

Photoelektrochemie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202107811Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202107811Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202107811

Synthetische molekulare Photoelektrochemie: neue synthetische Anwendungen, mechanistische Einblicke und Möglichkeiten zur Skalierung

Shangze Wu, Jaspreet Kaur, Tobias A. Karl, Xianhai Tian und Joshua P. Barham*

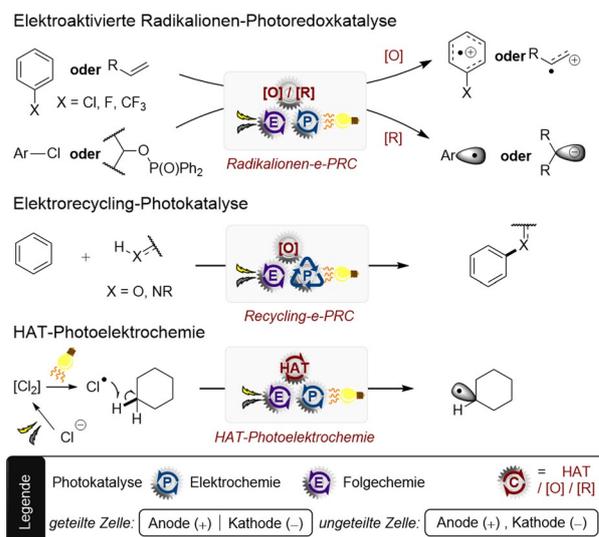


Die synthetische Photoelektrochemie (PEC) bietet neue Möglichkeiten für die Erzeugung und Handhabung reaktiver Zwischenstufen. Selektive Einelektronentransferreaktionen (SET) auf wesentlich umweltfreundlichere Weise und die Erweiterung des Redoxfensters erwecken Aufmerksamkeit. Dieser Aufsatz befasst sich mit den diesbezüglich neusten Beiträgen. Besprochen werden die Kombination von PEC mit anderen Reaktivitäten (Wasserstoffatomtransfer, radical-polar crossover, Energietransfer-Sensibilisierung), die Skalierbarkeit bis zum Multigramm-Maßstab, neuartige Selektivitäten bei SET-Superoxidationen/Reduktionen und die Bedeutung der Vorkomplexierung, um die Katalyse angeregter Radikale zeitlich zu ermöglichen.

Einleitung

Der Bereich des Einelektronentransfers (SET) in der organischen Synthese und bei der Funktionalisierung komplexer Verbindungen hat sich in den letzten zwei Jahrzehnten erheblich weiterentwickelt. Besonders die Photoredoxkatalyse (PRC) und die synthetische organische Elektrochemie (SOE) haben sich durch 1) milde Reaktionsbedingungen und 2) Licht bzw. Elektrizität als nachhaltige Energiequellen von Reaktionen als sehr attraktiv bewiesen.^[1,2] Trotz dieser hervorragenden Eigenschaften besitzen beide Methoden ihre Limitationen. So sind PRC-Reaktionen durch das Redoxfenster der Photokatalysatoren begrenzt, das wiederum größtenteils durch die Energie der sichtbaren Photonen (ca. 1,8–3,1 eV) definiert ist.^[3] Dies durch UV-Photonen zu umgehen, bringt eine geringere Energie- und Kosteneffizienz sowie sicherheitstechnische Bedenken und geringere Selektivitäten mit sich. Möglichkeiten zur Überwindung der „Redox-Energiegrenze“^[4] bietet die Akkumulation der Energie aus mehreren Photonen sichtbaren Lichts. Diese Multi-Photonen-Verfahren benötigen jedoch teils große Überschüsse an Oxidations- oder Reduktionsmitteln, um die aktive Form des Katalysators zu erzeugen oder zu regenerieren. Bei SOE-Reaktionen bestimmen die Redoxpotentiale der Reaktionskomponenten deren Reaktivität. Der Einfluss des Elektrodenmaterials ist kaum hervorzusagen, weshalb Überoxidationen und Überreduktionen zu Problemen führen.

Technische Innovationen wie geringere Elektrodenabstände,^[5] alternierende Potentiale,^[6] kontinuierliche Flussverteiler^[7] oder Oberflächenmodifikationen der Elektroden^[8] haben sich hierbei als vielversprechende Hebel zur Steigerung der Selektivität erwiesen. Durch die Verschmelzung von PRC und SOE lassen sich die Grenzen beider Felder aufweichen, wodurch sich die „synthetische Photoelektrochemie“ zur Speerspitze neuer SET-Chemie entwickelt hat.^[9] Mehrere Übersichtsartikel haben sich daher bereits den wesentlichen Errungenschaften^[10] dieses Feldes angenommen.^[11] Um mit der rasanten Entwicklung des Felds Schritt zu halten, wird hier auf die Neuerungen in Bezug auf die synthetischen Möglichkeiten, die Reaktivitätskonzepte und das mechanistische Verständnis eingegangen. Neuartige Selektivitäten in der Super-Redox-Chemie von (Open-Shell-)Photokatalysatoren mit elektrogenierten Radikationen (Schema 1) ermöglichen Reaktivitäten, die für PRC- und SOE-Chemie unerreichbar sind. Erste Beweise für eine Katalysator-Substrat-Vorkomplexierung ermöglichen zeitlich



Schema 1. Fokus dieses Aufsatzes.

verbotene Reaktivität aus dem angeregten Zustand, und das in PRC und SOE etablierte Konzept des HAT^[12,13] fand jüngst ebenfalls seinen Weg in die Photoelektrokatalyse. Neue Methoden des Elektrorecyclings von Photokatalysatoren (closed shell) in stationären und kontinuierlichen Anlagen ermöglichen zukünftig, die Menge an Produkt auf ganz neue Ebenen zu heben (Multigramm \rightarrow Multigramm h^{-1}).

In den folgenden Abschnitten kategorisieren wir die neuen Beispiele wie folgt: 1) Superoxidationen/-reduktionen; 2) photokatalytisches Elektrorecycling; 3) photoelektrochemische HAT-Reaktionen. Die Grenzflächen-Photoelektrochemie^[9] wird nicht behandelt.^[14] Nomenklatur und Abkürzungen entsprechen der Definition in unserer einführenden Übersicht.^[9]

[*] Dr. S. Wu, J. Kaur, T. A. Karl, Dr. X. Tian, Dr. J. P. Barham
Universität Regensburg
Fakultät für Chemie und Pharmazie
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: Joshua-Philip.Barham@chemie.uni-regensburg.de

Identifikationsnummern (ORCID) der Autoren sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.202107811> zu finden.

© 2021 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. Elektrochemisch vermittelte Photoredoxkatalyse für selektive Superoxidationen oder Superreduktionen

Der Begriff „elektrochemisch vermittelte Photoredox-Katalyse“ (e-PRC) wurde als Sammelbegriff der PEC geprägt, die eine enge Beziehung zwischen elektro- und photochemischen Schritten innerhalb desselben katalytischen Zyklus sowie der nachfolgenden Schritte beinhaltet.^[9] Es wird dabei wiederum grob zwischen „Radikationen-e-PRC“ und „Recycling-e-PRC“ (Abschnitt 2) unterschieden. Mechanistisch identisch, unterscheiden sich die Konzepte insofern, als bei der Radikationen-e-PRC Letztere durch Photoanregung in Superoxidations- oder -reduktionsmittel umgewandelt werden. Nachdem die oftmals farbigen photoangeregten Radikation-Katalysatoren höhere Redoxpotentiale (ca. 0,5–1,5 eV) als konventionelle, neutrale (Closed-Shell-)Photokatalysatoren besitzen, sind nun Redoxpotentiale jenseits der Grenzen von SOE und PRC (–3,0 V bis +3,0 V) greifbar. Bedeutende Beiträge durch Moutet und Reverdy^[15] demonstrierten dieses Konzept erstmals anhand der Oxidation von Diphenylethen und Benzylalkohol durch ein elektrogene-

riertes, photoangeregtes Phenothiazin (PTZ)-Radikalkation, was bereits in einer früheren Arbeit ausführlich besprochen wurde.^[9] Die reduktive Dechlorierung von Chlorbenzol durch elektrogene, angeregte Pyren-Radikalanionen^[16] von Lund und Carlsson inspirierte wiederum Folgearbeiten wie die Reduktion des Chlorbiphenyls mittels des 9,10-Diphenylanthrazen-Radikalanions durch Rusling.^[17] Diese Berichte legten die Grundsteine der e-PRC, ließen jedoch eine synthetische Anwendung vermissen. Nach mehreren Jahrzehnten im Dornröschenschlaf führten 1) ein zunehmendes Interesse an PRC und SOE,^[9] 2) die Erkenntnis, dass chemisch erzeugte, photoangeregte Radikationen als potente Redoxmittel in der Synthese eingesetzt werden können^[4a–d] und 3) bahnbrechende Bemühungen von Synthesegruppen^[18] auf dem Gebiet der e-PRC^[9] zu einer Goldrauschstimmung im Feld. Zusammenstellungen der Photokatalysatorstrukturen und ihrer photophysikalischen und elektrischen Eigenschaften boten indes eine Plattform für die rasche Ausbreitung der e-PRC. Abbildung 1 zeigt die Strukturen historischer und aktueller Radikation-Photokatalysatoren, während Tabelle 1 ihre spektroskopischen und elektrischen Eigenschaften sowie die bekannten synthetischen Anwendungen zusammenfasst.



Shangze Wu wurde in Fushun (Volksrepublik China) geboren. Er erhielt seinen Ph.D. 2017 als Doktorand von Prof. Shengming Ma an der Zhejiang University (China), wobei er sich mit Allenen und C-H-Bindungsaktivierungen befasste. 2017–2020 arbeitete er als Postdoc an der Untersuchung von Titan-vermittelter Epoxidchemie unter Prof. Andreas Gansäuer an der Universität Bonn (Deutschland). Im Jahr 2020 trat er der Gruppe von Dr. Joshua P. Barham als Postdoc im Feld der synthetischen Photoelektrochemie bei.



Xianhai Tian wurde in Xinyang (Volksrepublik China) geboren. Er promovierte 2019 unter Prof. A. Stephen K. Hashmi an der Universität Heidelberg (Deutschland), wo er sich im Rahmen seiner Doktorarbeit mit der Goldcarben- und Nitrenchemie beschäftigte. Im Jahr 2020 schloss er sich der Gruppe von Dr. Joshua P. Barham an und forscht als Postdoc im Bereich der synthetischen Photoelektrochemie.



Jaspreet Kaur (geboren in Indien) erhielt 2017 ihren B.Sc. an der University of Brighton (Großbritannien) und ihren M.Sc. 2020 unter Dr. Joshua P. Barham als Teil des SynCat-Programms an der Universität Regensburg (Deutschland). Als Doktorandin arbeitet sie seitdem dort an Photokatalyse und Photoelektrochemie in der organischen Synthese.



Joshua P. Barham wurde in Watford (Großbritannien) geboren. Er promovierte 2017 in der Industrie unter Prof. John A. Murphy und Dr. Matthew P. John an der University of Strathclyde und GSK (Großbritannien). Sein Postdoc bei Prof. Yasuo Norikane und Prof. Yoshitaka Hamashima am AIST und der Universität Shizuoka (Japan) spezialisierte sich auf Durchflusschemie und Photoredoxkatalyse. Seit 2019 forscht seine Gruppe an der Universität Regensburg im Bereich der Photo-, Elektro-, Photoelektro- und kontinuierlichen organischen Flusssynthese, finanziert durch einen Sofja Kovalskaja-Preis.



Tobias A. Karl wurde in Neumarkt (Opf., Deutschland) geboren. Er erwarb 2016 seinen B.Sc. an der Technischen Hochschule Nürnberg und 2018 seinen M.Sc. an der Universität Regensburg unter Prof. Burkhard König. Als Doktorand an der Universität Regensburg, gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU), beschäftigt er sich mit Photo-, Elektro- und Photoelektrochemie in der organischen Synthese.

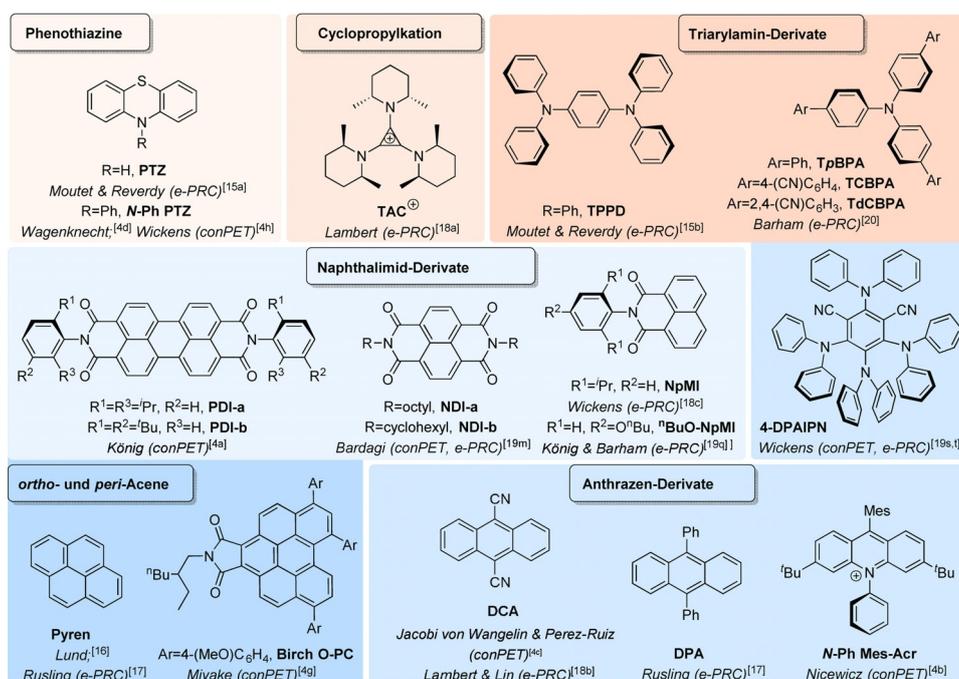


Abbildung 1. Vorläufer von Radikationen-/Radikalkatalysatoren: Vorläufer von oxidativen (oranger Hintergrund) und reduktiven Photokatalysatoren (blauer Hintergrund). Die Schattierung entspricht der Strukturklasse und ist ein Hinweis auf die Oxidations-/Reduktionskraft der Radikationen der Klasse (Tabelle 1).

Abbildung 2 fasst die Redox-Parameter von Radikationen-Photokatalysator-Vorläufern gegenüber herkömmlichen Photokatalysatoren und Beispielsubstraten zusammen.

Auch wenn der Schwerpunkt dieses Abschnitts auf e-PRC liegt, so sollte diese Zusammenstellung auch bei der Planung von Reaktionen der conPET-Photokatalyse helfen.

Gegenüberstellung von conPET und e-PRC: Die Methoden der conPET und e-PRC sind hinsichtlich des angeregten Zustands des aktiven Katalysators und des Umfangs der SET-Reaktionen sehr ähnlich, doch ihre Folgeprozesse unterscheiden sich grundlegend voneinander. Eine Gegenüberstellung (Abbildung 3) zeigt, dass es in beiden Fällen durch SET ausgehend vom angeregten Radikation zur Spaltung der C-X-Bindung und zur Bildung einer radikalischen Zwischenstufe kommt. Bei conPET-Systemen kann diese radikalische Zwischenstufe, in der Regel ein Aryl-C(sp²)-Radikal, 1) einen HAT (mit dem Lösungsmittel oder Nebenprodukten aus Reduktionsmitteln), 2) eine Addition an ein Fängerreagenz (Y-L.G.) und 3) eine Addition an einen elektronenreichen Aromaten in einer C-C-Kopplungsreaktion eingehen. Im Fall von (3) reagiert das nachfolgende Radikal entweder mit einem HAT-Reagenz („Z“ → Olefinierung) oder wird oxidiert (durch „Q“⁺) und deprotoniert, wobei in beiden Fällen ein ungesättigtes Produkt entsteht. Das HAT-Reagenz („Z“) oder das Oxidationsmittel („Q“⁺) ist das Nebenprodukt des Elektronendonors, der zur Bildung des Radikalanions des Photokatalysators erforderlich war, zum Beispiel das α -Aminoradikal oder das N-Radikalkation eines Trialkylamins. Bei der e-PRC weichen die Folgeprozesse mangels chemischen Reduktionsmittels und dessen Nebenprodukte ab. Das Radikal kann zwar dieselben Radikalfängerreaktionen wie bei conPET durchlaufen, aber anstelle

eines HAT mit dem Lösungsmittel erfolgt seine Elektrodreduktion zum Carbanion durch RPC. Die hieraus resultierende Carbanion-Zwischenstufe kann dann wiederum 1) protoniert werden, 2) eine Abgangsgruppe abspalten oder 3) elektrophile Abfängerreaktionen eingehen. Das radikalische Zwischenprodukt der C-C-Kopplung kann wiederum weiter reduziert und anschließend protoniert werden, oder aber (je nach angelegtem Potential) abgefangen werden. Damit bietet die e-PRC wiederum den einzigartigen Vorteil, den Mechanismus über das angelegte Potential zu manipulieren. Obwohl Radikationen-Photokatalysatoren sowohl in e-PRC als auch in conPET^[2e, 4i-k, 11b] vorkommen, wird in diesem Aufsatz nicht weiter auf letztere Methodik eingegangen.

C(sp²)-N-Bindungsknüpfung: Die oxidative e-PRC beeindruckt bereits jetzt durch die synthetischen Anwendungen bei der Bildung von C(sp²)-N-Bindungen. Die Buchwald-Hartwig-Kopplung ist eine wichtige, weitverbreitete Reaktion zur Bildung von C(sp²)-N-Bindungen, setzt jedoch eine Vorfunktionalisierung des C(sp²)-haltigen Arens (Arylhalogenid oder Pseudohalogenid) für die oxidative Addition eines Pd-Katalysators voraus. Eine tatsächliche Alternative hierzu ist die direkte C(sp²)-H-Aktivierung eines Arens mittels SET-Oxidation zum Radikalkation, das von N-Nukleophilen angegriffen (S_NAr) werden kann. Dies wurde erstmals durch Nicewicz unter Verwendung des Fukuzumi-Katalysators, eines Acridiniumsalzes (**Mes-Acr**⁺, mit hohem Oxidationspotential im angeregten Zustand (*E_{1/2} = +1,88 V vs. SCE) belegt. Elektronenreiche Arene wie Anisol gingen direkte C(sp²)-N-Bindungen mit Azolen ein. Die Arbeitsgruppe von Lambert zeigte daraufhin, dass die e-PRC in der Lage ist, deutlich höhere Potentiale als die PRC^[18a] zur Verfügung zu stellen.^[9] Hierbei kam ein Trisaminocyclopropan-Kation

Tabelle 1: Eigenschaften und Anwendungen von Radikalkationen-Photokatalysatoren.

Katalysator-Vorläufer PRC	λ_{max} (abs)	λ_{max} (em)	τ	$E^{\text{0,0}}$ (eV)	$E_{1/2}^{\text{[d]}}$ (V)	$*E_{1/2}^{\text{[d]}}$ (V)	Radikalkation/Radikal-Photokatalysator PRC	λ_{max} (abs)	λ_{max} (em)	τ	$E^{\text{0,0}}$ (eV)	$*E_{1/2}$	Anwendung
PTZ ^[19a]	<320	450	1.5– 7.6 ns (S ₁)	3.20(S ₁) ^[a]	+0.60	(–2.60)	PTZ ^{•+} [19b]	834, 747, 520	–	–	1.48(D ₁) ^[a] 2.38(D ₂) ^[a]	+2.08 +2.98	Super-[O]-SET: Styrole; ^[4d,15a] Alkylbenzole, Benzol ^[6h]
N-Ph PTZ ^[19c]	<380	510, 445	0.8– 2.3 ns (S ₁)	2.79(S ₁) 2.43(T ₁)	+0.68	(–2.10)	N-Ph PTZ ^{•+} [19d]	864, 514	–	<36 ps (D ₁)	1.39(D ₁) ^[d] 2.23(D ₂) ^[d]	+2.10 +2.91	
TAC ^{•+} [18a][e]	<300	–	–	–	+1.26	–	TAC ^{2•+} [18a][d][e]	548, 497, 455	–	–	2.07(D ₁) ^[d] 2.72(D ₂) ^[f]	+3.33 +3.98	Super-[O]-SET ^[18a] Styrole; Alkylbenzole, Benzol, halogenierte und dihalogenierte Arene
TPPD ^[b]	320 ^[19e]	432 ^[19f]	–	3.10(S ₁) ^{[19f][g]}	+0.61 ^[19e]	–	TPPD ^{[19e][b]}	826, 404	–	–	1.50(D ₁) ^[a] 3.07(D ₂) ^[a]	+2.11 +3.68	Super-[O]-SET ^[15b] Benzylalkohol
TpBPA ^{[20][b]}	345	420	1.7 ns	3.10(S ₁) ^[g]	+0.92	(–2.18)	TpBPA ^{•+} [20]	856, 721, 419	–	4.6 ps (D ₁)	1.43(D ₁) ^[a] 3.10(D ₂) ^[f]	+2.35 +4.02	Super-[O]-SET ^[20] Alkylbenzole, halogenierte, di- und trihalogenierte Arene, Trifluortoluol, Acetophenon
TCBPA ^{[20][b]}	374	435	2.2 ns	2.99(S ₁) ^[g]	+1.03	(–1.96)	TCBPA ^{•+} [20]	811, 695, 425	–	8.6 ps (D ₁)	1.52(D ₁) ^[a] 3.16(D ₂) ^[f]	+2.55 +4.19	
TdCBPA ^{[20][b]}	395	–	–	–	+1.34	–	TdCBPA ^{•+} [20][c]	746, 639, 404	–	–	1.66(D ₁) ^[a] 3.10(D ₂) ^[f]	+3.00 +4.41	
Pyrene ^{[19g][b]}	<350	395	450 ns (T ₁)	3.14(S ₁) ^[g] 2.00(T ₁) ^{[19h][j]}	–2.10 ^{[19h][j]}	–	Pyrene ^{•-} [19h][j]	735, 495, 385	–	–	1.69(D ₁) ^[a] 3.22(D ₂) ^[a]	–3.79 –5.32	Super-[R]-SET: e ⁻ -arme bromierte/chlorierte Aromaten C(sp ²)-X-Spaltungen ^[17,19h]
DPA ^{[19h][j]}	<410	590 ^[19i] , 426 ^[19i]	8.7 ns (S ₁) ^[19i]	3.09(S ₁) ^{[19i][g]} 1.77(T ₁) ^{[19h][19i][j]}	–1.94 ^[19i]	–	DPA ^{•-} [19h][j]	800, 680, 610, 495	–	–	1.55(D ₁) ^[a] 2.50(D ₂) ^[a]	–3.49 –4.44	
PDI-a ^[19i]	526, 487	573 532	3.9 ns (S ₁)	2.35(S ₁) ^[d] 1.20(T ₁) ^[j]	–0.43 ^{[19k][k][l]}	–	PDI-b ^{•-} [19k][j]	955, 795, 700	–	≈145 ps (D ₁)	1.30(D ₁) ^[a] 1.77(D ₂) ^[a]	–1.73 –2.20	Super-[R]-SET: e ⁻ -arme bromierte/chlorierte Aromaten C(sp ²)-X-Spaltungen ^[19m]
NDI-a ^{[19i][b]}	382	387	<20 ns (S ₁) ^[19k]	3.23(S ₁) ^[g]	–0.48 ^{[19l][j][m]}	–	NDI-b ^{•-} [19k]	755, 683, 605, 474	–	≈141 ps (D ₁)	1.60(D ₁) ^[a] 2.62(D ₂) ^[a]	–2.08 –3.10	
DCA ^[19n]	415, 394, <350	435 460	14.9 ns (S ₁)	2.90(S ₁) ^[g] 1.80(T ₁) ^{[19o][j]}	–0.91	(+1.99)	DCA ^{•-} [19p]	708 645, 580	–	– ^[n]	1.75(D ₁) ^[a] 2.13(D ₂) ^[a]	–2.66 –3.04	Super-[R]-SET: e ⁻ -neutrale/reiche bromierte/chlorierte Aromaten
NpM ^[19q]	352, 330	412	3.0 ns (S ₁)	3.27(S ₁) ^[g]	–1.32	–	NpM ^{•-} [19q]	840, 745, 490, 415	535	24 ps (D ₁) ^{[19r][c]} 22 ns (ES ₁) ^{[p][q]}	1.49(D ₁) ^[a] 2.99(D ₂) ^[a] 2.45(Q ₂) ^{[g][d]}	–2.81 –4.31 –	C(sp ²)-X-Spaltungen ^[18b,c]

