisch statt (Schema 38).

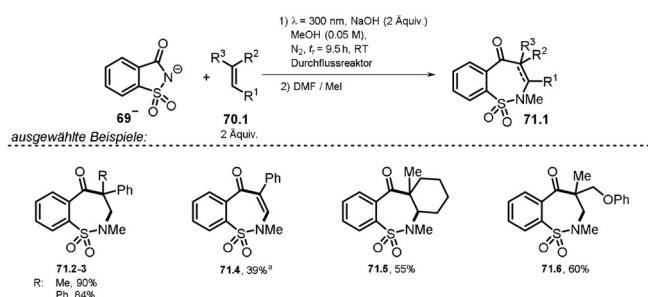
Vor kurzem wurde gezeigt, dass das photoangeregte Saccharin-Anion **\*69<sup>-</sup>** eine sehr ähnliche Reaktivität gegenüber Alkenen aufweist, was in der regioselektiven Ringerweiterung zu Benzosultam-Derivaten **71.2-6** (Schema 39), ausgehend vom billigen, kommerziell erhältlichen Süßstoff Saccharin, ausgenutzt wurde.<sup>[124]</sup>



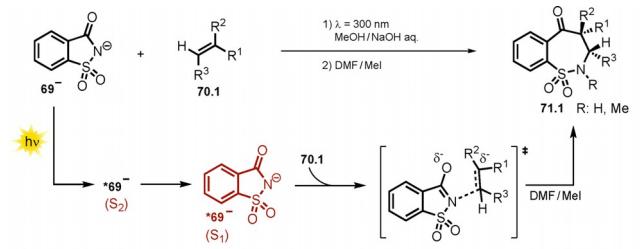
**Schema 37.** [2+2]-Photocycloaddition des angeregten Phthalimid-Anions mit Alkenen. [a] **64** (6.8 mmol), NaOH (8 mL, 1 M, 1.2 Äquiv.), MeCN/H<sub>2</sub>O (160 mL, 7:1), 0.5 h, 125-W-Hg-Lampe. [b] **64** (6.8 mmol), NaOH (pH ≈ 10), MeCN/H<sub>2</sub>O (7:1), 0.5 h, 125-W-Hg-Lampe. [c] Produktgemisch aus *cis*- und *trans*-**68** wurde erhalten. [d] **64** (6.8 mmol), NaOH (10.2 mL, 1 M, 1.5 Äquiv.), MeCN/H<sub>2</sub>O (7:1), 2 h, 400-W-Hg-Lampe.



**Schema 38.** Vorgeschlagener Mechanismus der [2+2]-Photocycloaddition des Phthalimid-Anions mit Cylohexen.



Bisherige Methoden zur Synthese von siebengliedrigen Benzosultam-Derivaten verlaufen über mehrere Stufen und in Gegenwart von giftigen Organozinnhydriden<sup>[125]</sup> oder teuren Palladium-Katalysatoren.<sup>[126]</sup> Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus wurde anhand von experimentellen Beobachtungen und computergestützten Berechnungen ausgearbeitet. Die Anregung des Saccharin-Anions **69**<sup>-</sup> mit Licht erfolgt demnach hauptsächlich in den  $S_2$ -Zustand. Die berechneten Daten weisen jedoch auf eine schnelle Relaxation in den  $S_1$ -Zustand hin. Der Schlüsselschritt bei der Bildung des Benzosultams ist vermutlich ein nukleophiler Angriff des Stickstoffs von  $^{*}69$ <sup>-</sup> an das Alken. Im Einklang mit Berechnungen konnte auch experimentell keine Azetidin-Zwischenstufe (vgl. **64.3a**<sup>-</sup>, Schema 38), die aus einer [2+2]-Cycloaddition des Saccharin-Anions mit dem Alken resultieren würde, nachgewiesen werden. Bei der entstehenden C-C-Bindung zwischen Carbonylgruppe und Alken wird eine Reaktion aus dem Grundzustand angenommen. Die beobachtete Regioselektivität geht auf den kinetisch bevorzugten Angriff des nukleophilen Stickstoffatoms an die terminale bzw. sterisch weniger gehinderte Seite des Alkens zurück (Schema 40).



**Schema 40.** Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der lichtvermittelten Bildung von Benzosultam-Derivaten.

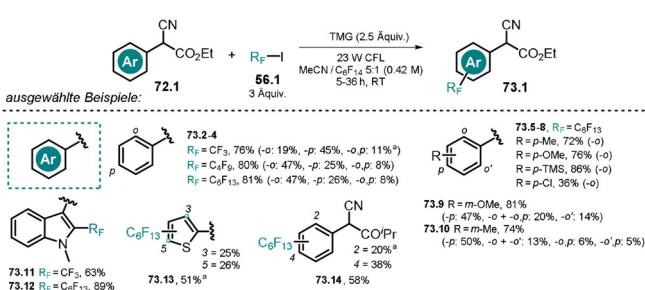
### 3.6. Donor-Akzeptor-Komplexe organischer Anionen

Organische Anionen können sich auch an der Bildung von Elektronen-Donor-Akzeptor (EDA)-Grundzustandskomplexen zusammen mit elektronenarmen Spezies beteiligen, was gewöhnlich mit der Entstehung einer rotverschobenen Laddungtransfer-Absorptionsbande einhergeht. Während der

letzten Jahre erfreute sich die auf EDA-Komplexen basierende Photochemie zunehmender Beliebtheit. Daher möchten wir an dieser Stelle das Konzept anhand von drei Beispielen, in denen organische Anionen an der EDA-Komplexbildung beteiligt sind, vorstellen. Für eine umfassendere Auseinandersetzung mit der Thematik verweisen wir auf kürzlich veröffentlichte Aufsätze.<sup>[127,128]</sup> Die aromatische Perfluoralkylierung von  $\alpha$ -Cyanarylacetaten **72.1**, veröffentlicht von Melchiorre und Mitarbeitern,<sup>[129]</sup> wird durch sichtbares Licht (CFL 23 W) vermittelt, obwohl weder das Enolat **72.1**<sup>-</sup> noch das Perfluoralkyliodid **56.1** bzw. TMG in diesem Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbieren. Beim Zusammenmischen der Reagenzien beobachtet man jedoch eine farbige Lösung und eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums, was charakteristische Indizien für die Bildung eines EDA-Komplexes sind. Die Beleuchtung von *p*-substituierten  $\alpha$ -Cyanarylacetaten in Gegenwart von TMG und Alkylierungsreagenz erlaubte deren selektive Perfluoralkylierung in *ortho*-Position.