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Katalysator-Vorläufer PRC	λ _{max} (abs)		τ (s)	E ^{0,0} (eV)	E _{1/2} ^[a] (V)	*E _{1/2} ^[a] (V)	Radikalion/Radikal-Photokatalysator PRC		λ _{max} (abs)	λ _{max} (em)	τ	E ^{0,0} (eV)	*E _{1/2}	Anwendung
	λ _{max} (abs)	λ _{max} (em)					λ _{max} (abs)	λ _{max} (em)						
¹⁰ BuO-NpMI ^[19a]	352, 330	412	3.1 ns (S ₁)	3.28(S ₁) ^[a]	-1.40	-	¹⁰ BuO-NpMI ^{-[19a]}	840, 745, 490, 415	548	- ^[a] (D ₁) 20 ns (ES ₁) ^[b]	1.49(D ₁) ^[a] 2.99(D ₁) ^[a] 2.45(Q _n) ^[b,c]	-2.89 -4.39 -	Super-[R]-SET: chemoselektive C(sp ³)-O-Spaltungen; C(sp ²)-X-Bindungen toleriert ^[19a]	
4-DPAIPN ^[9a,t]	470, 380, 350	525 ^[19a]	-	-	-1.52 ^[f]	(+1.12)	4-DPAIPN ^{-[9a,t]}	470, 380, 345	-	-	2.64(D ₁) ^[a] 3.06(D ₂) ^[a]	-4.16 -4.58	Super-[R]-SET: e ⁻ -neutrale/reiche chlorierte Aromaten; C(sp ²)-X-Spaltungen;	
Birch O-PC ^[4g,t]	507, 425, 355	595	-	-	-1.23	-	Birch O-PC ^{-[4g,t]}	715, 655, 580, 414 ^[c]	580	n.d. (D ₁) ^[f] 40.1 μs (ES ₁) ^[p]	1.13(D ₁) ^[f] 3.11(D ₁) ^[f] 2.36(ES ₁) ^[f,q]	-2.43 -4.34 -	Super-[R]-SET: Styrole, Alkylbenzole, Birch-Reduktionen; halogenierte Styrole, Dehalogenierungen ^[4g]	
N-Ph Mes-Acr ^[4b]	420, 375	520	6.0 ns (T ₁)	2.75(S ₁) ^[a]	-1.64	(+2.15)	N-Ph Mes-Acr ^[4b]	512, 492, ≈385	-	≈100 ps (ES ₁) ^[p]	2.29(D ₁) ^[f] 2.92(D ₁) ^[f] 2.78(TICT) ^[f,v]	-2.87 -3.50 -3.36	Super-[R]-SET: Dehalogenierungen e ⁻ -armer/neutraler/reicher Aromaten; N-Ts-Spaltungen ^[4b]	

Sofern nicht anders angegeben, wurden die spektroskopischen Daten in MeCN und die zyklische Voltammetrie in 0,1 M ¹⁰Bu₄N⁺PF₆⁻ in MeCN als Lösungsmittel gemessen; die genauen Bedingungen sind den Quellenangaben zu entnehmen. [a] Insbesondere in Fällen, in denen die Lumineszenz nicht angegeben ist, wurde eine Schätzung für E^{0,0} vorgenommen; indem die Photonenenergie (λ_{max}^{abs}) sowohl für den niedrigsten als auch für den höchsten Energieübergang angenommen wurde, ließ sich *E_{1/2} anhand der Rehm-Weller-Gleichung berechnen. [b] In DCM. [c] Die spektralen Eigenschaften wurden anhand der in situ elektrogenerierten Spezies bestimmt. [d] Die langwelligste UV/Vis-Absorptionsbande wurde für E^{0,0} verwendet. [e] Die spektroskopischen Daten wurden unter den präparativen Reaktionsbedingungen ermittelt. [f] Entnommen aus dem berechneten TD-DFT-Übergang, der am ehesten der Anregungswellenlänge in den präparativen Reaktionen entsprach. [g] E^{0,0} wurde durch eine andere oder nicht spezifizierte Methode bestimmt, siehe Absorptions- (höchste Rotverschiebung) und Emissionsbanden (höchste Blauverschiebung) bestimmt. [h] In Cyclohexan. [i] E^{0,0} wurde durch eine andere oder nicht spezifizierte Methode bestimmt, siehe Quelle. [j] Für PDI-b. [k] In DMF. [l] NDI-a und NDI-b haben das gleiche Redoxpotential. [m] Es besteht eine Kontroverse über die berichtete Lebensdauer von DCA⁻, die wahrscheinlich von anderen Spezies (10-Cyananthrolat-Anion) herrührt. [19p] [o] Die transiente Absorptionsspektroskopie eines direkten Analogons (2,4-disubstituiert) von NpMI⁻ ergab Berichten zufolge eine schnellere Fluoreszenzlöschung der Probe in 0,1 M ¹⁰Bu₄N⁺PF₆⁻ in DMF, sodass die Lebensdauer nicht bestimmt werden konnte. [19q] Die Lebensdauer von NpMI⁻ selbst wurde in einer kürzlich durchgeführten Studie in 0,1 M ¹⁰Bu₄N⁺PF₆⁻ in DMAc erfolgreich bestimmt. [19r] [p] In dieser Studie^[19q] wurde die gemessene Lebensdauer keinem bestimmten angeregten Zustand zugeordnet, und der angegebene Zustand wird daher als „ES₁“ bezeichnet. [q] Ein Quartett-Zustand wurde als Kandidat für die langlebige Spezies vorgeschlagen. Da sich dieser Zustand im PET-Schritt als katalytisch inaktiv erwies und keine Fluoreszenzlöschung in Gegenwart von Substrat auftrat, wird kein Potential für den angeregten Zustand angegeben. [r] In 0,1 M ¹⁰Bu₄N⁺PF₆⁻ in DMF. [s] Spektraldaten gemessen in CHCl₃ und zyklische Voltammetrie in 0,1 M ¹⁰Bu₄N⁺PF₆⁻ in DMAc. [t] In THF. [u] In THF. [v] Der reaktive angeregte Zustand wurde als ein verdrehter intramolekularer Ladungstransferzustand vorgeschlagen (twisted intramolecular charge transfer state, TICT).

(TAC⁺) als e-PRC-Katalysator, dessen angeregter Zustand Benzol, Chlorbenzol und gar Dichlorbenzole oxidieren kann, zum Einsatz. Trifluortoluol lieferte kein Produkt, womit die Obergrenze der Oxidationskraft des angeregten Zustands abgesteckt ist. Aufgrund der besonderen strukturellen Architektur dieses Katalysators stellen die Einschränkungen in der synthetischen Modifikation die wohl größte Hürde in der breiten Anwendung dar. Im Gegensatz zu vielen Klassen von Photoredox-Katalysatoren ist es nicht möglich, unterschiedliche Derivate mit speziellen photophysikalischen und elektrischen Eigenschaften zu entwerfen.^[2c,e] Eine im Gegensatz dazu sehr leicht zugängliche und abstimmbare Klasse, die tri-*p*-substituierten Arylamine (TPAs), wurde durch die Barham-Gruppe als geeignete e-PRC-Katalysatoren für Superoxidationen beschrieben (Abbildung 4A).^[20] Modifikationen der Struktureinheit können in einem einzigen Schritt (Suzuki- oder Ullmann-Kopplungsreaktionen) vorgenommen werden. Als allgegenwärtiges strukturelles Motiv mit Lochtransport (OLEDs, Photovoltaik)^[23] und als Redoxmediator in der Elektrolyse^[24] haben TPAs und ihre stabilen Radikalkationen^[25] eine reiche Geschichte der Charakterisierung,^[26] die sogar die der Ruthenium-Polypyridylkomplexe übertrifft.^[27] TPAs oxidieren bei einem Zellpotential von +1,4 bis 1,8 V zu farbigen Radikalkationen (Abbildung 4B). Die Veränderung der *para*-Substituenten des TPA ermöglicht einen einfachen Zugang zu Radikalkation-Photokatalysatoren mit unterschiedlicher Oxidationskraft. Die Verwendung eines TPA mit mittlerer Leistung (TpBPA) ermöglicht selektive C(sp²)-H-Aminierung von Alkylbenzolen. Die Einführung von Cyangruppen in

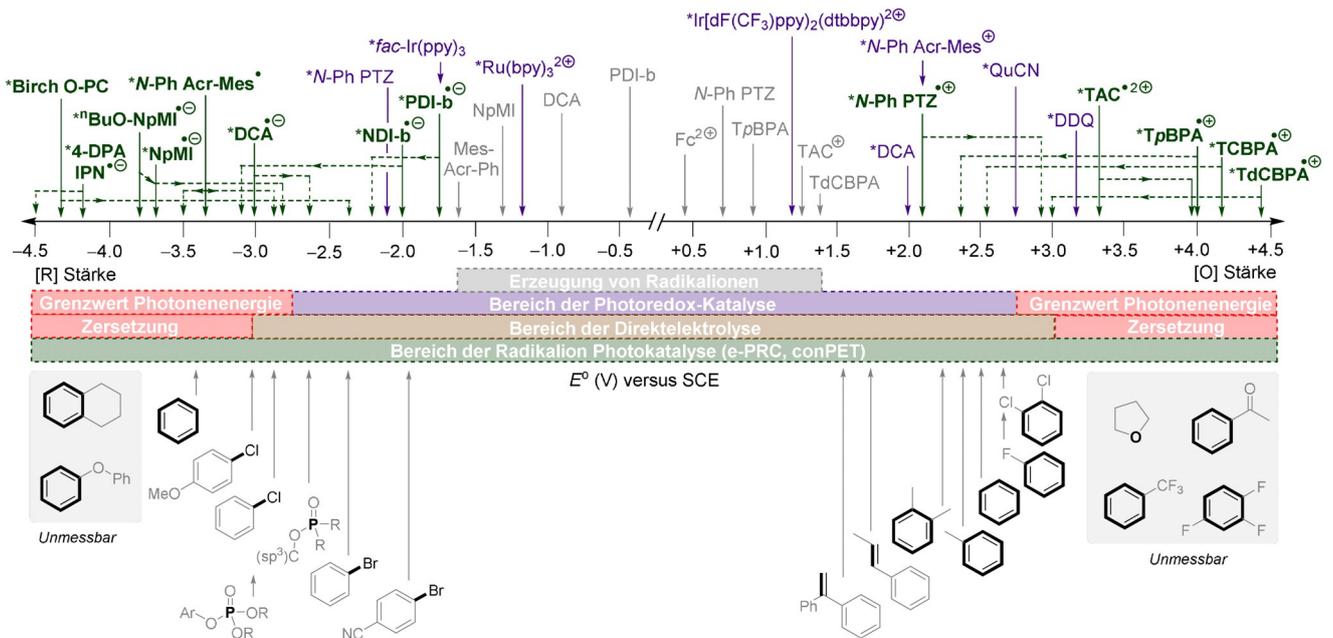


Abbildung 2. Redoxfenster moderner Radikationen-Photokatalysatoren im Vergleich zu Photoredox-Katalysatoren und üblichen Zielsubstraten. Sofern in Tabelle 1 nicht anders angegeben, handelt es sich bei allen Redoxpotentialen um Halbwellenpotentiale im angeregten Zustand ($E_{1/2}^*$), die der Literatur entnommen wurden.^[2c,e] Sofern das Redoxpotential im angeregten Zustand nicht ausdrücklich im Zitat angegeben ist, stellen durchgezogene Linien (—) das Redoxpotential im angeregten Dublettzustand (D_n) an der oberen Grenze dar und die Zuordnungen richten sich nach dem Redoxfenster der zugänglichen Substrate. Gestrichelte Linien (----) stellen Ober- oder Untergrenzen für die angeregten Dublett-Zustände (D_1 oder D_n) dar. Die aus der Literatur entnommenen Redoxpotentiale der Substrate sind irreversible Spitzen-Potentiale $E^{P/2[4c, 18a-b, 19q, 21, 22]}$ oder liegen außerhalb des Lösungsmittel-Redoxfensters ($> -3,0$ V; $> +3,0$ V).^[9]

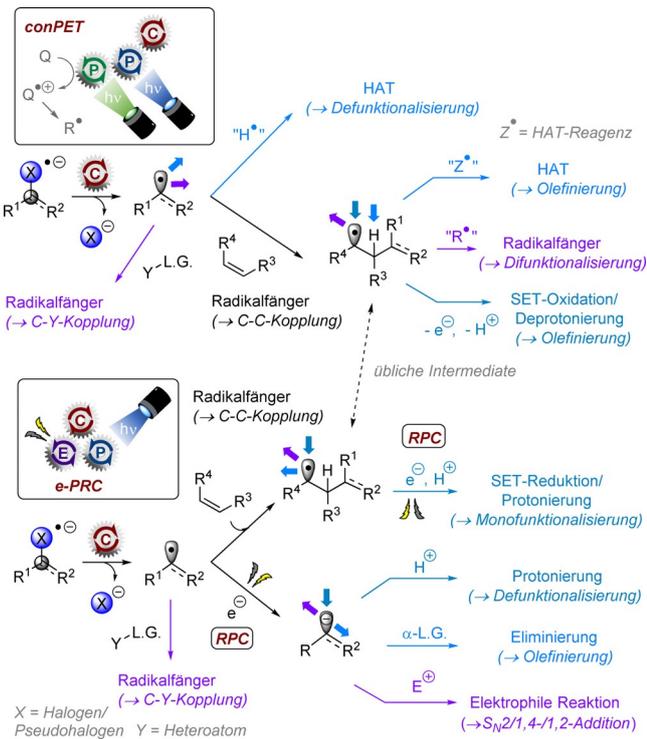


Abbildung 3. Nachgeschaltete Reaktivitäten von conPET und e-PRC.

para-Position führte zu einem leistungsstärkeren **TPA** (**TCBPA**), das die C-H-Aminierung von Benzol und Chlorbenzol in guter Ausbeute ermöglichte und freie Carbonsäure-

ren tolerierte, während diese in der PRC^[28] oder durch Kolbe-Elektrolyse eine Decarboxylierung durchlaufen.^[29] Das leistungsstärkste **TPA** (**TdCBPA**) war sogar in der Lage, Aminierungen von Dichlorbenzolen, Fluorbenzol und Acetophenon zu erreichen. Die SET-Aktivierungen der sehr elektronenarmen Verbindungen Trifluorbenzol und Trifluortoluol führten zur S_NAr -Substitution (Abbildung 4C), was den Nutzen von abstimmbaren Triarylaminen als eigenständige Klasse von e-PRC-Katalysatoren demonstriert. Mechanistisch ist eine diffusionskontrollierte Photochemie solcher angeregten Radikationen (Dublett-Zustände) aufgrund der ultrakurzen (< 1 ns) Lebenszeiten nicht möglich. Früheren Studien zu conPET-Reduktionen stellten daher die Hypothese einer Vorkomplexierung des Substrats mit dem Radikationen-Photokatalysator auf.^[4a,g] Die hier betrachteten **TPAs** konnten als stabile Radikalkationen isoliert werden,^[25c,d] was es den Autoren ermöglichte, die Lebensdauern von $*TPA^+$ mittels transients Absorptionsspektroskopie auf < 10 ps zu bestimmen.^[20] Es wird daher ebenfalls eine Vorkomplexierung des TPA^+ mit Arensubstraten als Schlüssel zur Überwindung der ultrakurzen (ps) Lebensdauern vorgeschlagen (Abbildung 4B). Weiter wurde postuliert, dass sterische Effekte bei der Vorkomplexbildung sowohl 1) den Reaktivitätstrend von Xylol- und Dichlorbenzol-Isomeren anhand aufsteigender Reaktionsausbeuten ($1,4 < 1,2$ -disubstituierte Arene) als auch 2) die mangelnde Reaktivität von Iodbenzol, die zunehmende Reihenfolge der E_{ox}^P ($1,4 < 1,2$ -disubstituierte Arene^[18a]) und damit ein thermodynamisch nicht zu erwartendes Verhalten erklären. Spektroskopische Untersuchungen mittels UV/Vis und EPR an isolierten

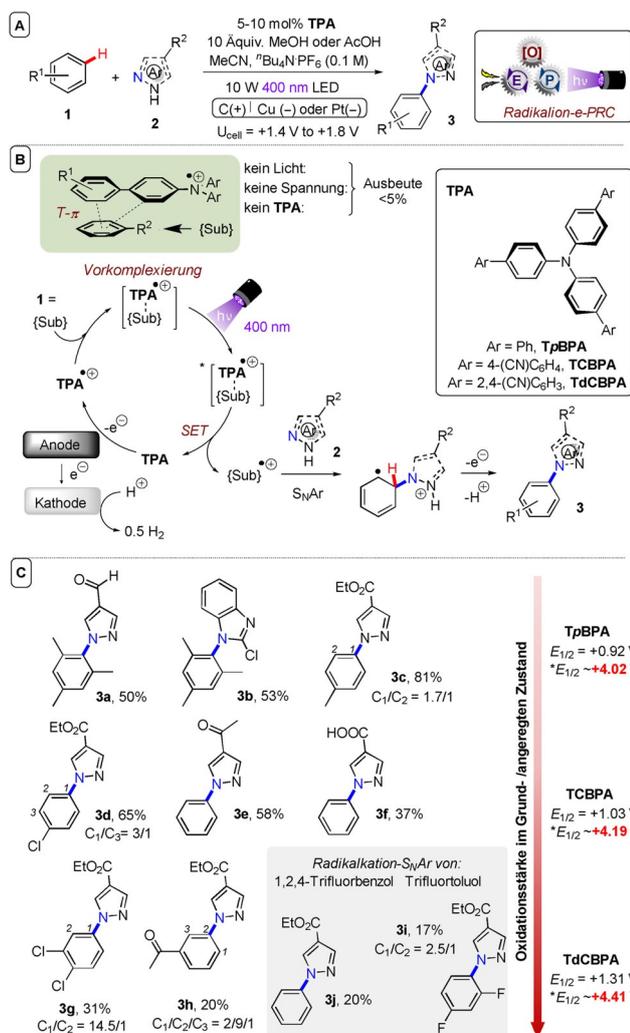


Abbildung 4. A) Bibliothek von abstimmbaren superoxidativen TPA-Photokatalysatoren. B) Vorgeschlagener Mechanismus auf Basis einer Vorkomplexierung und verwendete TPA-Katalysatoren. C) Ausgewählte Beispiele.

TPA⁺ in Gegenwart von 1,2-Dichlorbenzol zeigten, dass das reaktive Substrat zu einer Veränderung des EPR-Signals in eine „Triplett-Form“ führt und demnach die Lokalisierung der Spindichte am N-Atom im Vorkomplex bestätigt. Im Gegensatz dazu führte die Zugabe von 1,2-Dichlorbenzol als unreaktives Substrat zu einem „breiten Singulett“. Die damit verbundene Delokalisierung der Spindichte weg vom N-Atom stabilisiert wiederum das radikalische Kation und reduziert im Gegenzug dessen Reaktivität bezüglich SET. DFT-Berechnungen (ω B97X-D oder B3LYP-Funktionale) ergaben optimierte Strukturen mit T- π oder π - π -Wechselwirkungen. Die relativen Bindungsenergien zeigten, dass reaktive Substrate T- π -Geometrien und unreaktive Substrate π - π -Geometrien bevorzugten (Abbildung 5). Im Vorkomplex von Chlorbenzol mit **TCBPA**⁺ änderte sich die berechnete Spindichte, wenn das Cl-Atom nach „innen“ zeigt, nicht aber, wenn es nach „außen“ zeigt, was einen Hinweis auf die bevorzugte Geometrie von Vorkomplexen mit unsymmetrischen halogenierten Aromaten liefert (Abbildung 6).^[30] Dass

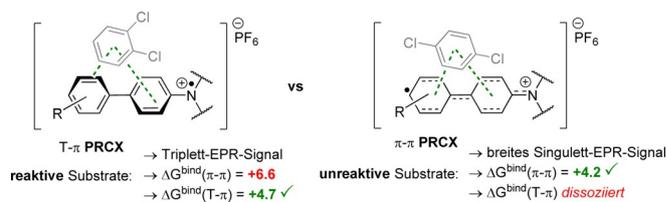


Abbildung 5. Mögliche Vorkomplexierungen mit reaktiven (links) und nicht reaktiven Substraten (rechts).

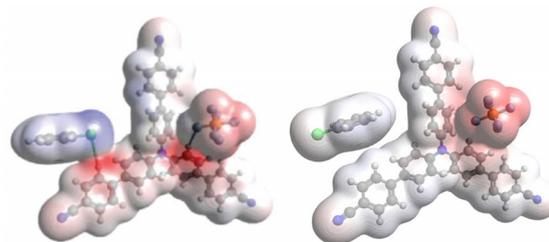


Abbildung 6. Berechnete Spindichten der T- π -Vorkomplexierung von **TCBPA**⁺ mit Chlorbenzol, bei denen das Halogen nach „innen“ (links) oder „außen“ (rechts) zeigt.

die Reaktivität trotz starker Absorption im sichtbaren Bereich (ca. 600–900 nm), was ihrem ersten (zweifach entarteten) angeregten Zustand ($D_0 \rightarrow D_1$) entspricht, lediglich aus der Anregung kürzerer Wellenlängen resultiert, deutet auf eine Anti-Kasha-Photochemie hin. Der Zugriff auf angeregte Zustände höherer Ordnung eröffnet die Möglichkeit, bei 400 nm auf angeregte Zustände höherer Ordnung zuzugreifen. Dies stellt ein maximales Oxidationspotential $*E_{\text{ox}}^{\text{P}} = +4.4 \text{ V}$ vs. SCE^[31] zur Verfügung, was wiederum auch die Reaktivität von elektronenarmen Arenen, außerhalb des Messbereichs, erklären kann. TD-DFT-Berechnungen^[32] der nahen IR-Übergänge ($D_0 \rightarrow D_1$) sind im Einklang mit den experimentell erhobenen Daten und zeigten, dass es sich um einen π - π^* -Übergang am aromatischen Kern handelt (Abbildung 7). Im Gegensatz dazu war der Übergang bei ca. 400 nm ($D_0 \rightarrow D_n$) ein π - π^* -Übergang an den peripheren aromatischen Ringen. Dies entspricht exakt den postulierten Bindungsstellen der Substrate. Die Vorkomplexierung gibt damit rationale Antworten auf die synthetisch produktive Anti-Kasha-Photochemie. Die Lokalisierung der Lochdichte an der Bindungsstelle des Substrats ermöglicht eine Bevorzugung des SET gegenüber der sonst schnelleren internen Umwandlung ($D_n \rightarrow D_1$).

Da dieses doch recht einfache Rechenmodell nicht ausreicht, um tiefgreifendere Aussagen zu treffen, sind weiter Untersuchungen mit anderen DFT-Theorien,^[33] anderen (nicht-DFT-)Theorien^[34] und anderen Vorkomplexierungsmöglichkeiten^[35] für ein ganzheitlicheres Bild gerechtfertigt. Nichtsdestotrotz hat diese Studie gezeigt, wie Radikationen-Substrat-Vorkomplexe sowohl die ultrakurzen Lebensdauern der angeregten Dublett-Zustände als auch die interne Umwandlung umgehen, sodass ein größerer Teil der Photonenenergie genutzt werden kann. Darüber hinaus wurde gezeigt, welche Selektivitätsunterschiede gegenüber der diffusionsgesteuerten SOE und PRC bestehen.