Mit unsubstituierten bzw. *meta*- oder *ortho*-substituierten  $\alpha$ -Cyanarylacetaten wurden jedoch Gemische aus verschiedenen Regiosomeren und dialkylierten Produkten erhalten. Als Reaktionsmechanismus schlagen die Autoren eine homolytische aromatische Substitution (HAS) vor, was im Einklang mit den geringen Produktausbeuten bei Verwendung von elektronenarmen Arenen steht. Optimierte Reaktionsbedingungen erlaubten den Umsatz weiterer Substrate inklusive Heteroarenen (**73.11-13**) und  $\alpha$ -Cyanphenylketon **73.14** (Schema 41). Kontrollexperimente zeigten, dass die Bildung des Produkts die weitere Reaktion inhibiert, da das Produkt-Enolat **73.1**<sup>-</sup> wesentlich stärker absorbiert als der EDA-Komplex. Mithilfe eines Zweiphasensystems bestehend aus Tetradecafluorhexan und MeCN konnte das Problem der Produktinhibierung jedoch eingedämmt werden, wobei zu gleich höhere Ausbeuten und kürzere Reaktionszeiten erreicht wurden.

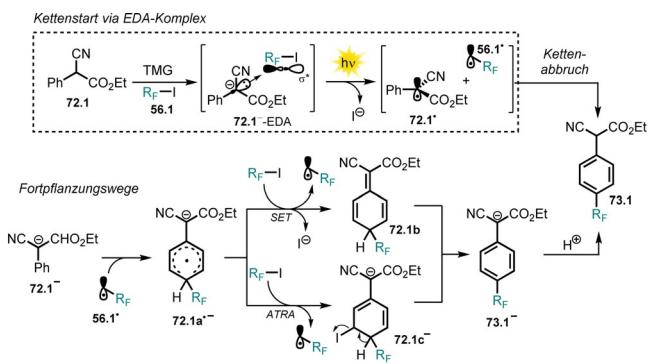
Die Radikalkettenreaktion wird eingeleitet durch die basenvermittelte Bildung des EDA-Komplexes **72.1**<sup>-</sup>-EDA und durch Absorption von sichtbarem Licht. Im angeregten EDA-Komplex findet ein Elektronentransfer statt, und nach Abspaltung von Iodid liegt ein Radikalpaar bestehend aus Benzylradikal **72.1**<sup>•</sup> und Perfluorradikal **56.1**<sup>•</sup> vor. Das elektronenreiche Enolat **72.1**<sup>-</sup> reagiert via HAS mit dem Alkylradikal zum radikal-anionischen Zwischenprodukt **72.1a**<sup>•-</sup>. Es wird angenommen, dass die Radikalkette ausgehend von



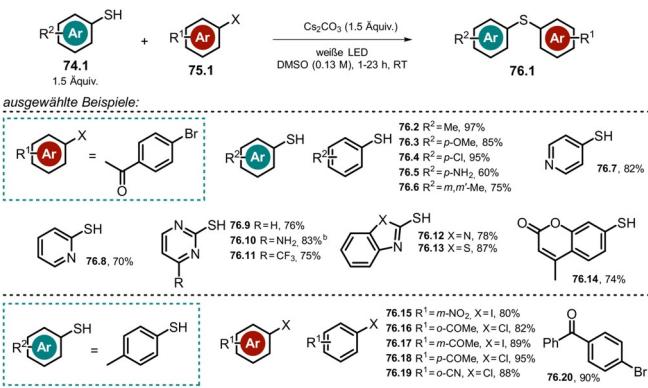
**Schema 41.** Ausgewählte Beispiele für die lichtvermittelte Perfluoralkylierung von (Hetero-)Arenen via EDA-Komplexbildung. [a] Ausbeute wurde mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR bestimmt.

**72.1a<sup>-</sup>** entweder durch SET und über **72.1b** oder über eine Atomtransfer-Radikaladdition (ATRA, **72.1c<sup>-</sup>**) mit darauf folgender Abspaltung von HI fortgesetzt wird. Das perfluoralkyierte Produkt **73.1** wird nach Aufarbeitung der Reaktion erhalten. Ein Kettenabbruch ist durch eine direkte Radikal-Radikal-Kupplung von **72.1<sup>·</sup>** und **56.1<sup>·</sup>** möglich (Schema 42).

Die Gruppe von Miyake machte sich die Bildung eines EDA-Komplexes zwischen elektronenreichen Thiophenolat Anionen **74.1<sup>-</sup>** und Arylhalogeniden **75.2** zunutze, um aromatische Thioether **76.1** zu bilden.<sup>[130]</sup> Die Methode erlaubte den Umsatz von elektronenreichen und elektronenarmen Thiophenolen in Gegenwart von Caesiumcarbonat und mittels sichtbaren Lichts (Schema 43). Darüber hinaus war der Einsatz von Arylhalogeniden nicht beschränkt auf reaktive, elektronenarme Arene, da der entsprechende Thioether auch aus Iodbenzol und Toluol gebildet werden konnte. Allerdings war dafür eine längere Reaktionszeit nötig (20–24 h).



**Schema 42.** Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der Perfluoralkylierung von  $\alpha$ -Cyanarylacetat über die Bildung eines EDA-Komplexes mit sichtbarem Licht.