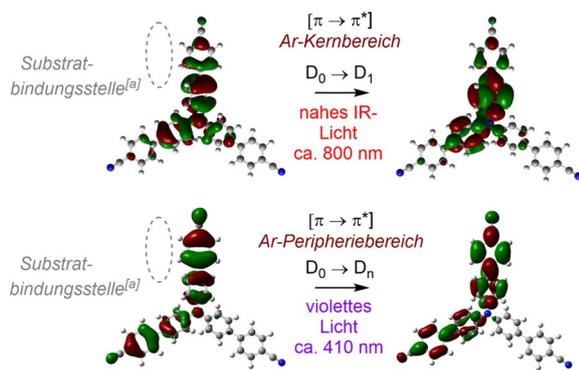


Abbildung 7. Orbitalübergang $D_0 \rightarrow D_1/D_n$ von photoangeregtem TCBPA^+ . [a] Bindungsstelle durch DFT berechnet.

Bildung von $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-N}$ -Bindungen: Eine beeindruckende synthetische Anwendung von e-PRC durch die Lambert-Gruppe nutzt TAC^+ für die vicinale Diaminierung von Alkylarenen (**4**, Abbildung 8A).^[6] Je nach Wahl des Elektrolyten werden alkylierte Arene vicinal diaminiert, wobei entweder 3,4-Dihydroimidazole (**5**) oder Oxazolinderivate (**6** und **6'**) entstehen. In der anodischen Halbzelle wird TAC^+ zunächst zu seinem farbigen Radikalkation TAC^{2+} oxidiert und durch Photoanregung in dessen hochoxidative Form

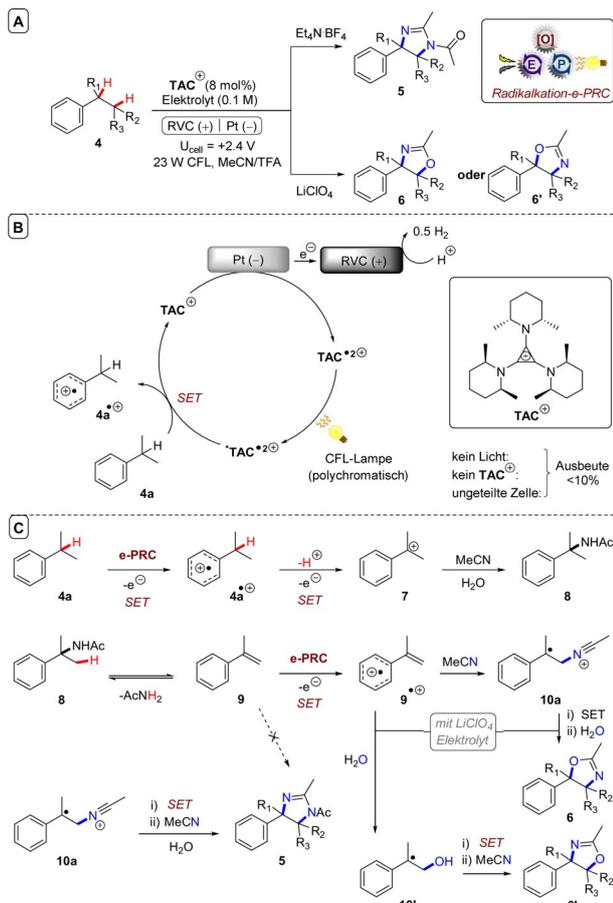


Abbildung 8. A) e-PRC-vicinale Diaminierung von Alkylarenen. B) Katalytischer Zyklus. C) Angenommener Mechanismus der Folgechemie.

TAC^{2+} ($*E_{1/2} = +3,33$ V vs. SCE) überführt, welches Alkylarene wie Cumol **4a** mittels SET oxidiert (Abbildung 8B). Nach der Abspaltung eines Protons von $4a^+$ und einer weiteren SET-Oxidation entsteht das benzyliche Carbeniumion **7**, das nukleophil durch MeCN angegriffen wird. Die folgende Amidierung vom Typ einer Ritter-Reaktion (Abbildung 8C) resultiert in Acetamid (**8**), welches säurekatalysiert zu α -Methylstyrol (**9**) eliminiert wird. Bei der erneuten e-PRC-Oxidation von **9** durch TAC^{2+} entsteht das Radikalkation $9^{\bullet+}$, das ebenfalls durch MeCN, das Lösungsmittel, angegriffen wird. Eine weitere Oxidation und die Zugabe eines dritten Äquivalents MeCN wurde dann als Mechanismus zur Bildung von Dihydroimidazol **5** nach Ritter postuliert.^[37] Obwohl die Kontrollaktion mit Methylstyrol (**9**) zur Polymerisation führte und diesem Mechanismus folglich widerspricht, kann das chemische Gleichgewicht zwischen **8** und **9** zur In-situ-Bildung geringer Mengen an **9** führen. Eine Polymerisation wäre dann unwahrscheinlich. LiClO_4 verändert vermutlich die Stabilität der kationischen Zwischenstufe, und die Addition von H_2O zu $9^{\bullet+}$ oder **10a** führt zu **6'** bzw. **6**. Diese Methode lässt sich hervorragend auf halogenierte, sekundäre Alkylbenzole anwenden, während *para*-alkylsubstituierte Arene zur Bildung von benzylichen Nebenprodukten des Ritter-Typs führen (**5j**, Abbildung 9A). Die Funktionalisierung cyclischer Systeme zeigt eine Präferenz für 4-Phenylimidazol gegenüber 5-Phenylimidazol, die sich jedoch für primäre Alkylbenzole umkehrt. Besonders beeindruckend ist, dass der bloße Wechsel des Elektrolyten von $\text{Et}_4\text{N}\cdot\text{BF}_4$ zu LiClO_4 die Reaktion zur Bildung von Oxazolidinen in eine vollständige Oxyaminierung umlenkte. Die Methode eignet sich darüber hinaus auch für die Funktionalisierung von Analoga pharmazeutischer Verbindungen (Abbildung 9C).

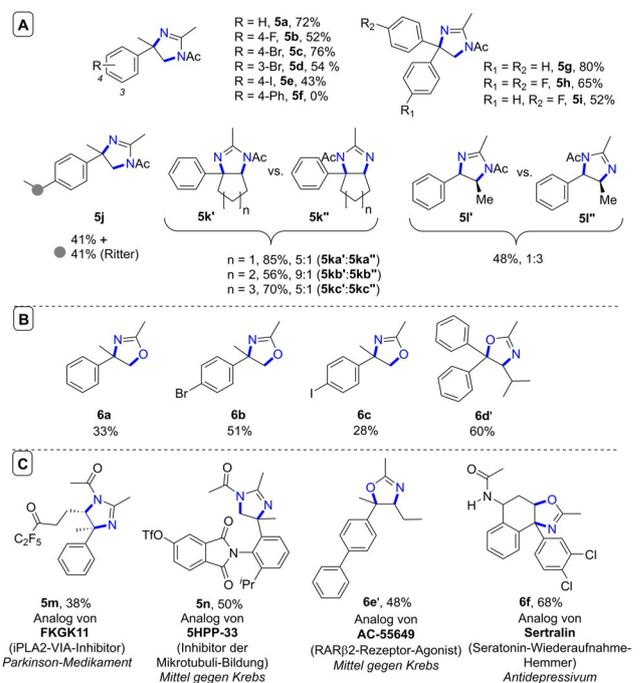


Abbildung 9. A) e-PRC-Substrat für die vicinale Diaminierung von Dihydroimidazolen. B) Bandbreite an Oxazolidinen unter Verwendung von LiClO_4 als Elektrolyt. C) Funktionalisierung bioaktiver Moleküle.

Durch geringfügige Modifikationen in der Aufarbeitung der Reaktionsmischung ließen sich entweder Dihydroimidazole oder 1,2-Diamin-Gerüste erhalten. Aus der Möglichkeit, β -Aminoalkohole über eine Oxazolidin-Hydrolyse zugänglich zu machen, eröffnet sich darüber hinaus ein zukünftiges Anwendungsfeld für die chemische Industrie. Im Kontext der C-H-Aminierungen ist es außerdem wichtig zu erwähnen, dass **DDQ** als neutraler (Closed-Shell-)Photokatalysator^[38] C(sp²)-H-Aminierungen von elektronenarmen Arenen bis hin zu Dichlorbenzol erreichen kann. Das Recycling ist dabei durch ein Oxidationsmittel (PRC^[39]) oder elektrochemisch (e-PRC, siehe späterer Abschnitt) möglich.^[40] Allerdings limitieren die großen Mengen an Katalysator (10–20 Mol-%) sowie die Freisetzung von Cyanwasserstoff bei Kontakt mit Feuchtigkeit seine Einsatzfähigkeit.^[41] **DDQ** ist auch im Grundzustand ein starkes Oxidationsmittel, das mit N-Nukleophilen reagieren kann,^[39] während **TAC**⁺- und **TPA**-Katalysatoren kein solches Verhalten zeigen.

Bildung von C-O-Bindungen: Lambert zeigte kürzlich eine übergangsmetallfreie Acetoxyhydroxylierung von Arylolefinen (**11**) durch Radikationen-e-PRC mittels **TAC**⁺. Dieser Ansatz ist kosteneffizienter und birgt zudem ein geringeres Gesundheitsrisiko als bisher bekannte Verfahren. Elektrochemische Methoden, bei denen ein „Kationenpool“ erzeugt wird, sind ein attraktiver Ansatz,^[42] jedoch führen sie bei Desoxygenierungen häufig zu Carbonyl- und Acetal-Nebenprodukten (Abbildung 10A).^[43] Elektrolyseverfahren, bei denen DMSO und DMF als Nukleophile eingesetzt werden, um elektrogene Olefin-Radikalkationen anzugreifen, führen zu dihydroxylierten Olefinen.^[44] Lambert hat in diesem Zusammenhang gezeigt, dass es unter der Verwendung von Radikationen-e-PRC mit Essigsäure zur Acetoxyhydroxylierung kommt, was eine Plattform für den Zugang zu Produkten wie **12a** in guter Ausbeute (71 %) bietet. Obwohl unter den gewählten Bedingungen (+2,0 V) auch direkte Elektrolyse stattfindet, belegen Kontrollreaktionen, dass lediglich geringe Mengen an Produkt über diesen Weg gebildet werden. Höhere Potentiale (+3,0 V) steigerten zwar die Ausbeute (40 %), führten jedoch zugleich auch zu Überoxidation und einer Spaltung in Aldehyd-, Keton- und Acetal-Nebenprodukte. Mechanistisch wird **11a** zunächst durch ***TAC**²⁺ zu seinem Radikalkation oxidiert, das durch AcOH nukleophil angegriffen wird und das Benzylradikal **11a'** bildet (Abbildung 10B). Die Oxidation von **11a'**, entweder an der Anode oder durch ***TAC**²⁺, führt dann zur intramolekularen Cyclisierung zu **11a''**, das durch den Angriff von Wasser zu **12a** umgesetzt wird. Cyclische Olefine **12b–12i** wurden auf diese Weise in guten Ausbeuten (50–82 %) acetoxyhydroxyliert. Bemerkenswert ist zudem die hohe Selektivität dieser Methode. Sowohl benzyliche Methylgruppen als auch Alkohole und Aldehyde wurden toleriert (**12j–12l**). Die Anwesenheit eines freien Alkylsulfids, eines Bpin-Esters sowie konjugierter Doppelbindungen und elektronenreicher Heterocyclen stellt keine Einschränkung dar (**12m–12s**, 31–78 %). Die eher geringen Ausbeuten für Furan (**12q**) und Thiophen (**12r**) (31 %) sind in erster Linie auf unvollständige Umsetzung zurückzuführen. Die erfolgreiche Anwendung auf verschiedene Arylolefin-konjugierte Aminosäuren und komplexe Moleküle (Abbildung 11A) ist bemerkenswert. Bei

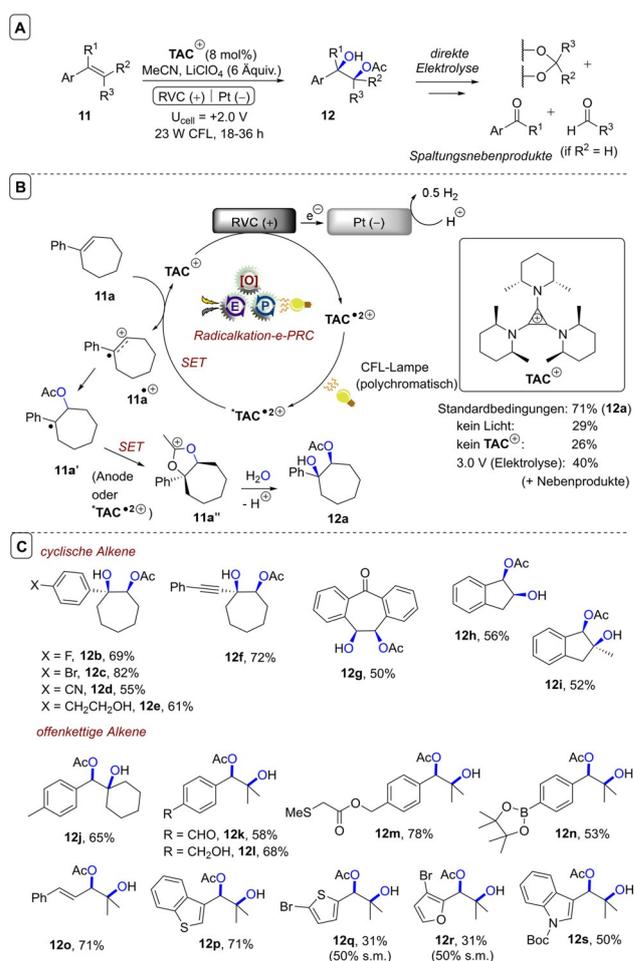


Abbildung 10. A) e-PRC-Acetoxyhydroxylierung von Arylolefinen. B) Angenommener Mechanismus. C) Dihydroxylierungen einfacher Substrate.

Austausch der Essigsäure **13a–13e** wurden weiterhin mäßige bis gute (38–55 %) Ausbeuten erhalten (Abbildung 11B). Interessanterweise kehrte sich die Regioselektivität in diesen Fällen um. Im Fall von Acrylsäure wurde eine Oligomerisierung beobachtet, was sich durch Kolbe-Oxidation und anschließende radikalische Addition erklären ließe,^[45] von den Autoren jedoch mangels Base als unwahrscheinlich eingeschätzt wird. Schlussendlich wurden mithilfe eines Kreislaufsystems (Abbildung 11C) die Anwendbarkeit im Multi-gramm-Maßstab und so die potentiell industrielle Anwendung demonstriert. Die elektrochemische Aktivierung von **TAC**⁺ erfolgte in einer ungeteilten Zelle, während das Reaktionsgemisch durch eine von drei CFL-Lampen bestrahlte Spulen rezirkuliert (Gesamtverweilzeit $R_T = 3$ min) wurde. Nach 20–36 h konnten bis zu 8,4 g an **12a** und 3,7 g an **12w** ohne nennenswerte Ausbeuteverluste erhalten wurden.

C(sp²)-X-Spaltungen: Für reduktive Prozesse haben Lambert und Lin 9,10-Dicyananthracen (**DCA**) als geeignetes elektroaktiviertes Photoreduktionsmittel für Superreduktionen von Arylhalogeniden identifiziert.^[18b] Auch die Wickens-Gruppe befasste sich mit derselben Problemstellungen und löste diese durch den Einsatz von *N*-Arylmaleimid (**NpMI**) als Katalysator (Abbildung 12).^[18c] Inspiration

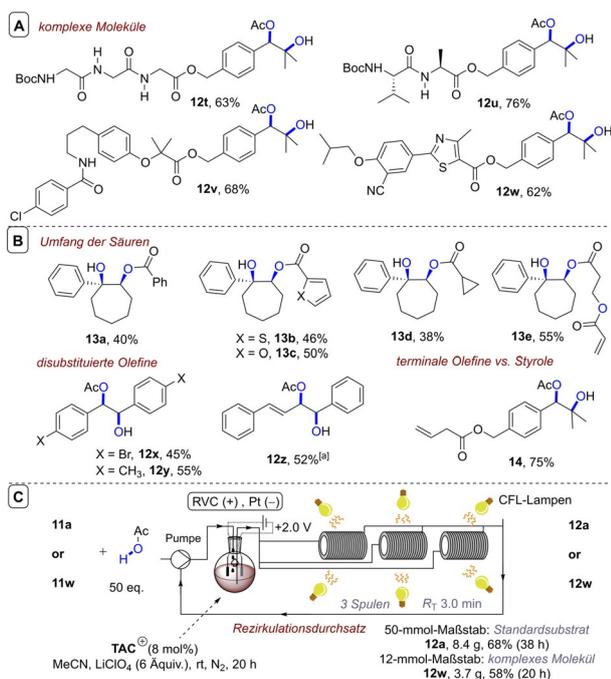


Abbildung 11. A) Acetoxyhydroxylierung komplexer Moleküle. B) Substratbreite der Säuren, disubstituierte Olefine und die Toleranz gegenüber terminalen Olefinen. C) e-PRC-Acetoxyhydroxylierung des Modellsubstrats sowie eines komplexen Moleküls im Kreislaufprozess.

hierfür war die bahnbrechenden Arbeit der König-Gruppe über Perylendiimid (**PDI-b**) und dessen Eigenschaften als conPET-Katalysator. Stabile radikalische Anionen (**PDI-b^{•-}**) können angeregt werden, was es erlaubt, Arylhalogenide zu reduzieren.^[4a] Die e-PRC von **DCA-** und **NpMI-**Katalysatoren erweitert nun das Redoxfenster bis hin zu elektronenreichen Substraten. Die neuen Bedingungen bieten zudem erhebliche Vorteile in der Handhabung gegenüber konventionellen SETs, wie der Birch-Reduktion (Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak). Aryl-C(sp²)-Radikale sind thermodynamisch leichter zu reduzieren als ihre halogenierten Vorläufer, was bei der klassischen SOE unweigerlich zu einer Dehalogenierung an der Elektrodenoberfläche führt. Dadurch, dass bei der e-PRC der SET durch die Bestrahlung in homogener Lösung stattfindet, wird dieses Problem umgangen und die Radikalart für Folgeschritte zugänglich.^[21a] Wickens und Mitarbeiter fanden indes heraus, dass Diimid-Katalysatoren (**PDI** und Naphthaldiimid, **NDI**) unwirksame Katalysatoren für die Reduktion von elektroneutralen Arylhalogeniden sind^[18c] und dies mit der hohen Stabilisierung des Radikalansions begründet wird. Allerdings lässt sich *N*-(2,6-Diisopropylphenyl)naphthalmonoimid (**NpMI**) an einer Kathode (0,8 mA) zu seinem farbigen Radikal anion reduzieren. Nach Anregung mit blauen LEDs zu ***NpMI^{•-}** können damit Arylchloride bis hin zu 4-Chloranisol (**15a**) mittels SET zu Arylradikalen reduziert werden (Abbildung 12C). Die Aryl-C(sp²)-Radikale können dann entweder vollständig dehalogeniert oder mit Triethylphosphit (Abbildung 12A) oder *N*-Methylpyrrol (Abbildung 12B) eingefangen werden. Es ist zu erwähnen, dass die e-PRC zu geringerer Nebenproduktbildung als die SOE und folglich auch zu höherer Ausbeute

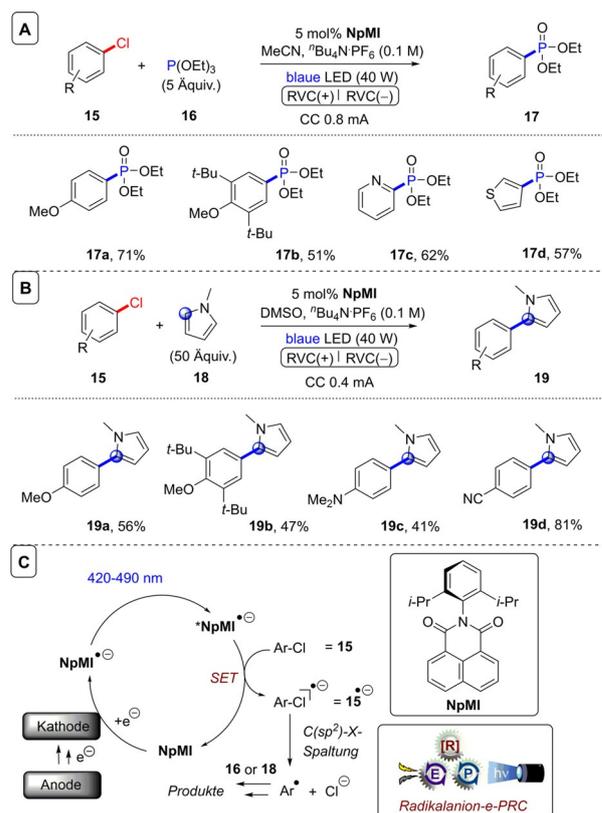


Abbildung 12. A) e-PRC-Reduktion von Arylchloriden und das Abfangen von Arylradikalen, Substratbereich mit Triethylphosphit. B) Einfangen von Substraten mit *N*-Methylpyrrol. C) Katalytischer Zyklus.

führt. Die Debromierung von 4-Brombiphenyl ($E_{\text{red}}^{\text{p}} \approx -2,43 \text{ V vs. SCE}$)^[46] mit Bis-*N*-(2,2',6,6'-diisopropyl)naphthaldiimid (**NDI-d**) zu **21a** lieferte geringere Ausbeuten als durch **NpMI** (Abbildung 13A). Bardagi berichtete daraufhin über conPET- und e-PRC-Reduktionen von 4-Brombenzonitril ($E_{\text{red}}^{\text{p}} = -1,95 \text{ V vs. SCE}$) unter Verwendung eines modifizierten Naphthaldiimids (**NDI-c**).^[19m] Das generierte Aryl(sp²)-Radikal wurde hierbei durch einen Überschuss an Benzol abgefangen (**21b**), wenn auch in geringer Ausbeute (< 20%, Abbildung 13B). Obwohl bisher Umsatz und Ausbeute niedrig sind, stellt dieses Verfahren eine mögliche Al-

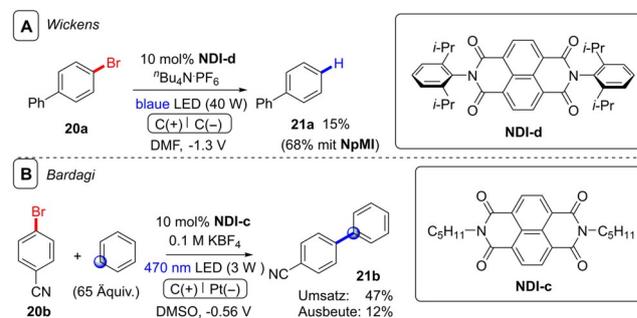


Abbildung 13. A) e-PRC-Dehalogenierung von 4-Brombenzonitril durch einen Naphthaldiimid-Katalysator-Vorläufer. B) e-PRC-Reduktion von 4-Brom-1,1'-biphenyl durch einen Naphthaldiimid-Katalysator-Vorläufer und das Abfangen mit Benzol.

ternative zu den bestehenden Arylierungen von halogenierten Arenen dar.^[47]