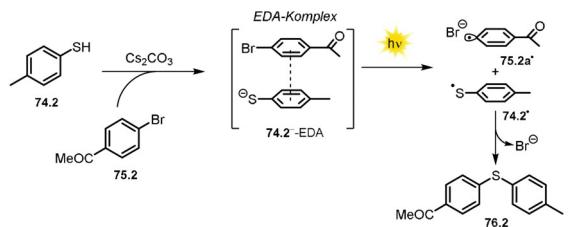


**Schema 43.** Ausgewählte Beispiele der lichtvermittelten Bildung von Thioethern zwischen Thiophenol und Arylhalogeniden. [a] 50-mmol-Ansatz. [b]  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (2 Äquiv.).

Bemerkenswert schnelle Kupplungsreaktionen (1 h) wurden zwischen elektronenarmen Arylhalogeniden und elektronenreichen Thiophenolen beobachtet. Zusätzlich wurde gezeigt, dass Benzylhalogenide auf gleiche Weise umgesetzt werden können. Die Anwendung der Methode ermöglicht

zudem die milde und effiziente Funktionalisierung von Wirkstoffen in späten Phasen der Syntheseroute.

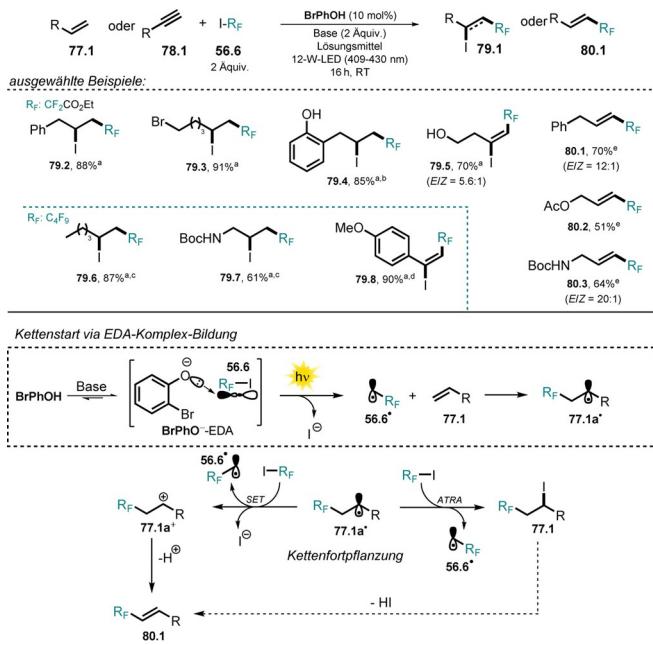
Die Bildung eines EDA-Komplexes **74.2<sup>-</sup>**-EDA zwischen Thiophenolat **74.2<sup>-</sup>** und Arylhalogenid **75.2** wurde durch UV/Vis-Spektroskopie und TD-DFT-Berechnungen bestätigt. Die durch Komplexbildung entstehende CT-Absorptionsbande ermöglicht den Einsatz von sichtbarem Licht, um die Reaktion einzuleiten. Dabei findet ein Elektronentransfer innerhalb des angeregten Komplexes **74.2<sup>-</sup>**-EDA vom Thiolat auf das Arylhalogenid statt, wodurch es zur Abspaltung des Halogenid-Ions und der Bildung eines reaktiven Aryl-Radikals sowie eines Thiyl-Radikals kommt. Beide radikalischen Intermediate kombinieren unter Ausbildung einer C-S-Bindung zum Kreuzkupplungsprodukt **76.2** (Schema 44).



**Schema 44.** Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die lichtvermittelte C-S-Kreuzkupplung von Thiophenolen und Arylhalogeniden über die Bildung eines EDA-Komplexes.

Anhand der Perfluoralkylierung von Alkenen und Alkinen wurde vor kurzem gezeigt, dass das anionische Gegenstück eines EDA-Komplexes auch katalytisch eingesetzt werden kann.<sup>[131]</sup> 2-Bromphenol (**BrPhOH**) stellte sich dabei als effektiver Katalysator für die mit sichtbarem Licht vermittelte 1,2-Addition von perfluorierten Alkyliodiden an Alkene bzw. Alkine heraus. In Abwesenheit des Phenol-Katalysators wird eine nicht unerhebliche Menge an Produkt in der Reaktion von Allylbenzol **77.2** mit Difluoriodessigsäureethylester **56.6** gebildet, jedoch konnte die Ausbeute durch den katalytischen Einsatz von **BrPhOH** verdoppelt werden. Bei Verwendung eines polaren Lösungsmittels wurden Heck-artige Produkte anstelle der Additionsprodukte erhalten. Allylphenole, die ebenfalls katalytische Wirkung zeigten, konnten abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen und ohne Zusatz von **BrPhOH** in die entsprechenden Additionsprodukte **79.1** oder Kupplungsprodukte **80.1** überführt werden.

Zu Beginn der Reaktion wird die Bildung eines EDA-Komplexes zwischen Phenolat **BrPhO<sup>-</sup>** und Alkylierungsreagenz **56.6** angenommen. Durch Photoanregung des EDA-Komplexes wird das Alkyradikal **56.6<sup>·</sup>** freigesetzt, welches mit dem Olefin **77.1** reagiert und das radikalische Zwischenprodukt **77.1a<sup>·</sup>** bildet. Abhängig vom gewählten Reaktionsmedium findet entweder die Abstraktion eines Iod-Atoms von **56.6** zum Additionsprodukt **79.1** statt, oder die Reaktion verläuft über einen SET auf **56.6**, der zur Bildung einer carbokationischen Zwischenstufe **77.1a<sup>+</sup>** und nach Deprotonierung schließlich zum Heck-Kupplungsprodukt **80.1** führt (Schema 45).

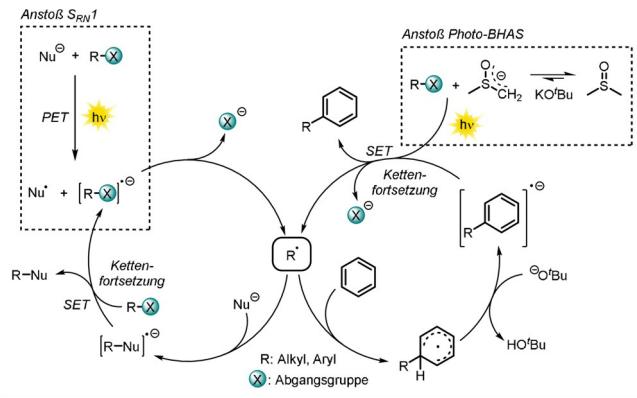


**Schema 45.** Ausgewählte Beispiele der Alkylierung von Alkenen und Alkinen mit perfluorierten Alkylierungsreagenzien, die Additions- oder Heck-Kupplungsprodukte ergeben (oben). [a] Mit  $\text{KOAc}$  (2 Äquiv.) in  $\text{DCE}$ . [b] Ohne  $\text{BrPhOH}$  in  $\text{Dioxan}$ . [c]  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  anstatt von  $\text{KOAc}$ . [d]  $\text{K}_2\text{CO}_3$  anstatt von  $\text{KOAc}$ . [e] Mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2 Äquiv.) in  $\text{DMSO}$ . Vorschlagener Reaktionsmechanismus für die lichtvermittelte Alkylierung von Alkenen und Alkinen mit 2-Bromphenol als Initiator (unten).

### 3.7. Radikal-nukleophile Substitutionsreaktion ( $S_{\text{RN}1}$ ) mit organischen Anionen

Im Zuge von  $S_{\text{RN}1}$ -Reaktionen werden Radikale und Radikalanionen als reaktive Intermediate erzeugt, und häufig finden Radikalkettenreaktionen statt. Die Reaktion wurde erstmals in den 1960er Jahren<sup>[132,133]</sup> beschrieben und ermöglicht die nukleophile Substitution an aromatischen und aliphatischen Verbindungen. Dabei wird ein breites Spektrum an Nukleophilen sowie Substraten toleriert.<sup>[134]</sup> Angestoßen wird die Reaktion häufig mittels PET eines elektronenreichen anionischen Nukleophils auf einen elektronenarmen Akzeptor, wodurch das radikalische Nukleophil  $\text{Nu}^\cdot$  und ein Radikalanion  $[\text{R-X}]^\cdot^-$  entstehen. Vorherige EDA-Komplexbildung zwischen Nukleophil und Substrat wurde beobachtet und begünstigt das Auslösen der  $S_{\text{RN}1}$ -Reaktion mit Licht geringerer Energie.<sup>[127]</sup> Das gebildete Radikalanionen zerfällt unter Abspaltung einer anionischen Abgangsgruppe in das reaktive Radikal  $\text{R}^\cdot$ , das vom Nukleophil abgefangen wird, wodurch  $[\text{R-Nu}]^\cdot^-$  entsteht. Ein SET aus dem Grundzustand des Radikal-Anions  $[\text{R-Nu}]^\cdot^-$  auf den Akzeptor  $\text{R-X}$  liefert das gewünschte Substitutionsprodukt zusammen mit dem ursprünglich gebildeten Radikal-Anion  $[\text{R-X}]^\cdot^-$ . Ist der Elektronentransfer von  $[\text{R-Nu}]^\cdot^-$  auf  $\text{R-X}$  ein thermodynamisch begünstigter Prozess, ist eine Radikalkettenreaktion möglich (Schema 46).

Im engen Zusammenhang mit dem Konzept der durch Licht angestoßenen  $S_{\text{RN}1}$ -Reaktion steht die photoinitierte basenvermittelte homolytische aromatische Substitutionsre-



**Schema 46.** Allgemeiner Reaktionsmechanismus der radikalisch-nukleophilen Substitutionsreaktion ( $S_{\text{RN}1}$ ) und der durch Licht angestoßenen, basenvermittelten homolytischen aromatischen Substitutionsreaktion (Photo-BHAS).

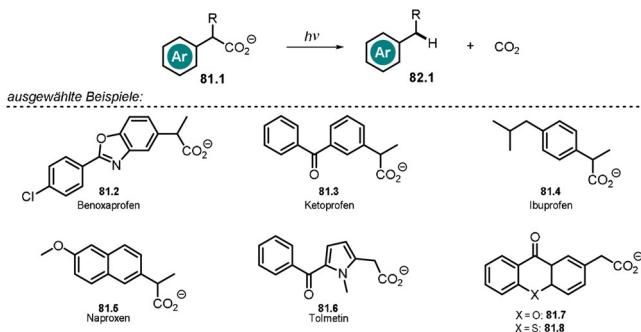
aktion (Photo-BHAS), die C-H-arylierte Produkte ausgehend von Aryl- oder Alkylhalogeniden in Gegenwart starker Basen (z. B.  $\text{KO}'\text{Bu}$  oder  $\text{NaH}$ ) liefert. Dabei wird angenommen, dass das erzeugte reaktive Intermediat  $\text{R}^\cdot$  mit dem Aren zu einem Cyclohexadienyl-artigen Radikal reagiert, das durch Deprotonierung in das entsprechende Radikal-Anion überführt wird. Letztlich wird das arylierte Produkt durch SET auf  $\text{R-X}$  gebildet, wodurch gleichzeitig die Radikalkette fortgesetzt wird. Erst kürzlich wurde gezeigt, dass in Abwesenheit weiterer Additive Dimsyl-Anionen mit sichtbarem Licht angeregt werden können und eine entscheidende Rolle beim Auslösen der Reaktion spielen (siehe Schema 46).<sup>[135]</sup> Darüber hinaus wurde gezeigt, dass die BHAS-Reaktion auch durch anderer lichtabhängige Aktivierungsmethoden gestartet werden kann, wie zum Beispiel via PET auf  $\text{R-X}$  in Gegenwart eines Iridium-Sensibilisators oder als Folge der Belichtung eines in situ gebildeten Komplexes zwischen  $\text{KO}'\text{Bu}$  und Phenanthrolin.<sup>[136,137]</sup> Gewöhnlich werden nicht-nukleophile Basen eingesetzt, um die konkurrierende  $S_{\text{RN}1}$ -Reaktion zu unterdrücken. Lichtvermittelte Substitutionsreaktionen, die nach dem  $S_{\text{RN}1}$ -Mechanismus verlaufen, wurden weitreichend untersucht und sind Gegenstand von Buchkapiteln und neueren Aufsätzen, weshalb wir hier nicht weiter auf sie eingehen.<sup>[4,134,138–142]</sup>