C(sp³)-O-Bindungsspaltung: Inspiriert von Arbeiten zur PRC von Carbanionen^[48] und der direkten elektrolytischen Desoxygenierung von Phosphinaten^[49] berichteten Barham, König und Mitarbeiter über die erste reduktive e-PRC-Spaltung von C(sp³)-O-Bindungen, welche über sp³-zentrierte Carbanionen abläuft.^[19q] Durch den Einsatz von *N*-(*para*-Butoxyphenyl)naphthalmonoimid (**"BuO-NpMI**) wurden Phosphinate aliphatischer Alkohole erfolgreich einer C-O-Spaltung unterzogen (Abbildung 14A). Nach kathodischer Reduktion und anschließender Photoanregung führt ein SET von ***"BuO-NpMI**⁻ ($E_{\text{pred}} \approx -2,4$ bis $-2,6$ V vs. SCE) auf das Phosphinat zur Spaltung der C(sp³)-O-Bindung, und ein C(sp³)-Radikal entsteht. Dieses kann dann durch kathodische Reduktion (oder ***"BuO-NpMI**⁻) ein weiteres Elektron aufnehmen und ein C(sp³)-Carbanion bilden. In Gegenwart einer α -Abgangsgruppe (Chlorid, Bromid) erfolgt deren Eliminierung, was in eine Olefinierung mündet (Abbildung 14B). Da die Substrate von α -Chlorketonen und nicht von Aldehyden stammen, hat die Methode einen anderen Ausgangspunkt als klassische (Wittig)-Olefinierungen, was den Zugang zu cyclischen und gehinderten Olefinen eröffnet (Abbildung 14C). Im Vergleich zu säurekatalysierten oder basischen Eliminierungen von Alkoholen läuft die Methode bei Raumtemperatur ab, toleriert basenempfindliche Funktionalitäten und ermöglicht dem Anwender die Kontrolle über die Diastereoselektivität der Olefinierung. So wurde beispielsweise ein Substrat mit freien Amidprotonen (**23i**) ebenso wie Ester (**23p-r**) toleriert. Die Synthese des endständigen Olefins **23c** zeigt weitere Vorteile gegenüber der säurekatalysierten Eliminierung eines tertiären Alkohols, die zum am stärksten substituierten Olefin führt. In Abwesenheit einer α -Abgangsgruppe erfolgte die Desoxygenierung als milde und zinnfreie Alternative zur Barton-McCombie-Reaktion (Abbildung 14B). Die im Mechanismus vorgeschlagene Carbanion-Zwischenstufe wurde anhand einer Cyclopropanierung belegt. Stilben **23i** konnte aus dem Standard sowie einem cyclischen Phosphinat erhalten werden. Das zeigt, dass sowohl Alkohole als auch Dirole als Substrate dienen können, während gleichzeitig hohe Temperaturen und potentiell gefährliche Reagenzien umgangen werden. Unsymmetrische Stilbene sind mit **"BuO-NpMI** in überraschend hoher *Z*-Selektivität zugänglich (Abbildung 14D). Trotz nahezu identischer Redoxpotentiale von benzylicen, allylischen und aliphatischen Alkoholen ist es nicht möglich, Letztere umzusetzen. Allerdings wurden Arylhalogenide (Chloride und Bromide) im Gegensatz zum früheren Bericht durch Wickens^[18c] unter den gewählten Bedingungen toleriert. Das ist besonders im Hinblick auf die ähnlichen Redoxpotentiale ($E_{\text{red}}^{\text{p}}(\text{PhCl}) = -2,78$ V; $E_{\text{red}}^{\text{p}}(\text{PhBr}) = -2,44$ vs. SCE) bemerkenswert. Ebenso wurde ein aus Phenol stammendes Phosphinat toleriert. Dies steht in klarem Gegensatz zu früheren Berichten über die C(sp²)-O-Spaltung durch PRC mit Phenothiazin.^[50] Die Herstellung von 4-Vinylbenzolen von Terpen-Naturstoffen, die Flüssigkristalle oder Duftstoffe darstellen, kann sich noch als nützliches Verfahren zur Gewinnung von Polymermonomeren herausstellen (Abbildung 14E). Die klassische terminale Olefinierung durch Base

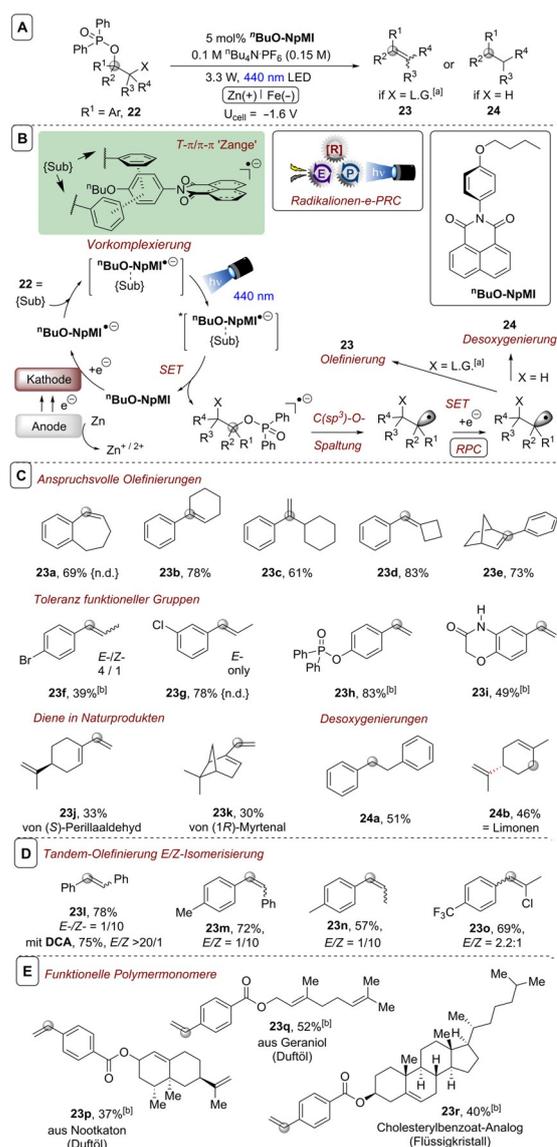


Abbildung 14. A) e-PRC-Reduktion von Phosphinaten aliphatischer Alkohole mit **"BuO-NpMI**. B) Katalytischer Zyklus einschließlich der angenommenen Vorkomplexierung. C) Ausgewählte Olefinierungsbeispiele. D) Tandemsequenz aus photoelektrochemischer Olefinierung und *E/Z*-Isomerisierung, E) Anwendung auf die Synthese von funktionellen Polymermonomeren. [a] Wenn nicht anders angegeben: Phosphinat-Substrate mit $\text{X} = \text{Cl}$; [b] aus Phosphinat mit $\text{X} = \text{Br}$. n.d.: nicht nachgewiesen.

riskiert die Hydrolyse oder eine E_2 -Eliminierung, während die direkte Veresterung von 4-Vinylbenzoesäure (thermisch instabil) mit einem Radikalstabilisator (BHT) problematisch ist. Beim Erforschen des Mechanismus hinter der *E/Z*-Isomerie von Stilben zeigte sich die Notwendigkeit von e-PRC-Katalysator, Licht und Spannung. Es ist zudem bekannt, dass die emittierende Spezies **"BuO-NpMI**⁻* eine Lebensdauer im Nanosekundenbereich besitzt, die jedoch nicht durch Zugabe von **22a** gelöscht wird. Beides deutet daher auf eine Rolle dieser Spezies in der die *E/Z*-Isomerisierung hin. Bei diesem langlebigen Emitter ist es zudem wahrscheinlich, dass es sich um einen Quartett-Zustand, $^4\text{[}^t\text{BuO-NpMI}^-]^*$, han-

delt, der durch ISC aus einem höherenergetischen Dublett-Zustand resultiert. Die Energie dieses emittierenden Zustands ($E^{0,0}$) war identisch zu den Triplett-Energien von Übergangsmetall-Photokatalysatoren, die bekannt für *E/Z*-Photoisomerisierung von Olefinen sind,^[51] und lag auch im Bereich der Triplett-Energien von Stilbenen. Um der Ursache hinter dem Unterschied in katalytischen Aktivität zwischen **"BuO-NpMI** und **NpMI** auf den Grund zu gehen, wurde eine Kombination von CV-, EPR- und rechnerischen Untersuchungen der freien C(sp³)-O-Bindungsenergien (BDFEs) notwendig. Hierbei wurde festgestellt, dass sich Grundzustands-Reduktionspotentiale ($E_{1/2} = -1,3$ V vs. SCE) und UV/Vis-Eigenschaften beider e-PRCats in neutraler sowie radikal anionischer Form annähernd decken. Die Tatsache, dass der anfängliche SET-Schritt ebenfalls für beide Katalysatoren abläuft, lässt darauf schließen, dass es sich bei der C(sp³)-O-Bindungsspaltung um den reaktivitätsbestimmenden Schritt handelt. Analog zu ihrer Studie zu **TPA**^{•+}^[20] ergab die Bestrahlung der UV/Vis-Banden des Katalysators im nahen IR-Bereich keine Umwandlung, was auf eine Anti-Kasha-Photochemie aus einem angeregten Dublett-Zustand höherer Ordnung schließen lässt. In Anbetracht 1) der ultrakurzen Lebenszeiten ähnlicher Radikalanionen im angeregten Zustand (***PDI**⁻, ***NDI**⁻, Tabelle 1), die eine diffusionsgesteuerte Photochemie verhindern, 2) der Tatsache, dass die Katalysatorarchitektur in der Lage war, einen C-O-Bindungsspaltungsschritt zu beeinflussen, und 3) der Beteiligung angeregter Dublett-Zustände höherer Ordnung schlugen die Autoren eine Vorkomplexierung von Phosphinat-substraten mit **"BuO-NpMI**⁻ vor. Im Gegensatz zur früheren **TPA**^{•+}-Studie^[20] der Autoren konnte jedoch kein spektroskopischer (UV/Vis/EPR) Beleg dafür erbracht werden. Die Autoren begründeten dies damit, dass eine Vorkomplexierung an der *N*-Aryl-Gruppe stattfindet, die spektroskopisch nicht nachweisbar ist. Spindichte und der Chromophor des Radikalanions sind an der Naphthalin-Gruppe lokalisiert, die orthogonal dazu und nicht elektronisch mit der *N*-Aryl-Gruppe verbunden ist. Zur Untermauerung dieser Annahme wurde eine starke Korrelation zwischen abnehmender sterischer Hinderung an den *ortho*-Positionen des *N*-Aryl-Teils der e-PRC-Katalysatoren und zunehmender Reaktivität von **22a** als Modellsubstrat festgestellt (Abbildung 15). Variationen in der Elektronik des Naphthalin-Motivs (**25a,b**) verbesserten die Aktivität gegenüber **NpMI** nicht. Zwei zusätzliche Alkoxy-substituenten an den *meta*-Positionen (**25c**) verringerten die Aktivität im Vergleich zu **"BuO-NpMI**. DFT-Berechnungen (ω B97X-D) ergaben mehrere mögliche Vorkomplexierungen zwischen **22a** und **NpMI**⁻ oder **"BuO-NpMI**⁻. In allen Fällen ähnelten die konvergierten Strukturen einer „Zange“, bei der zwei aromatische Gruppen von **22a** über eine T- π - und eine π - π -Wechselwirkung mit der *N*-Anilin-Einheit wechselwirkten (Abbildung 16). Die freien Bindungsenergien (G_{bind}) waren dabei immer für **"BuO-NpMI**⁻ günstiger als für **NpMI**⁻. Schließlich ergaben Berechnungen des angeregten Zustands (DFT-MCRI) von **"BuO-NpMI**⁻, dass der Übergang bei ca. 430 nm ($D_0 \rightarrow D_n$) einen Ladungstransfer vom Naphthalin-Einheit zur *N*-Anilin-Einheit beinhaltet (Abbildung 17). Diese Berechnungen und deren gute Übereinstimmung mit experimentellen UV/Vis-

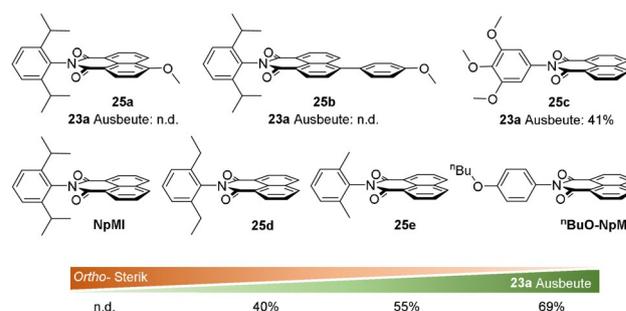


Abbildung 15. Beziehung zwischen Katalysatorstruktur und katalytischer Aktivität. n.d.: nicht ermittelt.

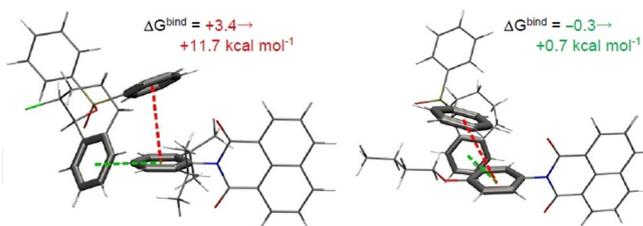


Abbildung 16. Beispiel konvergierter Vorkomplexierungen für **22a** mit **NpMI**⁻ (links) oder **"BuO-NpMI**⁻ (rechts). Gezeigt sind zwei mögliche Anordnungen, weitere Strukturen sind der angegebenen Literatur^[19a] zu entnehmen.

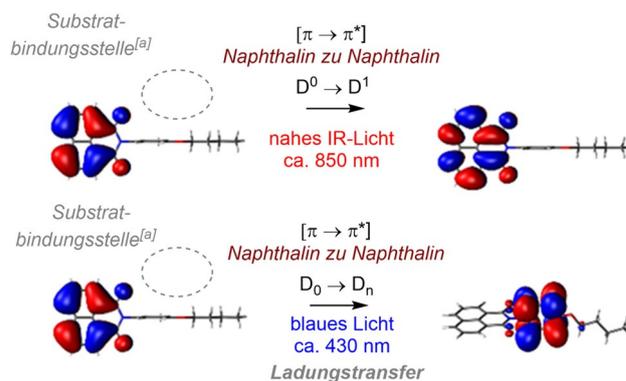


Abbildung 17. Orbitalübergänge $D_0 \rightarrow D_1/D_n$ der Photoanregung von **"BuO-NpMI**⁻. [a] Bindungsstelle durch DFT berechnet.

Spektren legen daher nahe, dass die Lokalisierung der Elektronendichte im angeregten Zustand (D_n) am *N*-Anilin stattzufinden hat, um einen SET zu ermöglichen. Eine engere Vorkomplexierung von **22a** und **"BuO-NpMI**⁻ fördert in diesem Zusammenhang wahrscheinlich die C(sp³)-O-Bindungsspaltung.

C(sp²)-O- und C(sp³)-NR₃-Spaltungen: Wickens und Mitarbeiter haben kürzlich ihre Arylhalogenid-Reduktionsmethodik auf Arylpseudohalogenide ausgedehnt.^[19j] Phosphonierte Phenole und Anilinsalze können durch e-PRC in einer Hydrodefunktionalisierung reduziert werden (Abbildung 18A). Alternativ kann das Arylradikal auch durch Triethylphosphit, *N*-Methylpyrrol oder B₂pin₂ abgefangen werden (Abbildung 18B). Die Inspiration hierfür stammt aus

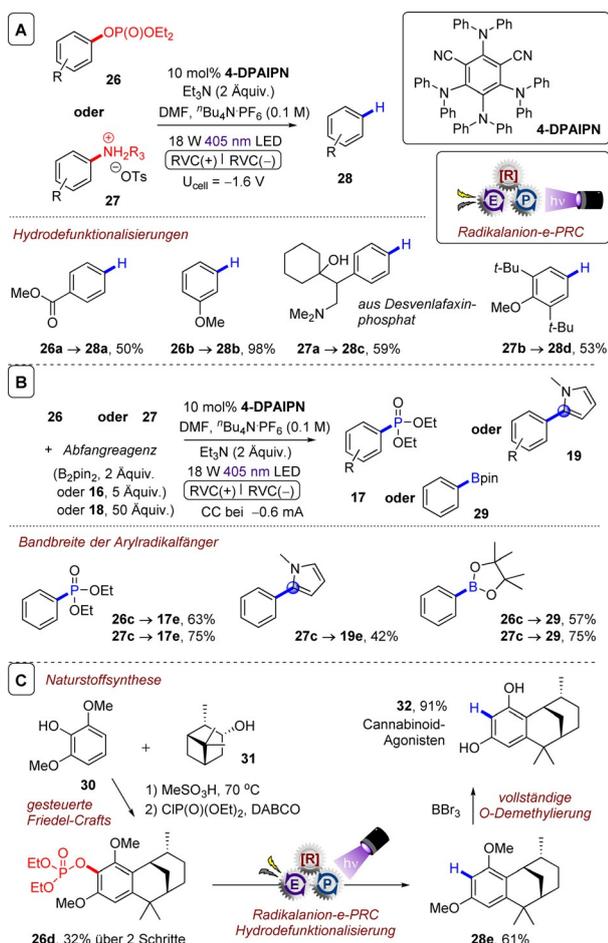
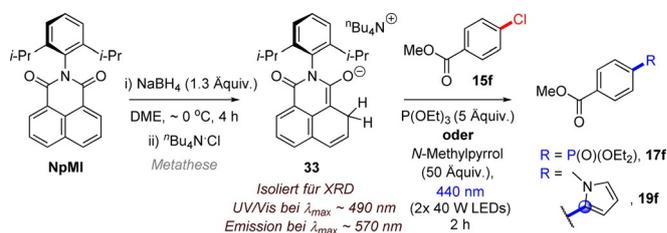


Abbildung 18. e-PRC-Reduktion von phosphonierten Phenolen und Anilinsalzen. A) Substratspektrum der Hydrodefunktionalisierung. B) Substratumfang des Aryl-Radikalabfangs. C) Anwendung in der alkalimetallfreien Synthese eines Cannabinoid-Agonisten.

früheren Arbeiten der Autoren^[18c] und Berichten von Lariov^[50] und König,^[52] die reduktive Spaltungen starker Bindungen und Borylierungen von Arylradikalen durch Photokatalyse, mit protonengekoppeltem Elektronentransfer^[50] oder einem EDA-Komplex, demonstrierten.^[52] Die Reaktionen wurden in geteilter H-Zelle mit einem konstanten Potential, 10 Mol-% Katalysatorladung und 2 Äquivalenten an Et₃N in der kathodischen Kammer (terminales Reduktionsmittel) durchgeführt. Die synthetische Anwendung wurde anhand der Li-Metall-freien Synthese eines Resorcin-Cannabinoid-Agonisten demonstriert.^[53] Das Phenol **30** wurde hierzu in einer Friedel-Crafts-Reaktion mit **31** umgesetzt und anschließend mittels e-PRC zu **28e** hydrodefunktionalisiert. Eine vollständigen O-Demethylierung führt dann zu **32** (14% über drei Schritte). Obwohl Isophthalonitril-Strukturen in der PRC weit verbreitet sind, stellen dieser Bericht^[19f] und die Arbeit zu deren conPET-Chemie^[19g] die ersten Publikationen über Isophthalonitril-Radikalanionen in reduktiven, katalytischen Umwandlungen dar. **4-DPAIPN** ähnelt strukturell den cyansubstituierten Triarylaminen, der oxidativen e-PRC.^[20] Es ist daher interessant, dass die Familie der Triarylamine sowohl in reduktiven als auch in oxidativen e-PRC-

Reaktionen verwendet werden kann. Eine Analyse der Reaktionsgeschwindigkeit belegte die verbesserte Stabilität von **4-DPAIPN** gegenüber dem zuvor berichteten Katalysator (**NpMI**). **NpMI** zersetzte sich unter den gewählten Bedingungen zunehmend, wodurch der zeitliche Umsatz sank. Der anschließende, erneute Anstieg bedeutet zudem, dass eine Form des zersetzten Katalysators ebenfalls katalytisch (wenn auch weniger) aktiv ist. Dies deckt sich auch mit dem jüngsten Bericht von Nocera et al.,^[19f] die das Elektrolyseprodukt von **NpMI** (irreversible Reduktion bei $-2,3$ V) analysierten. Die Elektrolyse bei $U_{\text{cell}} = -3,0$ V ergab eine Spezies, die bei ($\lambda_{\text{max}} = 480\text{--}500$ nm) absorbiert und bei ($\lambda_{\text{max}} = 560\text{--}580$ nm) emittiert. Die Spektren dieses Abbauprodukts stimmen demnach mit denen eines durch Umsatz von **NpMI** mit NaBH₄ (in DME) oder TBAF (in DMAc) erhaltenen Abbauprodukts überein. Die durch XRD nachgewiesene Struktur des Hydrid-Addukts **33** (Schema 2) ist bei Bestrahlung mit 440 nm photoaktiv. In Gegenwart von stöchiome-



Schema 2. Bei der chemischen Reduktion von **NpMI** entsteht ein Hydrid-Addukt, das als stöchiometrisches Photoreduktionsmittel bei der Kopplung eines aktivierten Arylchlorids dient.

trischen Mengen an 4-Methylchlorbenzoat (**15f**) sowie einem Überschuss an P(OEt)₃ und *N*-Methylpyrrol konnten **17f** und **19f** durch ¹H-NMR nachgewiesen werden. Nocera stellte daher die Beteiligung von Radikalanionen-Photokatalysatoren infrage^[18c] und postulierte, dass **NpMI**⁻ zu kurzlebig sei ($\tau = 24$ ps), um eine diffusionsgesteuerte Photochemie zu ermöglichen. Spezies **33**, die als Produkt der elektrolytischen Zersetzung angenommen wird, ist hingegen ausreichend langlebig ($\tau = 20$ ns). Die photoreduktive Aktivität von **NpMI**⁻ kann auf Basis der kinetischen Analyse von Wickens, die eindeutig das Vorhandensein mehrerer (mindestens zweier) aktiver Katalysatoren während der e-PRC-Reaktionen belegt, nicht ausgeschlossen werden.^[19f]

Trotz der Fluoreszenzlöschung von **33** durch das aktivierte Arylchlorid **15f** konnte kein Radikal abgefangen werden. Es besteht die Möglichkeit, dass es sich bei dem emittierenden Zustand (ES₁) in der Studie von Barham und König^[19q] um **33** oder eine verwandte Spezies handelt. Bei einem Vergleich fällt auf, dass 1) die UV/Vis-Absorptionen (max) von **NpMI**⁻, trotz der unterschiedlichen Lösungsmittel DMAc^[19r] vs. MeCN,^[19q] innerhalb von ± 10 nm übereinstimmen, sich die ES₁ jedoch in Peakform und Maxima (um ca. 40 nm) unterscheiden,^[19q] und dass 2) deutlich niedrigere Zellpotentiale für die Elektrolyse ($U_{\text{cell}} = -1,6$ V) verwendet wurden. Sowohl in der Spektroskopie als auch bei Reaktionen mit $U_{\text{cell}} = -3,0$ V wurden unlösliche komplexe Gemische erhalten.^[19q] Der Vorschlag einer diffusionsgesteuerten SET-Pho-

tochemie durch **33**^[19r] ist demnach zwar spannend, kann aber die 1) klare Struktur-Aktivitäts-Beziehungen am *N*-Anilin von Katalysatoren des **NpMI**-Typs,^[19q] 2) die Reduktion von nicht aktivierten Arylchloriden wie PhCl/4-Chloranisol (**15a**),^[18c] 3) deutliche Auslöschung von UV/Vis/EPR-Signalen bei Bestrahlung der Radikalanionen in Anwesenheit von Substraten^[4a,19q,s] und 4) fehlende Fluoreszenzlöschung von längerlebigen emittierenden Spezies (ns oder s) des Radikalanionen^[4g,19q] nicht erklären. Anionische Spezies mit geschlossener Schale könnten allerdings, wie von Miyake vorgeschlagen, Reservoirs/Vorläufer für Radikalanionen-Photokatalysatoren sein.^[4g]

Zukunftsperspektiven: Die e-PRC mit Radikalanionen ist ein rasch wachsender Bereich, der 1) neue Möglichkeiten für synthetische Umwandlungen, einschließlich der Funktionalisierung komplexer Moleküle, 2) Zugang zu Redoxprozessen mit extrem hoher Energie unter äußerst milden Bedingungen zur Spaltung oder Bildung starker Bindungen und 3) neue Möglichkeiten für Selektivität, die sich von den herkömmlichen Parametern der SOE und PRC (Redoxpotentiale) unterscheiden, bietet. So ähnlich sich conPET und e-PRC auch im Hinblick auf die Katalysatoren und deren Verhalten im angeregten Zustand sind, so unterscheiden sich die beiden Konzepte nach erfolgreichem SET gravierend. Hier bietet e-PRC den attraktiven und einzigartigen Vorteil, dass das „radical-polar crossover“ vom Benutzer durch das Potential gesteuert wird. Angesichts der zentralen Bedeutung einer Vororientierung in der Radikalanionen-Photokatalyse besteht eine besonders spannende Perspektive darin, 1) die SET-Chemoselektivität und/oder 2) die nachfolgenden Bindungsspaltungen/-bildungen zu steuern, ähnlich dem „Schlüssel-Schloss“-Prinzip der Enzymkatalyse. In der Tat erhalten nicht-kovalente Wechselwirkungen (Dispersion, π - π -Stapelung) zunehmend Aufmerksamkeit in der Katalyse.^[54] Ein weiteres aufkommendes Thema ist der Zugang zu angeregten Zuständen höherer Ordnung, der Anti-Kasha-Photochemie.^[4g,19q,20] Dieses Phänomen an sich bestätigt die Vororientierung von Substrat und Photokatalysator, da sich so erklären lässt, weshalb SET schneller als eine interne Umwandlung des angeregten Zustands höherer Ordnung ($D_n \rightarrow D_1$) stattfindet. Durch die Reaktion aus höheren angeregten Zuständen kann man sich die gesamte Redoxenergie der sichtbaren Photonen zunutze machen, während bei der konventionellen PRC ein Großteil durch interne Umwandlung verloren geht. Folglich wird das Redoxfenster der Umwandlungen drastisch erweitert, und Substrate jenseits typischer Lösungsmittelfenster (MeCN/DMF) können einbezogen werden. Die ultrakurze Zeitskala, innerhalb derer der SET stattfinden muss, schützt das Reaktionsgemisch vor extremen Redoxpotentialen. Die In-situ-Erzeugung hat damit einen klaren Vorteil gegenüber den permanent hohen Zellpotentialen der Elektrolyse. Theoretisch sollten die Vorkomplexierung und die Anti-Kasha-Photochemie die photochemische Reaktions-(Quanten-)Effizienz zusätzlich erhöhen. In der Praxis besitzen e-PRC-Reaktionen mit Radikalanionen jedoch lange Reaktionszeiten. Ein besseres Verständnis der Faktoren, die bei der Vorkomplexierung eine Rolle spielen, ist daher unerlässlich. Während sich Quantenausbeuten und Lebenszeiten für angeregte Zustände mit closed shell leicht ermitteln lassen, ist

die Untersuchung von doppelt angeregten Zuständen mit open shell ein schwieriges Unterfangen, das anspruchsvollere spektroskopische und theoretische Techniken erfordert. Abgesehen davon müssen solvatisierte Elektronen^[4g] und die Zersetzung von Radikalanionen-PRC-Katalysatoren in Closed-Shell-Katalysatoren (***DCA⁻** und ***NpMI⁻**)^[19p,r] als alternative Mechanismen erforscht werden. Die begrenzte Anzahl an Berichten über die Skalierbarkeit von e-PRC mit Radikalanionen ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass 1) geteilte Zellkonfigurationen benötigt werden, und 2) ein konstantes Potential für eine selektive Aktivierung des e-PRC-Katalysators erwünscht ist.

2. Photokatalysator-Elektrorecycling

Die zweite Unterkategorie von e-PRC, die als „Recycling-e-PRC“ bezeichnet wird, umfasst den Umsatz eines Photokatalysators, des PRC, dessen neutraler Grundzustand eine farbige Spezies darstellt. Abbildung 19 zeigt die Strukturen von PRC-Katalysatoren, die bei Recycling e-PRC verwendet werden; ihre photophysikalischen Eigenschaften werden an anderer Stelle ausführlich beschrieben.^[2c,e,38,55] Beim Recycling-e-PRC ist das verfügbare „Redoxfenster“ nicht größer als bei der PRC. Stattdessen liegt der Hauptvorteil in der Substitution von Oxidations- oder Reduktionsmitteln durch die Elektrochemie (Abbildung 20), sodass diese oder deren Nebenprodukte die Folgeprozesse und/oder die Produktisolierung nicht weiter verkomplizieren.^[9,56,57] Dies bedeutet nicht, dass Oxidations- oder Reduktionsmittel immer vollständig vermieden werden; sie können weiterhin für die Reaktion der Gegenelektrode erforderlich sein. Allerdings handelt es sich hierbei meist um mildere, atomeffizientere Alternativen wie Protonen oder Wasser. Darüber hinaus

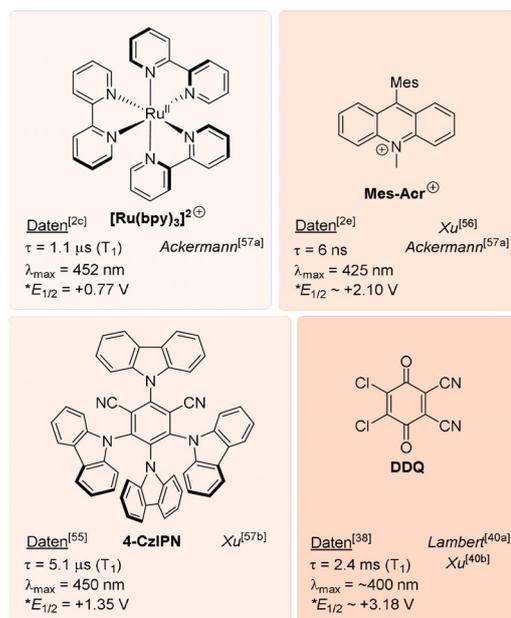


Abbildung 19. PRC-Katalysatoren der Recycling-e-PRC. Rotschattierung als Indikation der Oxidationsstärke. Ausgewählte photophysikalische Eigenschaften und das Redoxpotential sind gegeben.

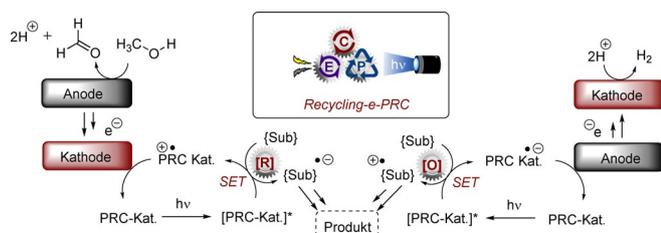


Abbildung 20. Konzept des Elektrocyclings von Photokatalysatoren (Recycling-e-PRC).

bietet eine geteilte Zellkonfiguration die Möglichkeit, Additive räumlich von der gewünschten Reaktion zu trennen. In einer bahnbrechenden Publikation^[9,10] berichtete Xu über Recycling-e-PRC unter Verwendung des Fukuzumi-Katalysators **Mes-Acr⁺** in einer Minisci-Kopplung von Alkyltrifluorboraten mit Heteroarenen in ungeteilter Zelle.^[56] Inspiriert durch diesen Bericht sind in den letzten Jahren verschiedene Anwendungen der Recycling-e-PRC entstanden.^[40,57] Recycling-e-PRC profitiert dabei von der guten Charakterisierung der PRC-Katalysatoren und deren langlebigen, angeregten Zuständen. Im Gegensatz zur Radikalionen e-PRC kommen bei Recycling-e-PRC meist ungeteilte Zellen oder modulare Rezirkulationsaufbauten zum Einsatz. In den meisten Berichten zu Recycling-e-PRC können so problemlos Gramm- bis Multigramm-Reaktionen erreicht werden, was die Praxisnähe und Robustheit der Technologie belegt.

C(sp²)-H-Trifluormethylierung: Ein elegantes Beispiel für Elektrocycling des Photokatalysators ist der Bericht von Ackermann und Mitarbeitern über die PEC-C(sp²)-H-Trifluormethylierung von Arenen und Heteroarenen unter anodischer Oxidation und mit Langlois' Reagenz (**34**), CF₃SO₂Na (Abbildung 21).^[57a] Bei der Anregung des organischen Farbstoffs **Mes-Acr⁺** (Katalysator **a**) mit sichtbarem Licht geht der angeregte Zustand ***Mes-Acr⁺** mit dem CF₃SO₂-Anion einen SET ein, um die reduzierte Acridinyl-Radikalform des Katalysators und das CF₃SO₂• (**34'**) zu bilden. Durch den Verlust von SO₂ entsteht das aktive Trifluormethanradikal **36**, welches das Aren **1a** angreift und **37** bildet. Bei der SET-Oxidation von **37**, entweder durch **Mes-Acr⁺** oder durch die Anode, entsteht das Kation **37⁺**, das ein Proton verliert und das trifluormethylierte Produkt **35a** bildet. Die erzeugten Protonen werden kathodisch zu H₂ reduziert, was den Katalysekreislauf schließt. In der Zwischenzeit wird der Photokatalysator durch anodische Oxidation seiner Acridinyl-Radikalform an der C_(Filz)-Anode mit konstanten 4,0 mA regeneriert. Der alternative Einsatz von **Ru(bpy)₃²⁺** (Katalysator **b**) wurde ebenfalls optimiert. Diese Methode ermöglicht die C(sp²)-H-Trifluormethylierung einer Reihe von Arenen, einschließlich elektronenreicher und elektronenarmer Arene, sowie verschiedener Heteroarene (**35b–35e**, Abbildung 21 D). Als bahnbrechendes Beispiel für die Übertragung der PEC auf einen kontinuierlichen Prozess wurde eine elektrochemische Durchflussspule mit C_(Filz)-Anode und Nickelkathode vor eine beleuchtete Photodurchflussspule aus Fluorpolymer geschaltet (Abbildung 21 B). Nach 12 Stunden Rezirkulation der Reaktions-

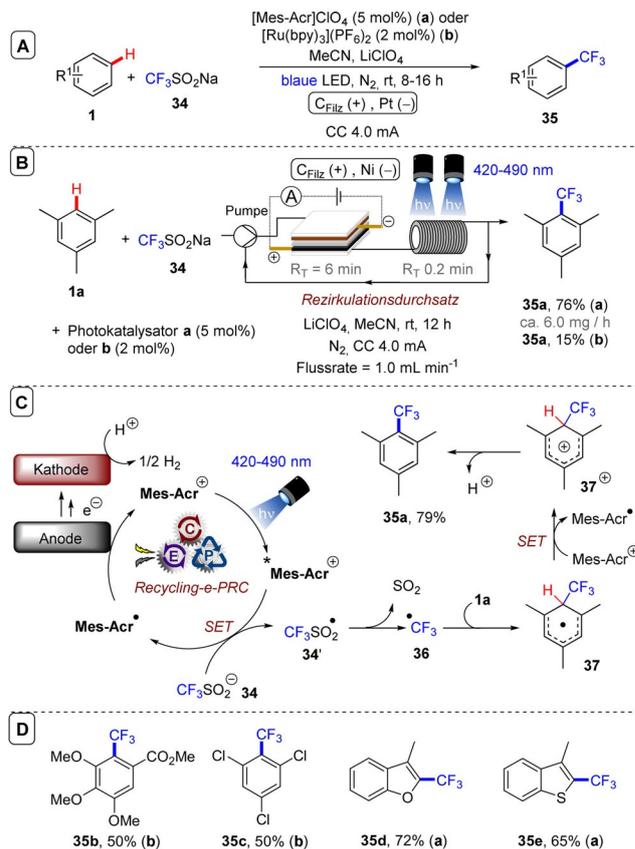


Abbildung 21. a) C(sp²)-H-Trifluormethylierung durch CF₃SO₂Na, Graphit-Filz (C_(filz))-Anode (Pt-Kathode) und Photokatalysator. b) C-H-Trifluormethylierung in einem kontinuierlichen Aufbau (Flussrate 1.0 mL min⁻¹; R_T „pro Durchlauf“ = 6 min). c) Angenommener Mechanismus. d) Ausgewählte Substrate.

mischung wurde, unter Verwendung von Katalysator **a**, **35a** in 76% erhalten (Katalysator **b** war weniger aktiv). Um die einfache Integration von kontinuierlichen Prozessen mit analytischen Technologien (PATs)^[58] zu demonstrieren, verwendeten die Autoren ein Inline-NMR-Spektrometer zur Überwachung der Reaktion. Hierbei beobachteten sie mittels ¹⁹F- und ¹H-NMR das Wheland-Areniumkation **37⁺** als langlebiges Zwischenprodukt. Dies zeigt, dass kontinuierliche Prozesse durch die konstante Konzentration an reaktiver Spezies eine wichtige Rolle in der Untersuchung von SET-Reaktionsmechanismen spielen.

C(sp²)-C(sp³)-Kopplung: Aufbauend auf ihren früheren Arbeiten zur C(sp²)-C(sp³)-Minisci-Kopplung von Heteroarenen **30** mit Alkyltrifluorboraten^[56] berichtete Xu über die direkte decarboxylierende C-H-Alkylierung von Heteroarenen **38**. Bei der damit ersten Synergie von PEC mit Cer-Photokatalyse^[59] mittels RVC-Anode und CeCl₃·7H₂O als Photokatalysator-Vorläufer (Abbildung 22)^[57b] findet zunächst eine erste anodische Oxidation von Ce^{III} zu Ce^{IV} statt (Abbildung 22 B). Die folgende Koordination von Ce^{IV} an die Carbonsäure **39** führt zur Bildung des Komplexes **39'**. Der photoinduzierte Ladungstransfer (LMCT) regeneriert Ce^{III} und bildet das Carboxylradikal **41**, das decarboxyliert wird und dann als Alkylradikal **42** vorliegt. In Anbetracht der protischen Reaktionsbedingungen nahmen die Autoren an, dass

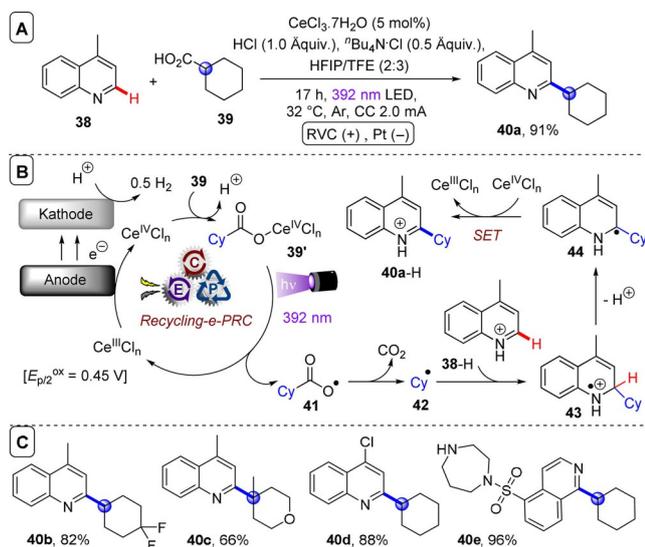


Abbildung 22. A) Decarboxylierende C-H-Alkylierung von Heteroaromen mit RVC-Anode (Pt-Kathode) und $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. B) Angenommener Mechanismus. C) Ausgewählte Beispiele.

das Alkylnitrilradikal **42** an das protonierte Substrat **38-H** addiert, um ein transientes Radikalkation **43** zu bilden, das wiederum ein Proton verliert und **44** bildet. Eine stark exotherme Oxidation von **44** durch Ce^{IV} führt dann zum Produkt **40a-H**. Die Bandbreite der Carbonsäuren (primäre, sekundäre, tertiäre, α -Alkoxy- und aliphatische) und die Funktionalisierung verschiedener N-Heteroarene, einschließlich bioaktiver Moleküle wie **40e** (Fasudil), demonstrieren die Leistungsfähigkeit der Methode (Abbildung 22C).^[60] Im selben Bericht wurde zudem die decarboxylierende Radikalbildung bei der PEC-Carbamylierung von Heteroaromen durch **4CzIPN** gezeigt (Abbildung 23).^[57b] Nach der Photoanregung von **4CzIPN** zu $^3\text{4CzIPN}^*$ bildet die SET-Oxidation des Oxalats **45'** durch Decarboxylierung das Carbamoylnitrilradikal **47**, das das protonierte Substrat **38-H** angreift (Abbildung 23B). Das Radikalkation **48** wird anschließend entweder durch die Pt-Kathode oder durch $^-\text{4CzIPN}$ zu **49** reduziert. Es wird weiter angenommen, dass die anodische Oxidation von **49** unter Verlust von H_2 zu einer Aromatisierung und dem protonierten Produkt **46-H** führt. Als alternative Route wurde diskutiert, ob die Deprotonierung von **48** ein Radikal (**50**) bildet, das durch **4CzIPN** oder die Anode oxidiert wird. Die Bandbreite der Substrate umfasste verschiedene Beispiele für Oxalsäuren (mit primären, sekundären und tertiären N-Substituenten) und verschiedene elektronenarme N-Heteroarene (**46a-e**), einschließlich des Antihistamins Loratadin,^[61] **46e** (Abbildung 23C). Es war außerdem möglich, das Verfahren auf Alkyloxalate als Vorläufer für Alkylnitrilradikale auszudehnen, wodurch kein Übergangsmetallkatalysator mehr notwendig ist (Abbildung 24).^[57c] Angeregtes **4CzIPN** oxidiert Alkyloxalat **51**, um nach doppelter Decarboxylierung das Alkylnitrilradikal **42** zu erhalten (Abbildung 24B). Der Mechanismus folgte dann dem für Carbamoylnitrilradikale vorgeschlagenen Weg (Abbildung 22), um **40a-H** zu erhalten. Trotz der Eignung für sekundäre und tertiäre Oxalate (Abbildung 24C) waren primäre Oxalate als Alkylnitrilradikalvorläufer ungeeignet.

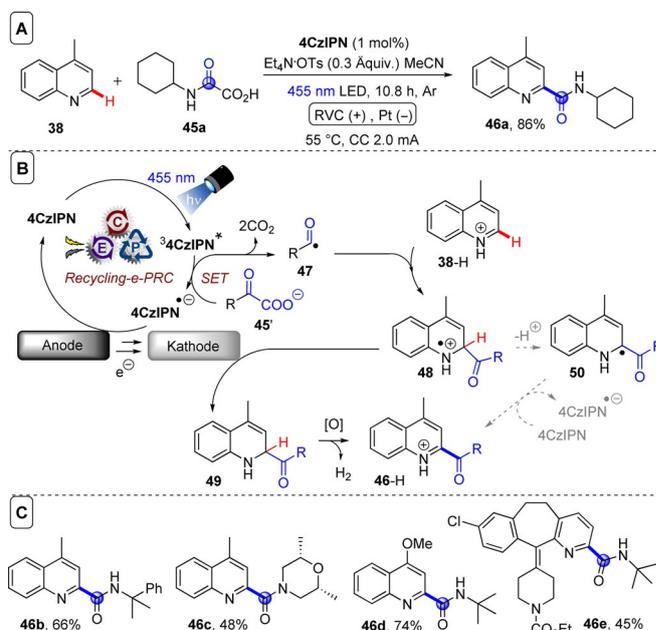


Abbildung 23. A) Decarboxylierende C-H-Carbamylierung von Heteroaromen mit RVC-Anode (Pt-Kathode) und **4CzIPN** als Photokatalysator. B) Angenommener Mechanismus. C) Ausgewählte Beispiele.

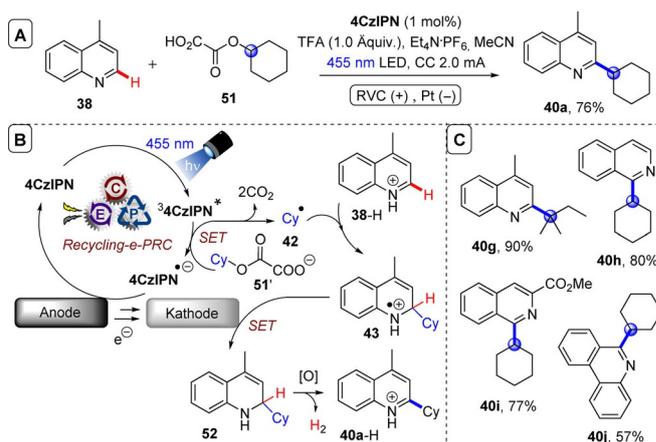


Abbildung 24. A) C-H-Alkylierung von Heteroaromen mit Alkyloxalaten mit RVC-Anode (Pt-Kathode) und **4CzIPN** als Photokatalysator. B) Angenommener Mechanismus. C) Ausgewählte Beispiele.

C(sp²)-O/N-Bindungsknüpfung: Bisher haben sich die behandelten Beispiele auf C(sp²)-C-Bindungen konzentriert. Es können jedoch auch C(sp²)-O- und C(sp²)-N-Bindungen durch Recycling-e-PRC gebildet werden. **DDQ** ist als neutraler Photokatalysator (+3,18 V vs. SCE) ein starkes Oxidationsmittel aus dem langlebigen Triplett-Zustand.^[38] Trotz seines Absorptionsmaximums bei etwa 400 nm wird **DDQ** meist mit blauem (455 nm) Licht angeregt. Noch vor den aktuellen Berichten über Recycling-e-PRC gelang der Gruppe von König die photokatalytische Oxidation elektronenarmer Arene durch $^3\text{DDQ}^*$ in Gegenwart von *tert*-Butylnitrit und molekularem Sauerstoff.^[39] Inspiriert durch dieses frühe Werk und ihre eigenen Arbeiten zu Aren-Azo-

lierungen vom S_NAr -Typ durch Recycling-e-PRC^[9,62] berichtete die Lambert-Gruppe kürzlich über die Acetoxylierung von Arenen unter Verwendung von **DDQ** (Abbildung 25).^[40a] Anhand von Benzol (**1e**), das zu Phenol (**54a**) hydroxyliert wird, erfolgte eine ausführliche Optimierung des Prozesses. Kontrollreaktionen bestätigten die Notwendigkeit von Licht, Katalysator und Spannung (Abbildung 25 A). Direkte Elektrolyse über 48 h bei einem Potential von $U_{\text{cell}} = +3,2$ V ergab kein Produkt (vermutlich fand, wie zuvor bei der Radikalionen-e-PRC berichtet,^[18a] eine Zersetzung statt). Die e-PRC ist hier damit der SOE klar überlegen. Als Mechanismus wurde die SET-Oxidation von Aren **1** durch ${}^3\text{DDQ}^*$, gefolgt von der nukleophilen Addition des Heteroatom-Partners **53** an das Radikalkation $\mathbf{1}^+$, vorgeschlagen (Abbildung 25 B). DDQ^- wird protoniert und abstrahiert ein Wasserstoffatom (HAT) von **55**, um das Produkt **54** zu bilden. Auf diese Weise wurde eine Reihe von elektronenarmen Arenen (**54a–g**) in mäßigen bis sehr guten Ausbeuten (30–76%) hydroxyliert und acetoxyliert (Abbildung 25 C); hierbei wurden zudem bemerkenswerte Selektivitäten beobachtet.

Aliphatische Alkohole, endständige Alkine und benzyli-sche Positionen wurden allesamt toleriert, wohingegen dies in einer direkten Elektrolyse wahrscheinlich nicht der Fall ist.

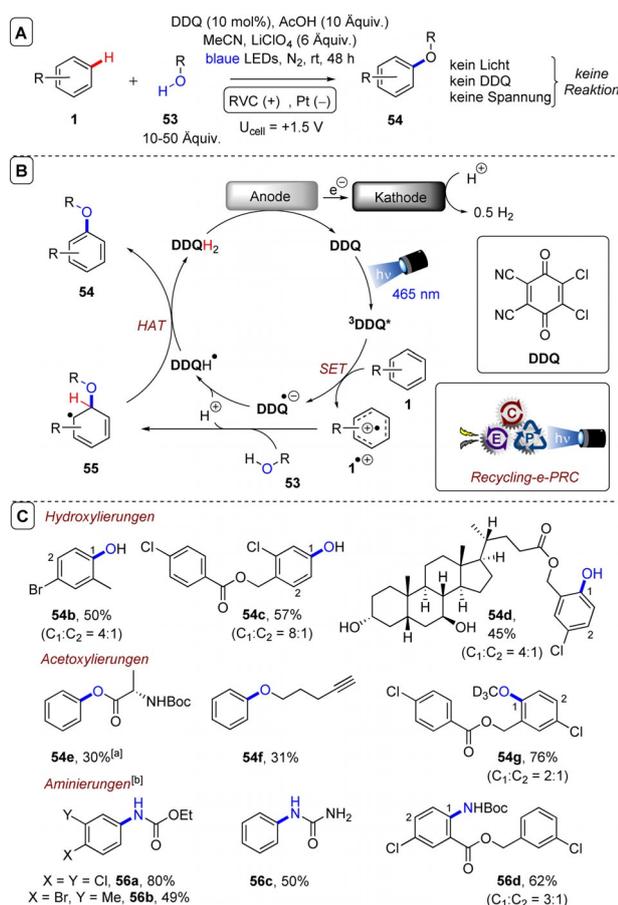


Abbildung 25. A) C(sp²)-H-Acetoxylierung von Aromaten mit einer RVC-Anode (Pt-Kathode) und **DDQ** als Photokatalysator. B) Angenommener Mechanismus. C) Ausgewählte Beispiele. [a] Boc-Ala-OH-substituiert für die AcOH-Zusätze. [b] 3–15 Äquiv. an Amid/Carbamat Nucleophil.