### 3.8. Direkte Photodecarboxylierung von Carboxylaten

Über einige organische Carboxylate weiß man, dass sie bei Belichtung zur Photodecarboxylierung (PDC) neigen, wodurch  $\text{CO}_2$  und entweder ein Carbanion-Intermediat (heterolytische Spaltung) oder ein Alkyl-Radikal in Verbindung mit einem solvatisierten Elektron (homolytische Spaltung) entsteht. Meiggs et al.<sup>[143]</sup> untersuchten die Photodecarboxylierung von Natriumphenylacetat mittels Laser-Flash-Photolyse und konnten die Bildung eines Benzyl-Radikals mittels transienter Absorptionsspektroskopie nachweisen. Bei diesem Prozess konnte neben der Bildung von Polysäuren und 1,2-Diphenylethan auch Toluol nachgewiesen werden, was auf einen konkurrierenden heterolytischen Spaltmecha-

nismus hindeutet. Reaktionswege, die über energetisch ungünstige carbanionische oder radikalische Stufen verlaufen, sind in Verbindungen mit stabilisierenden Substituenten begünstigt. Daher wird PDC vor allem bei Belichtung von dissozierten Arylessigsäuren **81.1** beobachtet, da das entstehende Zwischenprodukt von der benzylichen Stabilisierung profitiert (Schema 47). Die lichtvermittelte Zersetzung von Carbonsäuren und deren Carboxylaten wurde detailliert in verschiedenen Aufsätzen und Buchkapiteln diskutiert und geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.<sup>[144–146]</sup>

Photobasen stellen wichtige Verbindungen zum Starten von Photopolymerisationsprozessen dar. Die Carbonsäuren von Xanthon und Thioxanthon (siehe Schema 47, **81.7–8**) bilden bei Belichtung und anschließender Decarboxylierung Carbanionen, die eine Amin-freie und effiziente Alternative zu gängigen Initiierungsmethoden für die Thiol-Epoxy-Polymerisierung darstellen und deshalb zunehmend Interesse erlangen.<sup>[147,148]</sup>



**Schema 47.** Allgemeine Reaktionsgleichung der Photodecarboxylierung von dissozierten Arylessigsäuren und bekannte Beispiele.

### 3.9. Sulfit-Anionen in Photoreaktionen

Eine interessante Methode zur Erzeugung von solvatisierten Elektronen stellt die Belichtung von billigen und kommerziell erhältlichen Sulfit-Anionen dar (Schema 48). In kürzlich erschienenen Veröffentlichungen konnte das Konzept erfolgreich für die Photozersetzung von halogenierten Schadstoffen wie Monochloressigsäure<sup>[149]</sup> **83** oder Perfluor-octansulfonat<sup>[150]</sup> angewendet werden. Allerdings ist für die Anregung von Sulfit-Anionen schädliches, hoch-energetisches UV-Licht (254 nm) nötig. Zudem leidet die Effizienz der Reaktion in komplexen Lösungen aufgrund von Licht-

streuung oder konkurrierender Absorption durch andere Bestandteile oder dem Lösungsmittel.

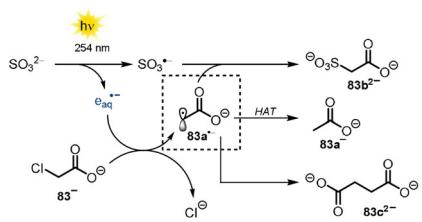
### 4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Kombination aus organischen Anionen – entweder als Reagenz oder als Katalysator – und Licht eignet sich perfekt, um ansonsten schwierige Umsetzungen zu ermöglichen. Verglichen mit der zugehörigen neutralen Verbindung ist das Absorptionsspektrum des Anions gewöhnlich bathochrom verschoben, und häufig tritt Fluoreszenz nur in geladenen Spezies auf. Dadurch werden photochemische Umsetzungen mit energiearmem, oftmals sichtbarem Licht möglich, und anhand von Experimenten zur Fluoreszenzlösung lassen sich Wechselwirkungen zwischen Substrat und angeregtem Chromophor untersuchen. Die wegweisende Arbeit von Soumillion und Mitarbeitern auf diesem Gebiet und deren ausgezeichneter Aufsatz<sup>[4]</sup> zeigten bereits frühzeitig das Potential stark reduzierender organischer Anionen in der Dechlorierung von Arenen sowie der Desulfonylierung von Sulfonamiden mittels 2-Naphtholat auf. Die sauerstoffzentrierten Radikale des angeregten anionischen Decawolfaramats ermöglichen den Bruch starker C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen von nicht-funktionalisierten Alkanen, wodurch neue Kohlenstoffbindungen erzeugt werden können. Die Kombination von HAT und Übergangsmetall-Katalyse weckte zuletzt breites Interesse und ermöglichte asymmetrische Umsetzungen. Neben dem Einsatz als Katalysatoren nutzt man stark reduzierende, angeregte Anionen auch zur Aktivierung von Reaktionspartnern via PET, wodurch radikalische reaktive Intermediate erhalten werden. Beispiele dafür sind die Arylierung von Azaallylanionen oder die Heck-artige Arylierung von Vinylphenolen. Zudem erlauben photoangeregte organische Anionen Ringschlussreaktionen zum Pyrazol oder ermöglichen Ringerweiterungen. Organische Anionen agieren darüber hinaus als wirkungsvolle, elektronenreiche Donoren bei der Ausbildung von lichtabsorbierenden EDA-Komplexen.

Abschließend lässt sich festhalten, dass photoangeregte Anionen ein enormes Potential für Anwendungen in der organischen Synthesechemie besitzen. Wir beobachten ein zunehmendes Forschungsinteresse bezüglich der Nutzung photoangeregter Anionen als Photokatalysatoren oder Photo-Reagenzien und hoffen, dass dieser Aufsatz zu weiteren Beiträgen auf diesem noch wenig erforschten, aber aufstrebenden Gebiet mit interessanten Anwendungen in der organischen Synthese anregt.

### Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, KO 1537/18-1) unterstützt und vom European Research Council (ERC) im Rahmen des Forschungs- und Innovationsprogramms Horizon 2020 der Europäischen Union (Finanzierungsvereinbarung Nr. 741623) finanziert. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.



**Schema 48.** Dechlorierung von Monochloressigsäure mit solvatisierten Elektronen durch UV-Anregung von Sulfit-Anionen.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

- [1] M. A. Fox, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 253–273.
- [2] L. M. Tolbert, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 268–273.
- [3] E. Krogh, P. Wan, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *156*, 93–116.
- [4] J.-P. Soumillion, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *168*, 93–141.
- [5] T. O. Baldwin, *Structure* **1996**, *4*, 223–228.
- [6] K. J. Hellingwerf, J. Hendriks, T. Gensch, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1082–1094.
- [7] S. Faraji, A. Dreuw, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*, 275–292.
- [8] W. Lee, G. Kodali, R. J. Stanley, S. Matsika, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11371–11381.
- [9] A. H. Zimmerman, R. Gygax, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5595–5597.
- [10] J. P. Soumillion, P. Vandereeken, M. Van Der Auweraer, F. C. De Schryver, A. Schanck, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2217–2225.
- [11] N. Tamaoki, Y. Takahashi, T. Yamaoka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1749–1750.
- [12] J. Smid, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 112–127; *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 127–144.
- [13] M. J. Kaufman, S. Gronert, D. A. Bors, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 602–603.
- [14] Y. Marcus, G. Hefter, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4585–4621.
- [15] H. D. Roth, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *156*, 1–19.
- [16] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259–271.
- [17] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166.
- [18] B. Legros, P. Vandereeken, J. P. Soumillion, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4752–4761.
- [19] E. Vander Donckt, J. Nasielski, P. Thiry, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1249–1250.
- [20] C. Kerzig, M. Goez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13829–13836.
- [21] M. Brautzsch, C. Kerzig, M. Goez, *Green Chem.* **2016**, *18*, 4761–4771.
- [22] M. Schmalzbauer, I. Ghosh, B. König, *Faraday Discuss.* **2019**, *215*, 364–378.
- [23] X. F. Zhang, I. Zhang, L. Liu, *Photochem. Photobiol.* **2010**, *86*, 492–498.
- [24] K. Hashimoto, T. Kawai, T. Sakata, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 709–712.
- [25] E. F. Zwicker, L. I. Grossweiner, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 549–555.
- [26] L. I. Grossweiner, E. F. Zwicker, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1411–1417.
- [27] K. Kimura, T. Miwa, M. Imamura, *Chem. Commun.* **1968**, 1619–1621.
- [28] A. Aguirre-Soto, K. Kaastrup, S. Kim, K. Ugo-Beke, H. D. Sikes, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6394–6400.
- [29] C. Munkholm, D. R. Parkinson, D. R. Walt, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2608–2612.
- [30] A. Joshi-Pangu, F. Lévesque, H. G. Roth, S. F. Oliver, L. C. Campeau, D. Nicewicz, D. A. DiRocco, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7244–7249.
- [31] E. Speckmeier, T. G. Fischer, K. Zeitler, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15353–15365.
- [32] F. Speck, D. Rombach, H. A. Wagenknecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 52–59.
- [33] L. Dell'Amico, A. Vega-Penaloza, J. Mateos, X. Companyo, M. Escudero-Casao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, <https://doi.org/10.1002/anie.202006416>; *Angew. Chem.* **2020**, <https://doi.org/10.1002/ange.202006416>.
- [34] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- [35] C. Streb, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1651–1659.
- [36] I. Ghosh, J. Khamrai, A. Savateev, N. Shlapakov, M. Antonietti, B. König, *Science* **2019**, *365*, 360–366.
- [37] Y. Y. Loh, K. Nagao, A. J. Hoover, D. Hesk, N. R. Rivera, S. L. Colletti, I. W. Davies, D. W. C. MacMillan, *Science* **2017**, *358*, 1182–1187.
- [38] I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi, B. König, *Science* **2014**, *346*, 725–728.
- [39] I. Ghosh, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7676–7679; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7806–7810.
- [40] J. I. Bardagi, I. Ghosh, M. Schmalzbauer, T. Ghosh, B. König, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 34–40.
- [41] M. Neumeier, D. Sampedro, M. Májek, V. A. de la Peña O'Shea, A. Jacobi von Wangelin, R. Pérez-Ruiz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 105–108.
- [42] M. Majek, A. Jacobi Von Wangelin, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2316–2327.
- [43] I. Ghosh, L. Marzo, A. Das, R. Shaikh, B. König, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1566–1577.
- [44] I. Ghosh, *Phys. Sci. Rev.* **2019**, *4*, 20170185, <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0185>.
- [45] C. S. Wang, P. H. Dixneuf, J. F. Soulé, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 7532–7585.
- [46] J. P. Cole, D.-F. Chen, M. Kudisch, R. M. Pearson, C.-H. Lim, G. M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13573–13581.
- [47] J. A. Christensen, B. T. Phelan, S. Chaudhuri, A. Acharya, V. S. Batista, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5290–5299.
- [48] D. Weir, J. C. Scaiano, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 156–159.
- [49] A. Samanta, K. Bhattacharyya, P. K. Das, P. V. Kamat, D. Weir, G. L. Hug, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3651–3656.
- [50] J. C. Scaiano, M. Tanner, D. Weir, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4396–4403.
- [51] L. J. Johnston, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 251–266.
- [52] B. R. Arnold, J. C. Scaiano, W. G. McGimpsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9978–9982.
- [53] I. A. MacKenzie, L. Wang, N. P. R. Onuska, O. F. Williams, K. Begam, A. M. Moran, B. D. Dunietz, D. A. Nicewicz, *Nature* **2020**, *580*, 76–80.
- [54] D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, A. S. Lukas, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6545–6551.
- [55] J. Haimerl, I. Ghosh, B. König, J. Vogelsang, J. M. Lupton, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 681–687.
- [56] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, T. Suenobu, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1455–1464.
- [57] T. Hering, T. Slanina, A. Hancock, U. Wille, B. König, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6568–6571.
- [58] B. Zilate, C. Fischer, C. Sparr, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 1767–1775.
- [59] K. A. Margrey, D. A. Nicewicz, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1997–2006.
- [60] Q. Xu, B. Zheng, X. Zhou, L. Pan, Q. Liu, Y. Li, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1692–1697.
- [61] P. D. Morse, T. M. Nguyen, C. L. Cruz, D. A. Nicewicz, *Tetrahedron* **2018**, *74*, 3266–3272.
- [62] E. Alfonzo, F. S. Alfonso, A. B. Beeler, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2989–2992.
- [63] K. Wang, L. G. Meng, L. Wang, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1958–1961.
- [64] K. Tu, T. Xu, L. Zhang, Z. Cheng, X. Zhu, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 24040–24045.
- [65] T. Krappitz, K. Jovic, F. Feist, H. Frisch, V. P. Rigolios, J. P. Blinco, A. J. Boydston, C. Barner-Kowollik, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16605–16609.