Aminierungen waren mit freien Amiden, Carbamaten und Harnstoffen möglich, wobei die Produkte **56a–d** in zufriedenstellender bis hoher Ausbeute (49–80%) erhalten wurden. Die Substratbreite der Aminierungspartner in jeder dieser Klassen war allerdings auch relativ eng.

In einem spannenden Vergleichsexperiment (Abbildung 26 A) wurde Benzol (**1e**) selektiv hydroxyliert, während Anisol (**1k**) und Trifluortoluol (**1j**) nicht reagierten. Dies zeigt die Notwendigkeit, das Redoxpotential des angeregten Katalysators an das Substrat anzupassen. So liegt Trifluortoluol jenseits der Möglichkeiten von ${}^3\text{DDQ}^*$ (und ${}^*\text{TAC}^{2+}$, $>3,3$ V vs. SCE, könnte aber unter Umständen durch ${}^*\text{TdCBPA}^+$, bis zu $+4,4$ V vs. SCE, aktiviert werden). Anisol hingegen ist leicht oxidierbar und wird daher wahrscheinlich von ${}^3\text{DDQ}^*$ oxidiert. Ein schneller Elektronenrücktransfer (BET) gibt daher eine plausible Erklärung dafür, dass die Folgeprozesse von $\mathbf{1k}^+$ nicht ablaufen.^[63] Zusammenfassend ist diese Recycling-e-PRC dem vorangegangenen PRC-Bericht^[39] überlegen. Das Anlegen einer konstanten Spannung macht den Einsatz von molekularem Sauerstoff und teurem *tert*-Butylnitrit überflüssig. Der Verzicht auf diese beiden sicherheitstechnisch bedenklichen Reaktanten eröffnet auch die Anwendung in größerem Maßstab.^[64] So konnte die Hydroxylierungsreaktion von Benzol zu Phenol in einem rezirkulierten Durchflussaufbau erfolgreich hochskaliert werden (Abbildung 26 B). Die elektrochemische Regeneration von **DDQ** wurde in einer ungeteilten Zelle durchgeführt, während das Reaktionsgemisch durch eine mit blauen LEDs bestrahlte Spule (Verweilzeit $R_T = 3$ min/Durchlauf) rezirkuliert wurde. Durch Verlängerung der bestrahlten Spule und eine insgesamt höhere Reaktionszeit konnte die Reaktion, ohne merklich geringere Ausbeute an **54a**, von 0,4 auf 15 mmol skaliert werden. Das Verfahren ist sicher und kosteneffizient.

Xu und Mitarbeiter berichteten ebenfalls über die Heteroaminierung von Arenen unter Verwendung von **DDQ** (Abbildung 27 A).^[40b] Im Vergleich zum Bericht der Lambert-Gruppe wurde eine höhere Beladung an **DDQ** (20 Mol-%), jedoch deutlich weniger Elektrolyt (0,1 Äquiv.) und Aminierungspartner (2 Äquiv.) eingesetzt. Dieser Unterschied kann aus dem Einsatz eines konstanten Stroms (2 mA) an-

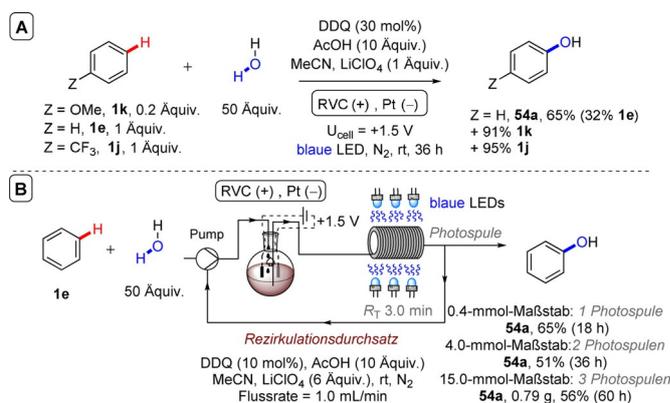


Abbildung 26. A) Kontrollexperiment zum Vergleich zwischen Aromaten unterschiedlicher elektrischer Eigenschaften in der Recycling-e-PRC-Hydroxylierung. B) Rezirkulierende Recycling-e-PRC-Hydroxylierung von Benzol.

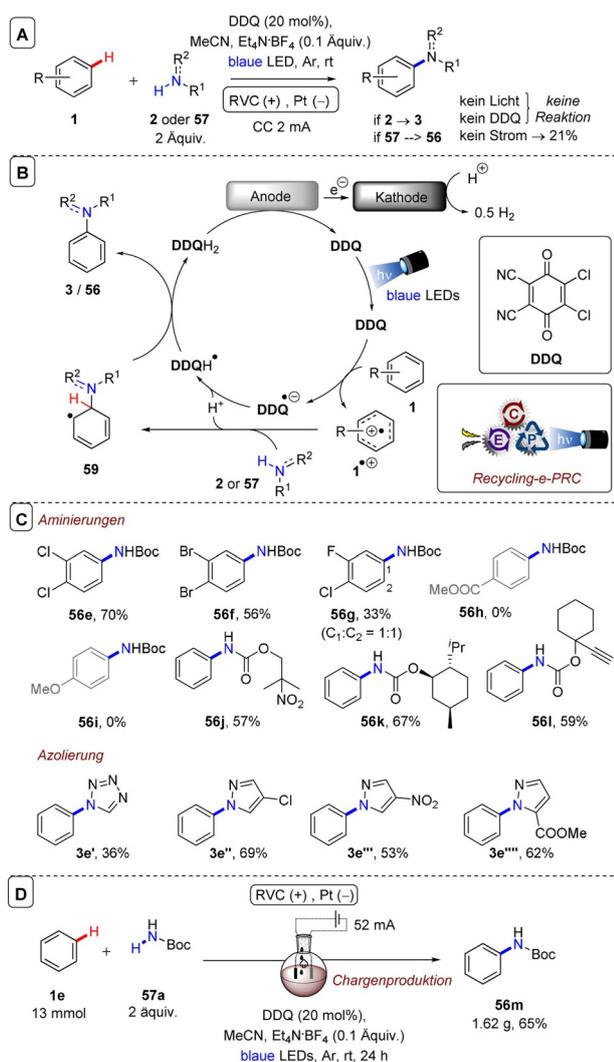


Abbildung 27. A) C(sp²)-H-Aminierung von Aromaten mit Carbamaten durch eine RVC-Anode (Pt-Kathode) und DDQ als Photokatalysator. B) Angenommener Mechanismus. C) Ausgewählte Beispiele. D) Reaktion im Gramm-Maßstab.

stelle einer konstanten Spannung resultieren. Hydroxylierungen und Acetoxylierungen wurden im Artikel nicht untersucht. Der Mechanismus deckt sich mit dem von Lambert vorgeschlagenen Reaktionsweg (Abbildung 27B).^[40a] Das Spektrum der untersuchten Aminierungspartner war deutlich breiter, einschließlich Azolierungen, und lieferte mäßige bis hohe Ausbeuten (36–70%, Abbildung 27C). Analog zu Lamberts Bericht war Anisol nicht reaktiv. ³DDQ* war außerdem nicht in der Lage, Methylbenzoat umzusetzen – Dihalogenbenzole markieren die Obergrenze des Möglichen. Obwohl unter den gewählten Bedingungen^[40b] keine sehr elektronenarmen Arene aktiviert werden konnten (wohingegen e-PRC mit TPAs Acetophenon aktivieren konnte),^[20] war die Ausbeute an azolierten, dihalogenierten Arenen höher als durch Radikationen-e-PRC.^[18a,20] Zudem war das Aren **1** das limitierende Reagenz, während bei der oxidativen Radikationen-e-PRC (ca. 1 mL)^[18a,20] und conPET (ca. 8 mL)^[4] ein Überschuss notwendig ist. Der Überschuss bei der Radikationen-e-PRC ist wahrscheinlich für eine Vor-

komplexbildung zwischen Katalysator und Aren erforderlich, während ³DDQ* langlebig genug für eine diffusionskontrollierte Photochemie ist. Durch Vergrößerung der Elektrodenoberfläche und höheren Strom (52 mA) konnte die Xu-Gruppe die Aminierung von Benzol zu **56m** im Gramm-Maßstab durchführen (Abbildung 27D). Um die Regioselektivitäten der Reaktion besser zu verstehen, wurden DFT-Berechnungen an den Radikalkationen von Arylhalogeniden durchgeführt. Die berechneten LUMOs zeigten, dass stets die *para*-Positionen die größten Orbitalkoeffizienten hatten. Dies erklärt erstmalig die Regioselektivität der nucleophilen Addition in solchen Radikation-S_NAr-Reaktionen von elektronenarmen Arenen.

Skalierbare Synthese von Acridiniumsalzen: Die Xu-Gruppe stellte außerdem eine Bibliothek an 3/6-substituierten Acridinium-PRC-Katalysatoren aus einem Acridinium-Kern **60** unter Verwendung von Trifluoroboratsalzen her (Abbildung 28A).^[57d,e] Die Reaktionen wurden iterativ durchgeführt, um monosubstituierte **61** (74–97%, Abbildung 28B) oder bisubstituierte Katalysatoren **62/63** (31–83%, Abbildung 28C) zu erhalten. Beeindruckend ist, dass in jedem Schritt verschiedene Trifluoroboratsalze verwendet werden können, wodurch unsymmetrische 3,6-disubstituierte Acridiniumsalze erhalten werden. Im photochemischen Schritt des Mechanismus (Schritt 1) (Abbildung 29A) wird **60**, angeregt durch das Alkyltrifluoroboratsalz, zu **64** reduziert. Durch die Addition eines vom Trifluoroborat abgespaltenen Alkylradikals an **64** entsteht dann **65**. Im elektrochemischen Schritt (Schritt 2) wird TEMPO zu **66** oxidiert, das dann zu TEMPO-H reagiert und **65** in **61** umsetzt. An der Kathode wird TEMPO-H dann, unter Freisetzung von H₂, zu TEMPO⁻ reduziert. Durch oxidativen SET wird TEMPO an der Anode rückgebildet.

Zur Umsetzung im Gramm-Maßstab wurde eine 0,05 M Lösung von **60** (R = Ph) durch eine beleuchtete Spule in einen elektrochemischen Reaktor geleitet. Das Produkt der ersten Funktionalisierung wurde mit KPF₆ gewaschen, und die Einzelschritte wurden wiederholt, um 10,9 g (80% über zwei Schritte) *N*-PhMes-Acr (Struktur in Abbildung 1) zu erhalten. Ein halbkontinuierlicher Aufbau konnte 2,0 g **60** (R = Ph) in 1,4 g *N*-PhMes-Acr (51% über beide Schritte) umwandeln (Abbildung 29B). Hierbei fanden die Autoren heraus, dass Et₃N die elektrovermittelte Dehydrierung von **65** verbessert, allerdings den photochemischen Schritt beeinträchtigt. Die Base wurde daher vor der zweiten Umsetzung mit TfOH neutralisiert. Um den Wert ihres 3,6-disubstituierten Acridiniumsalzes (**62**) zu demonstrieren, verglich Xu die photokatalytische decarboxylierende Konjugataddition von **67** mit **68** an einer Reihe etablierter Photokatalysatoren (Abbildung 29C).

Während unsubstituiertes Mes-Acr⁺ (**60**, R = Me), ein Iridium-Photokatalysator und **4CzIPN** nur Spuren an Produkte lieferten, war das 3,6-*tert*-Butyl-disubstituierte Acridiniumsalz (*N*-PhMes-Acr) wirksam, und der neuartige Katalysator **62b** lieferte gar eine nahezu quantitative Ausbeute an **69**. Interessanterweise wurde außerdem festgestellt, dass die Art der Substituenten an den 3,6-Stellungen die Lebenszeit stark beeinflusst. Die Lebenszeit von *N*-PhMes-Acr (T₁) beträgt ca. 6,1 ns (Tabelle 1), während die von **62c** viel länger

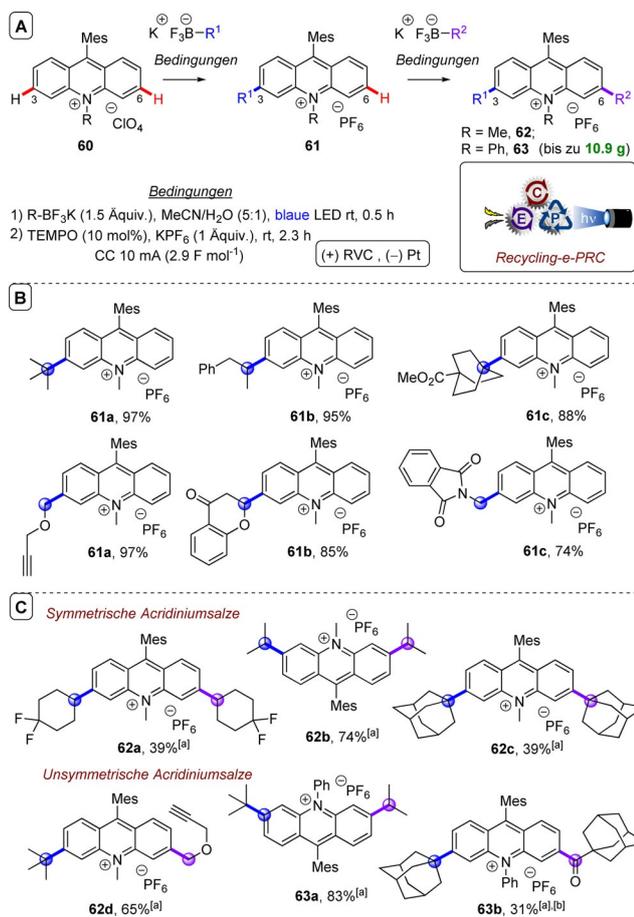


Abbildung 28. A) Iterative Synthese von 3,6-disubstituierten Acridiniumsalzen als PRC-Katalysatoren. B) Ausgewählte Beispiele von mono-substituierten Produkten. C) Ausgewählte Beispiele von disubstituierten Produkten. [a] Ausbeute über zwei Schritte. [b] Ein auf 1,4-Dihydropyridin basierender Alkyldonor wurde verwendet.

(30,7 ns) und damit sogar die längste jemals für ein Acridiniumsalz berichtet Lebenszeit war.

Zukunftsperspektiven: Recycling-e-PRC ebnet den Weg zu mehr Nachhaltigkeit und Sicherheit in der Photokatalyse, indem sie Redoxreagenzien durch billige, ungefährliche Elektrochemie ersetzt. Im Gegensatz zur Radikationen-e-PRC, bei der in der Regel hohe Konzentrationen an Elektrolyten (0,1 M) verwendet werden, wird in der Recycling-e-PRC möglichst wenig Leitsatz eingesetzt. Dass tatsächlich oft weniger als 1 Äquivalent notwendig ist, ist wohl mitunter dem einfacheren Aufbau in ungeteilter Zelle und dem geringeren Elektrodenabstand zu verdanken. Die Anwendbarkeit der Technologie liegt auf der Hand: von der Funktionalisierung pharmazeutisch relevanter Moleküle bis hin zur Synthese neuartiger Acridiniumgerüste, als attraktive funktionelle Materialien und Photokatalysatoren. Jüngste Fortschritte zeigen, wie Recycling-e-PRC in rezirkulierten oder halb-kontinuierlichen Durchflusssystemen die Skalierbarkeit von Reaktionen ermöglicht, zumindest bis in den Multigramm-Maßstab. Der Einsatz von reduktiver Recycling-e-PRC ist jedoch noch nicht erforscht worden. Außerdem entsteht oftmals Wasserstoffgas, das bisher nicht weiterverwendet wird.

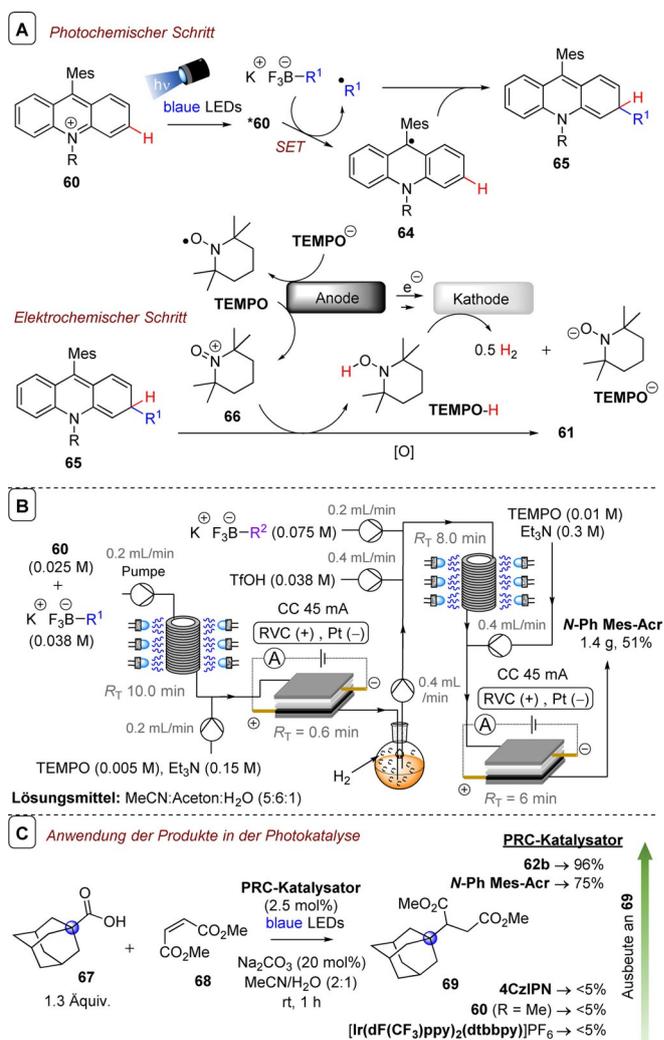


Abbildung 29. A) Angenommener Mechanismus für jeden Einzelschritt. B) Kontinuierliche photoelektrochemische Ende-zu-Ende-Synthese von funktionalisierten Acridiniumsalzen. C) Anwendung von 3,6-disubstituierten Acridiniumsalzen in der Photokatalyse.

Die synthetische Nutzung des Nebenprodukts (z. B. Verwendung von H₂ in einer anschließenden katalytischen Hydrierung,^[7b,65] die Durchführung einer gepaart-elektrolytischen Reaktion^[66] oder schlichtweg die Isolierung des Wasserstoffs) wird die Effizienz verbessern und die Nachhaltigkeit weiter steigern. Generell wird die Abschaffung von unproduktiven Reaktionen an der Gegenelektrode zugunsten eines gepaarten elektrolytischen Systems als notwendig erachtet.^[67]

3. HAT-Photoelektrochemie

Durch photokatalytische SET-Redoxaktivierungen oder direkte elektrochemische Umsetzung nur schwer zugängliche Radikale können durch HAT erzeugt werden.^[12,68] In diesem Abschnitt wird daher auf C(sp²)-C(sp³)- und C(sp³)-N-Kopplungen^[70] näher eingegangen. Photoelektrochemische HAT-Mittel und deren Eigenschaften^[12c,f,18a,51a,69-72] sind in Abbildung 30 aufgelistet. Lambert und Mitarbeiter berichte-

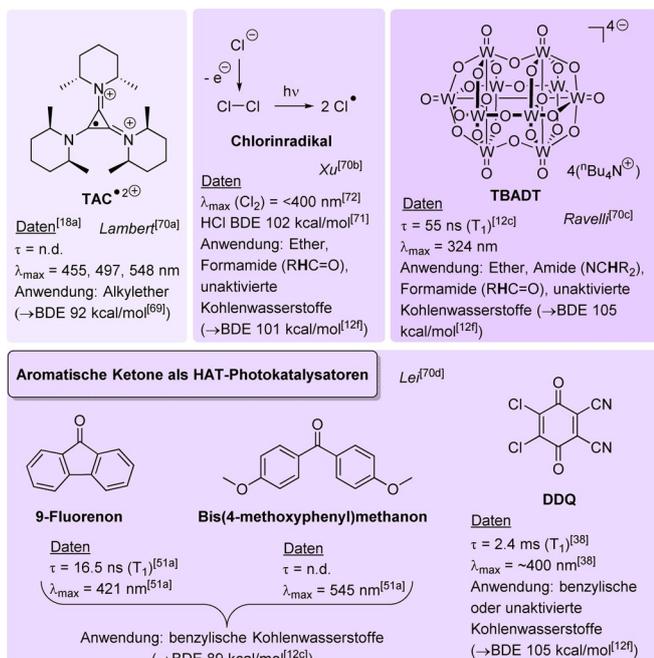


Abbildung 30. Photoelektrochemische HAT-Reagenzien. Violett-schattierung als Indikation der C-H-Abstraktionsstärke. Ausgewählte photo-physikalische Eigenschaften und BDE-Daten sind gegeben.

ten über eine photoelektrochemische HAT-Aktivierung von C(sp³)-H-Bindungen an Alkylethern (**70**, **75**).^[70a]

Hierfür wurde erneut das Trisaminocyclopropankation (TAC⁺), das für Radikationen-e-PRC-Superoxidationen entwickelt wurde, als Katalysator eingesetzt. Nach anodischer Oxidation von TAC⁺ und der Photoanregung von TAC^{•2+} können C(sp³)-H-Bindungen von Ethern durch HAT gespalten werden, wodurch sich sp³-Radikale **79** bilden (Abbildung 31 D). Diese können dann 1) eine Minisci-Reaktion mit Chinolinderivaten wie **71** eingehen und Produkte wie **72–74** bilden (Abbildung 31 A); 2) eine 1,4-Addition an elektronenarme Alkene oder Alkine **76** zu Produkten wie **77 a–d** durchführen (Abbildung 31 B); oder 3) weitere Oxidation zu Oxocarbenium-Ionen sowie nukleophile Azolierung mit N-Heteroarenen **2** durchlaufen, um die Produkte **78 a–d** zu bilden (Abbildung 31 C). Die Ausbeuten dieser nachgeschalteten Transformationen waren mäßig bis ausgezeichnet (31–89%). Nach dem von den Autoren vorgeschlagenen HAT-Schritt setzt TAC-H²⁺ ein Proton frei, das dann an der Kathode zu Wasserstoff reduziert wird. Die Beobachtung eines kinetischen Isotopeneffekts (KIE, $k_{\text{H/D}} = 3,0$) bestätigte die C-H-Spaltung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Trotz der offensichtlichen Sperrigkeit von *TAC^{•2+} sahen die Autoren die hohe Selektivität für sekundäre C(sp³)-H > tertiäre C(sp³)-H als Bestätigung ihres Mechanismus an. Die Lebenszeit von *TAC^{•2+} ist nicht bekannt, jedoch aufgrund der doppelten Anregung wahrscheinlich sehr kurz. Ein HAT könnte daher eine Vorkomplexierung von Ethern und TAC^{•2+} erfordern.