- [66] J. Li, Z. Liu, S. Wu, Y. Chen, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2077–2080.
- [67] P. D. Morse, D. A. Nicewicz, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 270–274.
- [68] H. T. Qin, S. W. Wu, J. L. Liu, F. Liu, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1696–1699.
- [69] M. Majek, F. Filace, A. J. Von Wangelin, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 981–989.
- [70] D. P. Haria, B. König, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6688–6699.
- [71] V. Srivastava, P. P. Singh, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 31377–31392.
- [72] K. Liang, Q. Liu, L. Shen, X. Li, D. Wei, L. Zheng, C. Xia, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 6996–7002.
- [73] J. P. Soumillion, P. Vandereeken, F. C. De Schryver, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 697–700.
- [74] M. Ayadim, J. P. Soumillion, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 381–384.
- [75] A. H. Dwivedi, U. Pande, *J. Photochem. Photobiol. A* **2003**, *154*, 303–309.
- [76] J. F. Art, J. P. Kestemont, J. P. Soumillion, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1425–1428.
- [77] E. Hasegawa, N. Izumiya, T. Miura, T. Ikoma, H. Iwamoto, S. Y. Takizawa, S. Murata, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3921–3927.
- [78] E. Hasegawa, Y. Nagakura, N. Izumiya, K. Matsumoto, T. Tanaka, T. Miura, T. Ikoma, H. Iwamoto, K. Wakamatsu, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 10813–10825.
- [79] E. Hasegawa, T. Tanaka, N. Izumiya, T. Kiuchi, Y. Ooe, H. Iwamoto, S. Y. Takizawa, S. Murata, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 4344–4353.
- [80] J. H. Baxendale, *Radiat. Res. Suppl.* **1964**, *4*, 114–138.
- [81] E. J. Hart, *Surv. Prog. Chem.* **1969**, *5*, 129–184.
- [82] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 513–886.
- [83] D. Zhu, L. Zhang, R. E. Ruther, R. J. Hamers, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 836–841.
- [84] L. Zhang, D. Zhu, G. M. Nathanson, R. J. Hamers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9746–9750; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9904–9908.
- [85] I. Ghosh, R. S. Shaikh, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8544–8549; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8664–8669.
- [86] M. Schmalzbauer, T. D. Svejstrup, F. Fricke, P. Brandt, M. J. Johansson, G. Bergonzini, B. König, *Chem* **2020**, *6*, 2658–2672.
- [87] S. Mahboobi, S. Dove, A. Sellmer, M. Winkler, E. Eichhorn, H. Pongratz, T. Ciossek, T. Baer, T. Maier, T. Beckers, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 2265–2279.
- [88] H. Liu, H. Tang, D. Yang, Q. Ji, *Chin. J. Pharm.* **2011**, *42*, 641–644.
- [89] M. Raghu, J. Grover, S. S. V. Ramasastri, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18316–18321.
- [90] E. Lamy, L. Nadjo, J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *78*, 403–407.
- [91] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, D. Berner, S. Rivier, L. Zuppiroli, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8790–8797.
- [92] A. Ionescu, E. I. Szerb, Y. J. Yadav, A. M. Talarico, M. Ghedini, N. Godbert, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 784–789.
- [93] S. Y. Takizawa, R. Kano, N. Ikuta, S. Murata, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 11041–11046.
- [94] C. Kerzig, X. Guo, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2122–2127.
- [95] H. Yin, Y. Jin, J. E. Hertzog, K. C. Mullane, P. J. Carroll, B. C. Manor, J. M. Anna, E. J. Schelter, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16266–16273.
- [96] Potential ist gegenüber dem  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ -Redoxpaar angegeben und wurde durch Addition von +380 mV in ein Potential gegenüber der SCE umgewandelt (siehe Lit. [97]).
- [97] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97–102.
- [98] L. L. Costanzo, S. Pistarà, G. Condorelli, *J. Photochem.* **1983**, *21*, 45–51.
- [99] Y. Qiao, Q. Yang, E. J. Schelter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10999–11003; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11165–11169.
- [100] V. De Waele, O. Poizat, M. Fagnoni, A. Bagno, D. Ravelli, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7174–7182.
- [101] D. Ravelli, M. Fagnoni, T. Fukuyama, T. Nishikawa, I. Ryu, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 701–713.
- [102] K. Suzuki, N. Mizuno, K. Yamaguchi, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10809–10825.
- [103] C. Tanielian, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 1165–1181.
- [104] N. Li, J. Liu, B. Dong, Y. Lan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 20779–20793; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 20963–20977.
- [105] D. Ravelli, M. Fagnoni, T. Fukuyama, T. Nishikawa, I. Ryu, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 701–713.
- [106] I. B. Perry, T. F. Brewer, P. J. Sarver, D. M. Schultz, D. A. DiRocco, D. W. C. MacMillan, *Nature* **2018**, *560*, 70–75.
- [107] P. J. Sarver, V. Bacauanu, D. M. Schultz, D. A. DiRocco, Y. Hong Lam, E. C. Sherer, D. W. C. MacMillan, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 459–467.
- [108] H. Cao, Y. Kuang, X. Shi, K. L. Wong, B. B. Tan, J. M. C. Kwan, X. Liu, J. Wu, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1–8.
- [109] P. Fan, Y. Lan, C. Zhang, C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2180–2186.
- [110] Z. Y. Dai, Z. S. Nong, P. S. Wang, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 4786–4790.
- [111] P. Fan, C. Zhang, L. Zhang, C. Wang, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 3875–3878.
- [112] L. Wang, T. Wang, G. J. Cheng, X. Li, J. J. Wei, B. Guo, C. Zheng, G. Chen, C. Ran, C. Zheng, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 7543–7551.
- [113] Y. Kuang, H. Cao, H. Tang, J. Chew, W. Chen, X. Shi, J. Wu, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8912–8918.
- [114] K. Liang, T. Li, N. Li, Y. Zhang, L. Shen, Z. Ma, C. Xia, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2130–2135.
- [115] G. Filippini, M. Nappi, P. Melchiorre, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 4535–4542.
- [116] Q. Wang, M. Poznik, M. Li, P. J. Walsh, J. J. Chruma, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 2854–2868.
- [117] M. Li, S. Berritt, L. Matuszewski, G. Deng, A. Pascual-Escudero, G. B. Panetti, M. Poznik, X. Yang, J. J. Chruma, P. J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16327–16333.
- [118] T. Zhang, Y. Meng, J. Lu, Y. Yang, G.-Q. Li, C. Zhu, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 3063–3068.
- [119] R. S. Suarez, R. G. Segura, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1071–1074.
- [120] C. Sánchez-Sánchez, E. Pérez-Inestrosa, R. García-Segura, R. Suau, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 7267–7274.
- [121] Y. R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, Boca Raton, **2007**, S. 71.
- [122] K. Maruyama, Y. Kubo, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1426–1435.
- [123] R. Suau, C. Sánchez-Sánchez, R. García-Segura, E. Pérez-Inestrosa, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1903–1911.
- [124] F. N. Figueroa, A. A. Heredia, A. B. Peñéñory, D. Sampedro, J. E. Argüello, G. Oksdath-Mansilla, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 3871–3880.
- [125] A. K. Ganguly, S. S. Alluri, D. Caroccia, D. Biswas, C. H. Wang, E. Kang, Y. Zhang, A. T. McPhail, S. S. Carroll, C. Burlein, et al., *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 7176–7183.
- [126] D. K. Rayabarapu, A. Zhou, K. O. Jeon, T. Samarakoon, A. Rolfe, H. Siddiqui, P. R. Hanson, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3180–3188.
- [127] C. G. S. Lima, T. D. M. Lima, M. Duarte, I. D. Jurberg, M. W. Paixão, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1389–1407.
- [128] G. E. M. Crisenza, D. Mazzarella, P. Melchiorre, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5461–5476.
- [129] M. Nappi, G. Bergonzini, P. Melchiorre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4921–4925; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5021–5025.