Die Gruppe um Xu berichtete über eine elegantes, photoelektrochemisches Verfahren zur Aktivierung von C(sp³)-H-Bindungen unter Verwendung von Chlorradikalen als In-

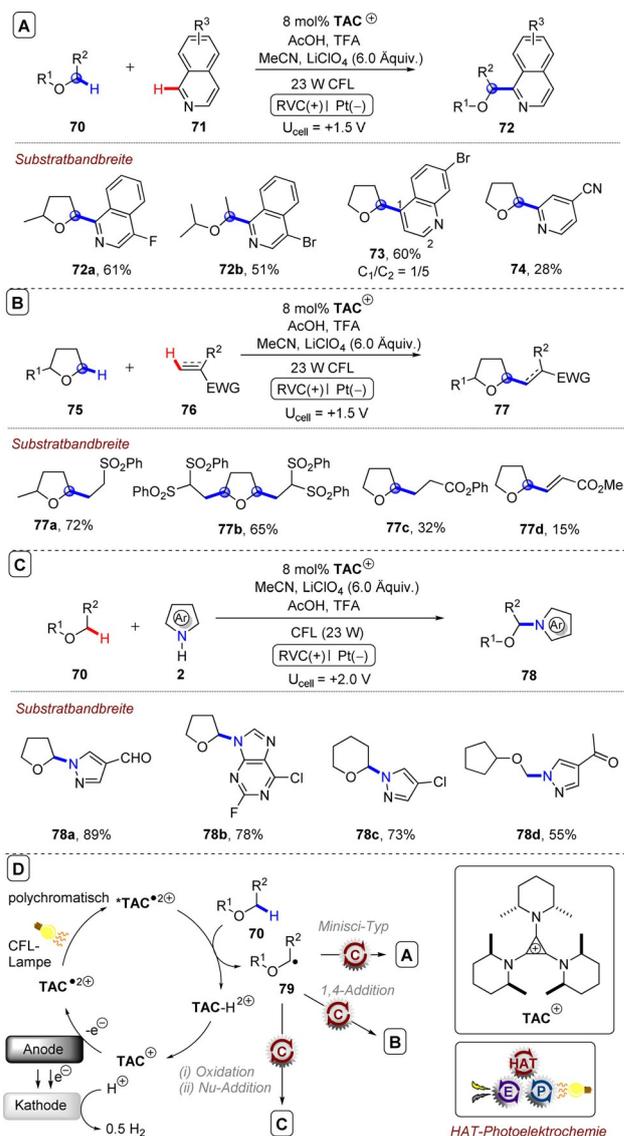


Abbildung 31. A) Photoelektrochemische HAT-Aktivierung von Alkylethern durch ein photoangeregtes Cyclopropan-Radikalkation und die Beteiligung von Ether-sp³-Radikalen an einer Reaktion vom Minisci-Typ. B) 1,4-Addition von Ether-sp³-Radikalen an elektronenarmen Alkenen und Alkinen. C) Oxidation von Ether-sp³-Radikalen und nucleophile Azolierungen. D) Angenommener photoelektrochemischer HAT-Mechanismus.

situ-HAT-Reagenz.^[70b] Das dabei erzeugte C(sp³)-Radikal (**83**) wurde erneut in Minisci-Reaktionen mit Heteroarenen verwendet (Abbildung 32 A). Im vorgeschlagenen Mechanismus findet zunächst eine anodische Oxidation von Cl⁻ zu Cl₂ statt. Die Bestrahlung mit Licht führt dann zur Homolyse von Cl₂,^[73] wobei Cl[•] als starkes HAT-Reagenz entsteht. Durch die kontinuierliche In-situ-Erzeugung von Cl₂ durch anodische Oxidation und dessen stetigen Verbrauch in der Reaktion wird der direkte Einsatz von hochgiftigem Cl₂-Gas vermieden (Abbildung 32 B). Die hohe Bindungsdissoziationsenthalpie (BDE) von HCl (102 kcal mol⁻¹)^[71] bedeutet, dass Cl[•] wiederum ein leistungsfähiges HAT-Reagenz darstellt und erfolgreich verschiedenste C(sp³)-H-Bindungen in einem thermodynamisch günstigen Prozess spalten kann.

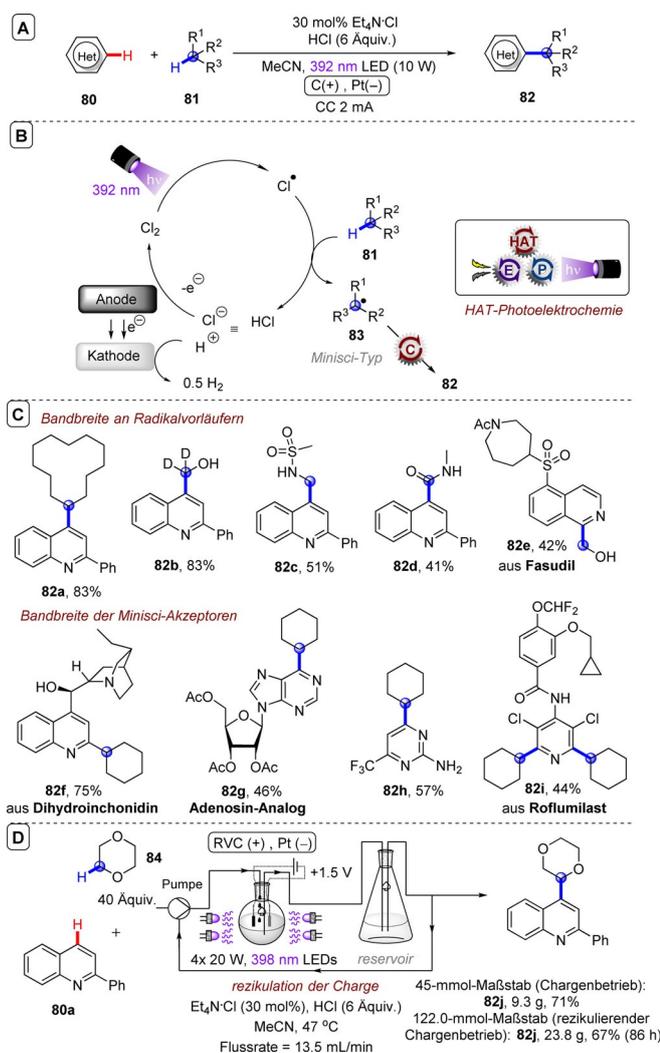


Abbildung 32. A) Photoelektrochemisch erzeugte Chlorradikale bei der $C(sp^3)$ -H-HAT-Aktivierung für eine Reaktion vom Typ einer Minisci-Reaktion. B) Angenommener Mechanismus. C) Ausgewählte Beispiele. D) Photoelektrochemische HAT-Aktivierung in einem Kreislaufprozess anhand von 1,4-Dioxan in einer Minisci-Reaktion.

Neben Ethern konnten die Radikale auch aus Formamiden und sogar Kohlenwasserstoffen gebildet werden. Die Bandbreite der Substrate war demnach, was sowohl die Vorläufer der Radikale als auch die Heteroarene betrifft, relativ groß. Zudem wurden viele empfindliche funktionelle Gruppen toleriert, sodass die Produkte **82a–f** in mäßigen bis ausgezeichneten (40–94%) Ausbeuten isoliert werden konnten (Abbildung 32C). Die Möglichkeit, photo- oder elektroaktivierte Photokatalysatoren (**TBADT**, **TAC**) durch das leicht zugängliche Cl^{\bullet} aus HCl zu ersetzen, ist ein entscheidender Vorteil dieser Methode. Große Ansätze (45 mmol) sind zudem ohne erhebliche Einbußen der Ausbeute möglich. Durch die Rezirkulation der Reaktionsmischung konnten gar 122 mmol an **82f** hergestellt werden (Abbildung 32D). Wie bei früheren photoelektrochemischen Reaktionen des Minisci-Typs (Abschnitt 2) wurden komplexe und bioaktive Moleküle wie Dihydroinchonidin, Fasudil, Roflumilast sowie ein Adenosin-Analogen im Spätstadium funktionalisiert (Abbil-

dung 32C). Da dieser Prozess die photoelektrochemische Erzeugung von Chlorradikalen beinhaltet, ist zu erwähnen, dass über die photoelektrochemische Erzeugung von Iodradikalen (als HAT-Reagenz) an benzylichen Positionen bereits von Stahl und Mitarbeitern berichtet wurde.^[74] Eine ausführliche Besprechung findet sich in einem früheren Übersichtsartikel.^[9]

Es ist bekannt, dass der photoangeregte Zustand von Tetra-*n*-butylammoniumdecaoxowolframat, **TBADT** ($(^nBu_4N)_4[W_{10}O_{32}]$), einer der stärksten bekannten HAT-Katalysatoren ist. **TBADT** abstrahiert Wasserstoffatome von starken $C(sp^3)$ -H-Bindungen, darunter Alkylether, Alkylnitrile und sogar leichte Kohlenwasserstoffe wie Methan.^[12a,c,f] Ravelli und Mitarbeiter haben nun kürzlich das Elektrorecycling von **TBADT** in einem photoelektrochemischen HAT-Prozess vorgestellt (Abbildung 33A).^[70c] Photoangeregtes **TBADT** spaltet die $C(sp^3)$ -H-Bindungen von Nitrilen und Carbonylen sowie von Kohlenwasserstoffen durch HAT, um $C(sp^3)$ -Radikale und **TBADT-H** zu bilden. Unter Verwendung von Benzothiazol (**85**) als $C(sp^3)$ -Radikalfänger konnten die Kopplungsprodukte **86a–d** in moderaten bis exzellenten Ausbeuten (47–88%) isoliert werden (Abbildung 33C). **TBADT** wird dann bei sehr niedrigem Potential ($\Delta E_{WE-RE} = +0,15$ V) durch anodische Oxidation in einer geteilten Zelle aus **TBADT-H** regeneriert (Abbildung 33B). Da nur eine solch geringes Potential notwendig ist, war es sogar möglich, die Reaktion mit AAA-Batterien zu betreiben.

Untersuchungen mittels Laserflashphotolyse bestätigten, dass der angeregte Zustand $^3TBADT^*$ durch **81** und durch einen Dihydro-Vorläufer von **86** gequench wird, nicht aber mit dem Elektrolyten $LiNTf_2$ interagiert.

Die Gruppe um Lei berichtete über eine photoelektrochemische oxidative Azidierung von $C(sp^3)$ -H-Bindungen in einer ungeteilten Zelle, bei der die Elektrochemie mehrere Transformationen steuert (Abbildung 34A).^[70d] Nach Photoanregung eines aromatischen Ketonkatalysators (**Kat.**) und

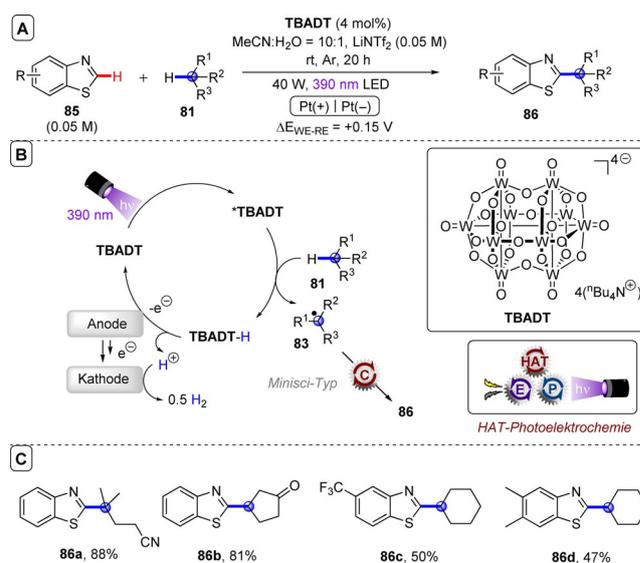


Abbildung 33. A) Photoelektrochemischer HAT durch das Elektrorecycling von **TBADT** ($(^nBu_4N)_4[W_{10}O_{32}]$). B) Angenommener Mechanismus. C) Ausgewählte Beispiele.

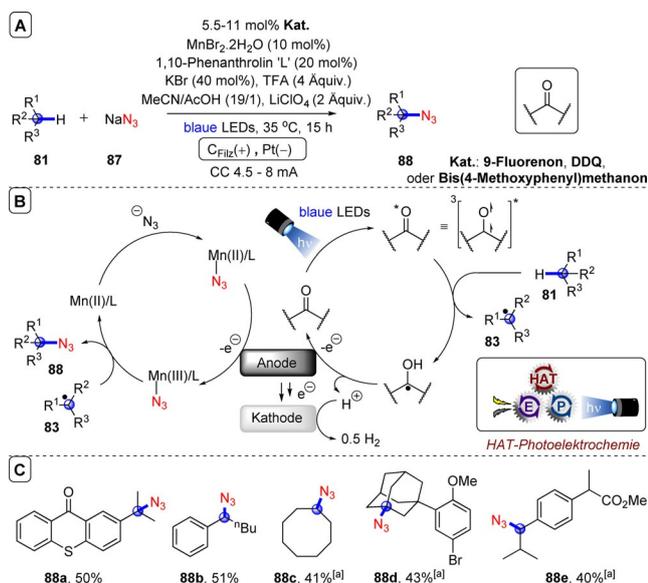


Abbildung 34. A) Photoelektrochemischer HAT zur Azidierung von C(sp³)-H-Bindungen. B) Angenommener Mechanismus. C) Ausgewählte Beispiele. [a] Kat. = DDQ.

dessen Intersystem Crossing (IC) in den langlebigen Triplett-Anregungszustand kann dieser ein C(sp³)-H-Atom von aktivierten benzylic Positionen (wenn Kat. = 9-Fluorenol oder Bis(4-methoxyphenyl)methanol) oder von nicht aktivierten Kohlenwasserstoffen (wenn Kat. = DDQ) abstrahieren. Das entstandene C(sp³)-Radikal **83** reagiert dann mit einer Mn^{III}-Azidkomplex-Spezies unter Bildung des azidierten Produkts **88**. Dieser Mn^{III}-Azidkomplex wird elektrochemisch in situ aus seinem Vorläufer-Mn^{II}-Azidkomplex generiert. Die Autoren nehmen zudem an, dass die Reoxidation des Katalysators zurück zum Carbonyl ebenfalls durch anodische Oxidation vermittelt wird (Abbildung 34B), während die freigesetzten Protonen an der Kathode zu Wasserstoff reduziert werden. Benzyliche und nicht aktivierte Kohlenwasserstoffe wurden erfolgreich azidiert, und eine breite Palette an Produkten (**88a–e**) wurde in mäßigen bis ausgezeichneten (31–99%) Ausbeuten erhalten (Abbildung 34C). Die Reaktivität und Selektivität waren bei der 3°-Benzyl-C(sp³)-H-Azidierung im Allgemeinen höher als bei 2°-Benzyl-Azidierungen. Durch eine längere Reaktionszeit (72 h) war auch die Azidierung eines Cumenderivats im Grammmaßstab (71%) erfolgreich. Azidierungen bioaktiver Moleküle wie eines Differin-Vorläufers und Ibuprofen-Methylesters (**88d,e**) waren durch die Verwendung von DDQ möglich. In ihren mechanistischen Studien stellten die Autoren mittels zyklischer Voltammetrie fest, dass die Oxidation von NaN₃ bei niedrigerem Potential als die der Substrate oder der Photokatalysatoren stattfand. Dies veranlasste sie zu der Annahme, dass bevorzugt das Azidradikal gebildet wurde. Als Beleg dafür zeigten sie, dass TEMPO die Reaktion hemmt und sich durch EPR-Messungen Azidradikale nachweisen ließen. Dass

die Reaktion auch im Dunkeln ohne Katalysator in nennenswertem Umfang ablief (45%), erklärten sie damit, dass das Azidradikal auch einen HAT einleiten kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Bestrahlung ist jedoch merklich höher (61%).

4. Reaktor-Plattformen

Von zentraler Bedeutung für die Entdeckung neuer PEC-Reaktionen und die Akzeptanz in der Industrie ist die Entwicklung robuster Reaktorplattformen. Zu diesem Zweck haben Schiel und Mitarbeiter bei Boehringer Ingelheim einen 3D-gedruckten Photoreaktor entwickelt, der zwei austauschbare kommerzielle Hochleistungs-LED-Lampen und bis zu sechs Proben-Vials aufnehmen kann (Abbildung 35A).^[75] Der Reaktor zeichnet sich durch eine hervorragende Reproduzierbarkeit, sowohl von Vial zu Vial, als auch bezüglich der PRC-Reaktionsausbeuten aus. Durch den Austausch des Vial-Halters kann der Reaktor eine ungeteilte photoelektrochemische Zelle aufnehmen, die durch einen handelsüblichen Potentiostat angetrieben wird.^[76]

Die Recycling-e-PRC zur Heteroaren-Carbamoylierung^[57b] ließ sich damit erfolgreich reproduzieren und lieferte **46f** in 83% Ausbeute (Abbildung 35B). Da sich ein Potentiostat ebenfalls durch 3D-Druck in einen kompakten elektrochemischen Durchflussreaktor umwandeln lässt,^[77] ist es wahrscheinlich, dass bald maßgeschneiderte und kommerzielle Batch- und Durchflusssysteme verfügbar sein werden.

Eine zentrale Herausforderung bei der Entdeckung molekularer photoelektrochemischer Reaktionen ist die Anzahl der Variablen, die bei der Kombination von SOE und PRC auftreten. Lichtwellenlänge, Lichtintensität, Stromstärke, Potential, Elektrodenmaterialien, Bauform der Zelle (geteilt oder ungeteilt), Temperatur, Wahl und Konzentration des

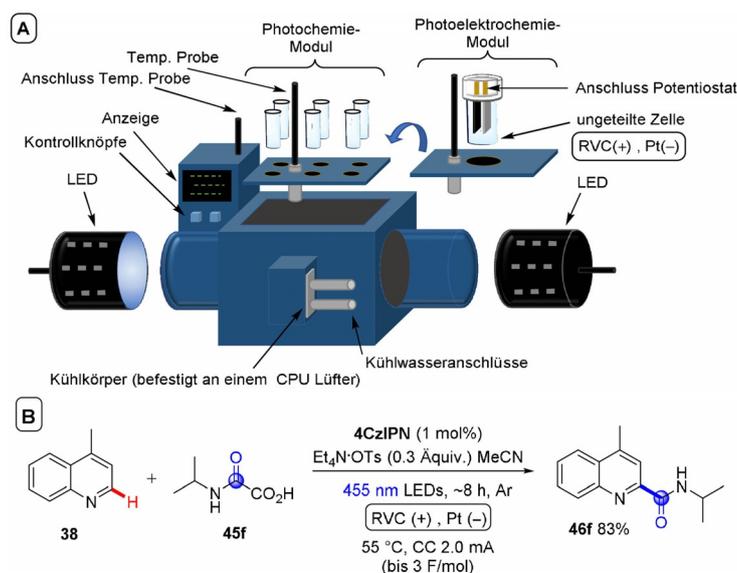


Abbildung 35. A) Ein 3D-gedruckter Reaktor für photochemische und photoelektrochemische Reaktionen. B) Anwendungen in der Recycling-e-PRC zur Carbamoylierung von Heteroaromaten.

Katalysators sowie Wahl und Konzentration des Elektrolyten beeinflussen alle das Reaktionsergebnis. Der kritische Einfluss von Lichtintensität und Reaktionstemperatur bei der PRC wurde erst kürzlich hervorgehoben.^[78] Da damit mehrere Variablen gleichzeitig untersucht werden können, bietet das Hochdurchsatz-Screening ein leistungsfähiges Instrument für die Entdeckung von Reaktionen.^[79] Lin, Lehnerr, Kalyani und Mitarbeiter entwickelten nun einen kompakten elektrochemischen Mikro-Hochdurchsatzreaktor, mit dem erfolgreich bis zu 24 Bedingungen einer Radikationen-e-PRC-Reaktion gleichzeitig untersucht werden können (Abbildung 36), inklusive Kontrollreaktionen.^[80] Der Reaktor steigerte, wahrscheinlich durch die erhöhte Lichtübertragung im Mikromaßstab und die optische Leistung der LEDs, die Reaktionsgeschwindigkeit um das Dreifache. Die Reproduzierbarkeit von Vial zu Vial war hoch (identische Reaktionen mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 75 % ergaben eine Standardabweichung von 5 %), was die Robustheit des Systems belegt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Die synthetische Photoelektrochemie (PEC) mit in situ erzeugten homogenen Photokatalysatoren ist ein schnell wachsendes Forschungsgebiet in der Einelektronentransferchemie und der organischen Synthese. Die elektrochemisch vermittelte Radikationen-Photoredox-Katalyse (e-PRC) verschiebt die Grenzen des Machbaren, indem sie beispiellose Oxidationen und Reduktionen auf kontrollierte und selektive Weise ermöglicht. Die Vorkomplexierung von Sub-

strat und Katalysator bietet in diesem Zusammenhang eine überzeugende Interpretation der Reaktivitätsmuster und eine aufregende neue Möglichkeit der Selektivitätskontrolle. Konventionelle Parameter wie das thermodynamische Redoxpotential und ihr Einfluss auf den Erfolg der Reaktion werden nun infrage gestellt. Die Recycling-e-PRC ist der konventionellen Photoredox-Katalyse in Bezug auf Nachhaltigkeit, Skalierbarkeit, Kosteneffizienz und Sicherheit der Reaktionsbedingungen in vielerlei Hinsicht voraus. Chemische Redoxadditive können kostengünstig durch umweltfreundlichen Strom ersetzt werden. Beide genannten Unterkategorien der e-PRC nutzen außerdem die grundsätzlichen Selektivitätsvorteile gegenüber der SOE, die sich aus der Reaktion in homogener Lösung ergeben und so übermäßige Reduktions- oder Oxidationsprozesse an Elektrodenoberflächen verhindern. Reaktive Zwischenprodukte werden nutzbar, und eine Passivierung der Elektroden wird vermieden. Die Kombination von PEC und HAT eröffnet ebenfalls neue Möglichkeiten für die Synthese. Neue photoangeregte HAT-Reagenzien oder das Elektrorecycling etablierter HAT-Katalysatoren sowie der Zugang zu HAT-Reagenzien aus kostengünstigen Ausgangsstoffen haben viel Potential. Erste vielversprechende Versuche, diese Prozesse in Kreislauf- oder kontinuierlichen Prozessen zu skalieren, sowie neue Reaktorplattformen ebnet den Weg für die breite Anwendung. Hohe Reproduzierbarkeit, präzise Kontrolle der Reaktionsvariablen und Hochdurchsatzexperimente werden sowohl akademische als auch industrielle Chemiker vom Nutzen dieser Chemie überzeugen.

Danksagung

S.W., J.K., X.T. und J.P.B. danken der Alexander von Humboldt-Stiftung für die Förderung im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gestifteten Sofja Kovalevskaja-Preises. T.A.K. dankt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) für ein Graduiertenstipendium. Die Übersetzung dieses Manuskripts ins Deutsche erfolgte durch T.A.K. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Elektrophotokatalyse · Photoelektrochemie · Photoredoxkatalyse · Vorassemblierung · Wasserstoffatomtransfer

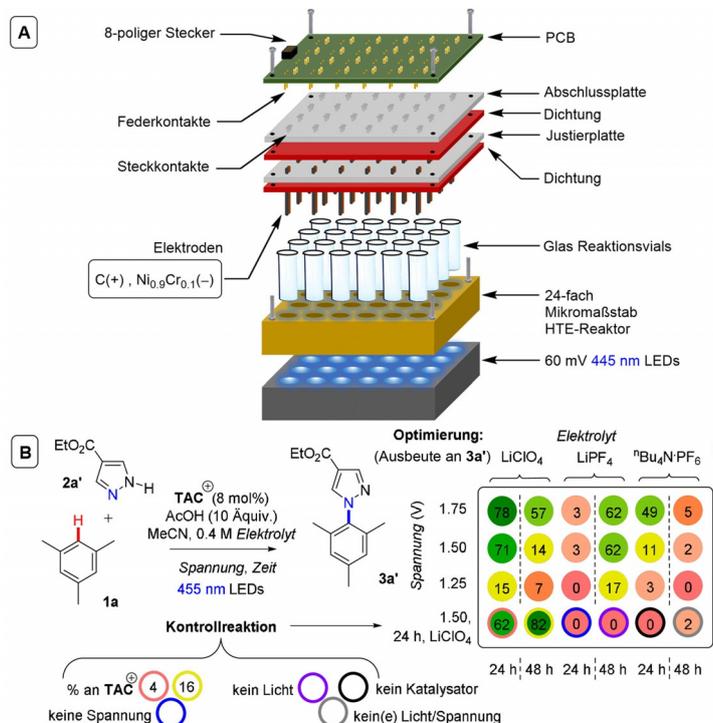


Abbildung 36. A) Eine kompakte Hochdurchsatz-Testplattform für Photoelektrochemie. B) Ergebnisbild der Optimierung einer e-PRC-Reaktion.