- [130] B. Liu, C. H. Lim, G. M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13616–13619.
- [131] E. Zhu, X. X. Liu, A. J. Wang, T. Mao, L. Zhao, X. Zhang, C. Y. He, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 12259–12262.
- [132] N. Kornblum, R. E. Michel, R. C. Kerber, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5662–5663.
- [133] G. A. Russell, W. C. Danen, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5663–5665.
- [134] R. A. Rossi, A. B. Pierini, A. B. Peñéñory, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 71–167.
- [135] M. E. Budén, J. I. Bardagí, M. Puiatti, R. A. Rossi, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 8325–8333.
- [136] Y. Cheng, X. Gu, P. Li, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2664–2667.
- [137] Z. Xu, L. Gao, L. Wang, M. Gong, W. Wang, R. Yuan, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 45–50.
- [138] R. A. Rossi, J. F. Guastavino, M. E. Budén, in *Arene Chemistry: Reactions Mechanisms and Methods for Aromatic Compounds* (Hrsg.: J. Mortier), Wiley, Hoboken, **2015**, S. 243–268.
- [139] J. I. Bardagí, M. E. Budén, R. A. Rossi, *Targets Heterocycl. Syst.* **2016**, *20*, 247–282.
- [140] M. E. Budén, S. E. Martín, R. A. Rossi, in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* (Hrsg.: A. Griesbeck, M. Oelgemöller, F. Ghetti), CRC Press, Boca Raton, **2012**, S. 347–368.
- [141] A. B. Peñéñory, J. E. Argüello, in *Handb. Synth. Photochem.* (Hrsg.: A. Albini, M. Fagnoni), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 319–351.
- [142] A. Studer, D. P. Curran, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 765–773.
- [143] T. O. Meiggs, L. I. Grossweiner, S. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7981–7986.
- [144] D. Budac, P. Wan, *J. Photochem. Photobiol. A* **1992**, *67*, 135–166.
- [145] F. Boscá, M. L. Marín, M. A. Miranda, in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology Second Ed.* (Hrsg.: W. Horspool, F. Lenci), CRC Press, Boca Raton, **2003**, S. 641–10.
- [146] M. Lukeman, in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology Third Ed.* (Hrsg.: A. Griesbeck, M. Oelgemöller, F. Ghetti), CRC Press, Boca Raton, **2012**, S. 715–726.
- [147] J. A. Blake, E. Gagnon, M. Lukeman, J. C. Scaiano, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1057–1060.
- [148] X. Dong, P. Hu, G. Zhu, Z. Li, R. Liu, X. Liu, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 53342–53348.
- [149] X. Li, J. Ma, G. Liu, J. Fang, S. Yue, Y. Guan, L. Chen, X. Liu, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 7342–7349.
- [150] Y. Gu, W. Dong, C. Luo, T. Liu, *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 10554–10561.

Manuskript erhalten: 6. Juli 2020

Veränderte Fassung erhalten: 17. September 2020

Akzeptierte Fassung online: 1. Oktober 2020

Endgültige Fassung online: 29. Dezember 2020