[1] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) K. D. Moeller, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9527–9554; b) J.-i. Yoshida, K. Kataoka, R. Horcajada, A. Nagaki, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2265–2299; c) B. A. Frontana-Urbe, R. D. Little, J. G. Ibanez, A. Palma, R. Vasquez-Medrano, *Green Chem.* **2010**, *12*, 2099–2119; d) M. Yan, Y. Kawamata, P. S.

- Baran, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13230–13319; e) A. Wiebe, T. Geishoff, S. Mohle, E. Rodrigo, M. Zirbes, S. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5594–5619; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 5694–5721.
- [2] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9785–9789; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9969–9974; b) J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stepenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102–113; c) C. Prier, D. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363; d) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 561–574; e) N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166; f) K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035–10074; g) J. K. Matsui, S. B. Lang, D. R. Heitz, G. A. Molander, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2563–2575.
- [3] F. Glaser, C. Kerzig, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10266–10284; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 10350–10370.
- [4] Ausgewählte Beispiele: a) I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi, B. König, *Science* **2014**, *346*, 725–728; b) I. A. MacKenzie, L. Wang, N. P. R. Onuska, O. F. Williams, K. Begam, B. D. Duneitz, A. M. Moran, D. A. Nicewicz, *Nature* **2020**, *580*, 76–80; c) M. Neumeier, D. Sampedro, M. Májek, V. A. De la Peña O’Shea, A. Jacobi von Wangelin, R. Pérez-Ruiz, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15496–15501; d) D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 300–303; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 306–310; e) C. Kerzig, O. S. Wenger, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 11023–11029; f) B. D. Ravetz, A. B. Pun, E. M. Churchill, D. N. Congreve, T. Rovis, L. M. Campos, *Nature* **2019**, *565*, 343–346; g) 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; h) K. Targos, O. P. Williams, Z. K. Wickens, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4125–4132; für eine Übersicht siehe: i) J. Castellanos-Soriano, J. C. Herrera-Luna, D. Díaz Díaz, M. Consuelo Jiménez, R. Pérez-Ruiz, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1709–1716; für mehr Informationen zum konsequenten, photoinduzierten Elektronentransfer (conPET) siehe folgende Übersichtsartikel: j) M. Cybularczyk-Cecotka, J. Szczepanik, M. Giedyk, *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 872–886; k) S. Reischauer, B. Pieber, *iScience* **2021**, *24*, 102209.
- [5] Y. Mo, Z. Lu, G. Rughoobur, P. Patil, N. Gershenfeld, A. I. Akinwande, S. L. Buchwald, K. F. Jensen, *Science* **2020**, *368*, 1352–1357.
- [6] Beispiele für Selektivitätsveränderungen, die bei der Elektrolyse mit wechselnder Polarität beobachtet wurden, finden sich in: a) Y. Takahira, M. Chen, Y. Kawamata, P. Mykhailiuk, H. Nakamura, B. K. Peters, S. H. Reisberg, C. Li, L. Chen, T. Hoshikawa, S. Tomoyuki, P. S. Baran, *Synlett* **2019**, *30*, 1178–1182; b) A. G. Wills, D. L. Poole, C. M. Alder, M. Reid, *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 2771–2776; c) Y. Kawamata, K. Hayashi, E. Carlson, S. Shaji, D. Waldmann, B. J. Simmons, J. Edwards, C. W. Zapf, M. Saito, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16580–16588.
- [7] a) G. Laudadio, N. J. W. Straathof, M. D. Lanting, B. Knoops, V. Hessel, T. Noël, *Green Chem.* **2017**, *19*, 4061–4066; b) M. Oseka, G. Laudadio, N. P. van Leest, M. Dyga, A. de A. Bartolomeu, L. J. Gooßen, B. de Bruin, K. T. de Oliveira, T. Noël, *Chem* **2021**, *7*, 255–266.
- [8] Elektrodenmaterialien mit chiralen Zusätzen können Enantioselectivität bewirken, siehe: a) M. Ghosh, V. S. Shinde, M. Rueping, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 2710–2746; b) Q. Lin, L. Li, S. Luo, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 10033–10044.
- [9] J. P. Barham, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11732–11747; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 11828–11844.
- [10] Zu den Highlights der synthetischen PEC, siehe: a) L. Capaldo, L. L. Quadri, D. Ravelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17508–17510; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17670–17672; b) Y. Yu, P. Guo, J.-S. Zhong, Y. Yuan, K.-Y. Ye, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 131–135; c) T. Hardwick, N. Ahmed, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 4324–4340; während der Vorbereitung dieses Manuskripts wurde ein Überblick über neuere synthetische Beispiele erstellt: d) L. F. T. Novaes, J. Liu, Y. Shen, L. Lu, J. M. Meinhardt, S. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 7941–8002.
- [11] Reviews mit teilweiser Abdeckung von synthetischer PEC unter anderen Themen: a) R. H. Verschuere, W. M. De Borggraeve, *Molecules* **2019**, *24*, 2122; b) J. Liu, L. Lu, D. Wood, S. Lin, *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 1317–1340; c) N. Chen, H.-C. Xu, *Chem. Rec.* **2021**, *21*, 2306–2319.
- [12] Ausgewählte aktuelle Beispiele der PRC: a) K. Yamada, M. Okada, T. Fukuyama, D. Ravelli, M. Fagnoni, I. Ryu, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1292–1295; b) M. H. Shaw, V. W. Shurfluff, J. A. Terrett, J. D. Cuthbertson, D. W. C. MacMillan, *Science* **2016**, *352*, 1304–1308; c) I. B. Perry, T. F. Brewer, P. J. Sarver, D. M. Schultz, D. A. DiRocco, D. W. C. MacMillan, *Nature* **2018**, *560*, 70–75; d) T. Ide, J. P. Barham, M. Fujita, Y. Kawato, H. Egami, Y. Hamashima, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 8453–8460; e) J. Ye, I. Kalvet, F. Schoenebeck, T. Rovis, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1037–1041; f) G. Laudadio, Y. Deng, K. van der Wal, D. Ravelli, M. Nuño, M. Fagnoni, D. Guthrie, Y. Sun, T. Noël, *Science* **2020**, *369*, 92–96; g) S. Das, K. Murugasan, G. J. V. Rodriguez, J. Kaur, J. P. Barham, A. Savateev, M. Antonietti, B. König, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 1593–1603. Für eine erneute Übersicht, siehe: h) L. Capaldo, D. Ravelli, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2056–2071.
- [13] Ausgewählte aktuelle Beispiele der SOE: a) Y. Kawamata, M. Yan, Z. Liu, D. H. Bao, J. Chen, J. T. Starr, P. S. Baran, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7448–7451; b) Y. Kurimoto, J. Yamashita, K. Mitsudo, E. Sato, S. Suga, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3120–3124; c) Ref. [6a].
- [14] Die Photoelektrochemie an Grenzflächen betrifft die Verwendung von Photoelektroden als heterogene Katalysatoren anstelle von homogenen. Beispiele für Photoelektroden im Zusammenhang mit der organischen Synthese würden den Rahmen dieser Übersicht sprengen und werden an anderer Stelle ausführlich behandelt, siehe: a) Lit. [9]; b) T. Hardwick, A. Qurashi, B. Shirinfar, N. Ahmed, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 1967–1973; c) Y.-C. Wu, R.-J. Song, J.-H. Li, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1895–1902.
- [15] a) J.-C. Moutet, G. Reverdy, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 2389–2393; b) J.-C. Moutet, G. Reverdy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 654–655.
- [16] H. Lund, H. S. Carlsson, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1978**, *32*, 505–509.
- [17] S. S. Shukla, J. F. Rusling, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3353–3358.
- [18] a) H. Huang, Z. M. Strater, M. Rauch, J. Shee, T. J. Sisto, C. Nickolls, T. H. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13318–13322; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 13452–13456; b) H. Kim, H. Kim, T. H. Lambert, S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2087–2092; c) N. G. W. Cowper, C. P. Chernowsky, O. P. Williams, Z. K. Wickens, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2093–2099.
- [19] a) S. Jin, H. T. Dang, G. C. Haug, R. He, V. D. Nguyen, V. T. Nguyen, H. D. Arman, K. S. Schanze, O. V. Larianov, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1603–1613; b) S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3683–3697; c) E. H. Discekici, N. J. Treat, S. O. Poelma, K. M. Mattson, Z. M. Hudson, Y. Luo, C. J. Hawker, J. R. de Alaniz, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11705–11708; d) J. A. Christensen, B. T. Phelan, S. Chaudhuri, A. Acharya, V. S. Batista, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5290–5299; e) Y.-C. Chung, Y. O. Su, *J. Chin. Chem. Soc.* **2009**, *56*, 493–503; f) X. Z. Yan, J. Pawlas, T. Goodson, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9105–9116; g) A. C. Benniston, A. Harriman, D. J. Lawrie, S. A. Rostron, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2272–2276; h) I. Ghosh, R. S. Shaikh, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8544–8549; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8664–8669; i) K. Kikuchi, T. Niwa, Y. Takahashi, H. Ikeda, T. Miyashi, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5070–5073; j) W. E. Ford, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6373–6380; k) D.

- Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, A. S. Lukas, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6545–6551; l) S. Chopin, F. Chaïgnon, E. Blart, F. Odobel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4139–4146; m) der NDI-Katalysator war nicht NDI-a/b-, sondern N-alkylsubstituiert und hat wahrscheinlich ähnliche Eigenschaften: S. Caby, L. M. Bouchet, J. E. Argüello, R. A. Rossi, J. Bargadi, *ChemCatChem* **2021**, *13*, 3001–3009; n) S. Blanc, T. Pigot, C. Cugnet, R. Brown, S. Lacombe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11280–11290; o) A. P. Darmanyan, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *110*, 89–94; p) D. T. Breslin, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11716–11721; q) X. Tian, T. A. Karl, S. Reiter, S. Yakubov, R. de Vivie-Riedle, B. König, J. P. Barham, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 20817–20825; r) A. J. Rieth, M. I. Gonzalez, B. Kudisch, M. Nava, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14352–14359; s) A. F. Chmiel, O. P. Williams, C. P. Chernowsky, C. S. Yeung, Z. K. Wickens, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10882–10889; t) C. Chernowsky, A. Chmiel, Z. Wickens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 21418–21425.
- [20] S. Wu, J. Žurauskas, M. Domański, P. S. Hitzfeld, V. Butera, D. J. Scott, J. Rehbein, A. Kumar, E. Thyraug, J. Hauer, J. P. Barham, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 1132–1142.
- [21] a) L. Pause, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7158–7159; b) H. G. Roth, N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Synlett* **2016**, *27*, 714–723; c) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, T. Sue-nobu, K. Kato, M. Fujitsuka, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8459–8467.
- [22] Das Redoxpotential von PhCl in Lit. [21b] ist um +0,33 V positiver als das in Lit. [18a], was wahrscheinlich auf systematische Unterschiede bei den Messbedingungen zurückzuführen ist. Um die Konsistenz zu gewährleisten, werden +0,33 V zu den Werten von Lit. [18a] addiert.
- [23] a) Z. Ning, N. Tian, *Chem. Commun.* **2009**, 5483–5495; b) P. Cias, C. Slugovc, G. Gescheidt, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14519–14525.
- [24] T. Fuchigami, M. Tetsu, T. Tajima, H. Ishii, *Synlett* **2001**, 1269–1271.
- [25] Grundlegende Berichte über die Verwendung von TPA-Radikalkationen als SET-Oxidationsmittel im Grundzustand: a) R. A. Pabon, D. J. Bellville, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5158–5159; b) D. W. Reynolds, K. T. Lorenz, H. S. Chiou, D. J. Bellville, R. A. Pabon, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4960–4968; c) U. Jahn, S. Aussieker, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 849–852; d) J. P. Barham, M. P. John, J. A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15482–15487.
- [26] a) R. I. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5999–6002; b) L. Hagopian, G. Kohler, R. I. Walter, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 2290–2296.
- [27] a) D. M. Klassen, G. A. Crosby, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 1853–1858; b) G. A. Crosby, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 231–238.
- [28] Neue Beispiele: a) L. Chu, C. Ohta, Z. Zuo, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10886–10889; b) J. D. Griffin, M. A. Zeller, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11340–11348; c) L. Candish, M. Freitag, T. Gensch, F. Glorius, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 3618–3622.
- [29] Jüngste Beispiele: a) X. Ma, D. F. Dewez, L. Du, X. Luo, I. E. Markó, K. Lam, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 12044–12055; b) R. A. Green, R. C. D. Brown, D. Pletcher, *J. Flow Chem.* **2016**, *6*, 191–197; für eine Übersicht über die Kolbe-Elektrolyse: c) H. J. Schäfer, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *152*, 91–151.
- [30] Die Veränderungen des EPR-Signals stellen Änderungen der Gesamtspindichte durch eine Verteilung im Komplex dar, deren Rotationsbarrieren wahrscheinlich bei Raumtemperatur zugänglich sind.
- [31] Da keine Lumineszenz auftritt, kann man die obere oder untere „Grenze“ der Redoxenergie nur durch Interpretation der UV/Vis-Spektralbanden oder der berechneten Übergangsenergien abschätzen. Die „Obergrenze“ des Redoxpotentials ist plausibel, da der SET schneller als die interne Umwandlung sein muss.
- [32] Für gute Übereinstimmungen zwischen TD-DFT und experimentell ermittelten Übergängen anhand von UV/Vis-Messungen verwandter Radikalkationen siehe Lit. [19d] und: Z. Zara, J. Iqbal, K. Ayub, M. Irfan, A. Mahmood, R. A. Khera, B. Eliasson, *J. Mol. Struct.* **2017**, *1149*, 282–298.
- [33] Die „long-range-corrected“-Funktion ω B97X-D enthält Dispersionskorrekturen und liefert vergleichbare Ergebnisse wie teurere Berechnungen für nicht-kovalente Wechselwirkungen, siehe: a) T. Gao, T. Li, W. Li, L. Li, C. Fang, H. Li, L. Hu, Y. Lu, Z.-M. Su, *J. Cheminf.* **2016**, *8*, 24; b) K. Wang, J. Lv, J. Miao, *Theor. Chem. Acc.* **2015**, *134*, 5. Dies wurde genutzt, um eine limitierte Anzahl von Präkomplex-Kandidaten in Lit. [20] zu vergleichen.
- [34] Für eine Diskussion über den Vergleich von quanten- und molekülmechanischen Methoden bei der Modellierung von π -Stapel-Wechselwirkungen siehe: R. Zhao, *Modeling of Nanotoxicity*, Springer, Berlin, **2015**, S. 169–188.
- [35] Detailliertere Studien z.B. zur Modellierung von mehrfacher Substratbindung und expliziter Solvatisierung werden zukünftig vonnöten sein.
- [36] T. Shen, T. H. Lambert, *Science* **2021**, *371*, 620–626.
- [37] H. J. P. de Lijser, D. Arnold, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8432–8438.
- [38] P. Natarajan, B. König, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2145–2161.
- [39] S. Das, P. Natarajan, B. König, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 18161–18165.
- [40] a) H. Huang, T. H. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 11163–11167; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 11263–11267; b) Z.-W. Hou, H. Yan, J. Song, H.-C. Xu, *ChemRxiv* **2021**, <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.13718392.v1>.
- [41] D. Walker, J. D. Hiebert, *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 153–195.
- [42] J.-i. Yoshida, A. Shimizu, R. Hayashi, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4702–4730.
- [43] a) X. Wu, A. P. David, A. J. Fry, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5633–5636; b) C.-Y. Cai, H.-C. Xu, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3551; c) E. A. Mayeda, L. L. Miller, J. F. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6812–6816.
- [44] a) Y. Ashikari, T. Nokami, J.-i. Yoshida, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 938–941; b) D. S. Chung, S. H. Park, S.-g. Lee, H. Kim, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 5892–5897.
- [45] F. D. Mango, W. A. Bonner, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1367–1371.
- [46] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16051–16057.
- [47] a) E. Shirakawa, K.-I. Ito, T. Higashino, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15537–15539; b) C.-L. Sun, H. Li, D.-G. Yu, M. Yu, X. Zhao, X.-Y. Lu, K. Huang, S.-F. Zheng, B.-J. Li, Z.-J. Shi, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 1044–1049; c) J. P. Barham, G. Coulthard, R. G. Kane, N. Delgado, M. P. John, J. A. Murphy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4492–4496; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4568–4572; d) J. P. Barham, G. Coulthard, K. J. Emery, E. Doni, F. Cumine, G. Nocera, M. P. John, L. E. A. Berlouis, T. McGuire, T. Tuttle, J. A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7402–7410.
- [48] a) K. Donabauer, M. Maity, A. L. Berger, G. S. Huff, S. Crespi, B. König, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5162–5166; b) Q.-Y. Meng, T. E. Schirmer, A. L. Berger, K. Donabauer, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11393–11397.
- [49] K. Lam, I. E. Markó, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 406–409.
- [50] Siehe Lit. [19a].
- [51] a) S. Yakubov, J. P. Barham, *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 2151–2192; b) J. J. Molloy, T. Morack, R. Gilmour, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13654–13664; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 13789–13800; c) D. C. Fabry, M. A. Ronge, M. Rueping, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5350–5354.
- [52] S. Wang, H. Wang, B. König, *Chem* **2021**, *7*, 1653–1665.

- [53] D. Lu, S. P. Nikas, X.-W. Han, D. A. Parrish, A. Makriyannis, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4636–4638.
- [54] Nicht-kovalente Wechselwirkungen gewinnen als Parameter zur Selektivitätskontrolle zunehmend an Interesse. Umfassende Übersichten: a) J. P. Wagner, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12274–12296; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12446–12471; b) A. J. Neel, M. J. Hilton, M. S. Sigman, F. D. Toste, *Nature* **2017**, *543*, 637–646.
- [55] T.-Y. Shang, L.-H. Lu, Z. Cao, Y. Liu, W.-M. He, B. Yu, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5408–5419.
- [56] H. Yan, Z.-W. Hour, H.-C. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4592–4595; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 4640–4643.
- [57] a) Y. Qiu, A. Scheremetjew, L. H. Finger, L. Ackermann, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 3241–3246; b) X.-L. Lai, X.-M. Shu, J. Song, H.-C. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10626–10632; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 10713–10719; c) F. Xu, X.-L. Lai, H.-C. Xu, *Synlett* **2021**, *32*, 369–372; d) H. Yan, J. Song, S. Zhu, H.-C. Xu, *CCS Chem.* **2021**, *3*, 317–325; e) H. Yan, S. Zhu, H.-C. Xu, *Org. Process Res. Dev.* **2021**, *25*, 2608–2613.
- [58] a) G. A. Price, D. Mallik, M. G. Organ, *J. Flow Chem.* **2017**, *7*, 82–86; b) P. Sagmeister, R. Lebl, I. Castollo, J. Rehr, J. Krusiz, M. Sipek, M. Horn, S. Sacher, D. Cantillo, J. D. Williams, C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 8139–8148; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 8220–8229.
- [59] a) A. Hu, J.-J. Guo, H. Pan, Z. Zuo, *Science* **2018**, *361*, 668–672; b) A. Hu, Y. Chen, J.-J. Guo, N. Yu, Q. An, Z. Zuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13580–13585; c) J. Schwarz, B. König, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 486–488; d) V. R. Yatham, P. Bellotti, B. König, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 3489.
- [60] H. Nagumo, Y. Sasaki, Y. Ono, H. Okamoto, M. Seto, Y. Takuwa, *Am. J. Physiol. Cell Physiol.* **2000**, *278*, C57–C65.
- [61] G. G. Kay, A. G. Harris, *Clin. Exp. Allergy* **1999**, *29*, 147–150.
- [62] H. Huang, T. H. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 658–662; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 668–672.
- [63] K. Ohkubo, K. Hirose, S. Fukuzumi, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2855–2861.
- [64] a) D. Audisio, F. Taran, *tert-Butyl Nitrite, Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* Wiley, Hoboken, **2016**; b) S. Caron, R. W. Dugger, S. G. Ruggeri, J. A. Ragan, D. H. B. Ripin, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2943–2989; c) C. A. Hone, D. M. Roberge, C. O. Kappe, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 32–41.
- [65] R. S. Sherbo, R. S. Delima, V. A. Chikowski, B. P. MacLeod, C. P. Berlinguette, *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 501–507.
- [66] a) T. Wu, B. H. Nguyen, M. C. Daugherty, K. D. Moeller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3562–3565; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 3600–3603; b) T. Wu, K. D. Moeller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 12883–12890; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 12993–13000.
- [67] J. C. Vantourout, *Org. Process Res. Dev.* **2021**, *25*, 2581–2586.
- [68] Ausgewählte SOE-Beispiele: a) Lit. [13a,b]; b) Lit. [6a].
- [69] D. Dhar, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1322–1329.
- [70] a) H. Huang, Z. M. Strater, T. H. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1698–1703; b) P. Xu, P.-Y. Chen, H.-C. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14275–14280; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 14381–14386; c) L. Capaldo, L. L. Quadri, D. Merli, D. Ravelli, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 4424–4427; d) L. Niu, C. Jiang, Y. Liang, D. Liu, F. Bu, R. Shi, H. Chen, A. D. Chowdhury, A. Lei, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17693–17702.
- [71] B. J. Shields, A. G. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12719–12722.
- [72] a) D. J. Seery, D. Britton, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 2263–2266; b) R. T. P. Sant’Anna, C. M. P. Santos, G. P. Silva, R. J. R. Ferreira, A. P. Oliveira, C. E. S. Côrtes, R. B. Faria, *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 1543–1550.
- [73] D. C. Duncan, T. L. Netzel, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4640–4646.
- [74] F. Wang, S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6385–6390; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 6451–6456.
- [75] F. Schiel, C. Peinsipp, S. Kornigg, D. Böse, *ChemPhotoChem* **2021**, *5*, 431–437.
- [76] a) ika.com/en/Products-Lab-Eq/; b) eine Anwendung: C. Li, Y. Kawamata, H. Nakamura, J. C. Vantourout, Z. Liu, Q. Hou, D. Bao, J. T. Starr, J. Chen, M. Yan, P. S. Baran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13088–13093; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13268–13273.
- [77] C. G. W. van Melis, M. R. Penny, A. D. Garcia, A. Petti, A. P. Dobbs, S. T. Hilton, K. Lam, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 4144–4148.
- [78] T. D. Svejstrup, A. Chatterjee, D. Schekin, T. Wagner, J. Zach, M. J. Johansson, G. Bergonzini, B. König, *ChemPhotoChem* **2021**, *5*, 808–814.
- [79] Ausgewählte Berichte: a) S. W. Krska, D. A. DiRocco, S. D. Dreher, M. Shevlin, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2976–2985; b) S. M. Mennen, C. Alhambra, C. L. Allen, M. Barberis, S. Berritt, T. A. Brandt, A. D. Campbell, J. Castañón, A. H. Cherney, M. Christensen, D. B. Damon, J. Eugenio De Diego, S. García-Carrada, P. García-Losada, R. Haro, J. Janey, D. C. Leitch, L. Li, F. Liu, P. C. Lobben, D. W. C. MacMillan, J. Magano, E. McInturff, S. Monfette, R. J. Post, D. Schultz, B. J. Sitter, J. M. Stevens, I. I. Strambeanu, J. Twilton, K. Wang, M. A. Zajac, *Org. Process Res. Dev.* **2019**, *23*, 1213–1242.
- [80] J. Rein, J. R. Annand, M. K. Wismer, J. Fu, J. C. Siu, A. Klapars, N. A. Strotman, D. Kalyani, D. Lehnerr, S. Lin, *ACS Cent. Sci.* **2021**, *7*, 1347–1355.

Manuskript erhalten: 11. Juni 2021

Akzeptierte Fassung online: 3. September 2021

Endgültige Fassung online: 10. Februar 2022