

## Photoredoxkatalyse

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 21100–21115

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202100270

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202100270

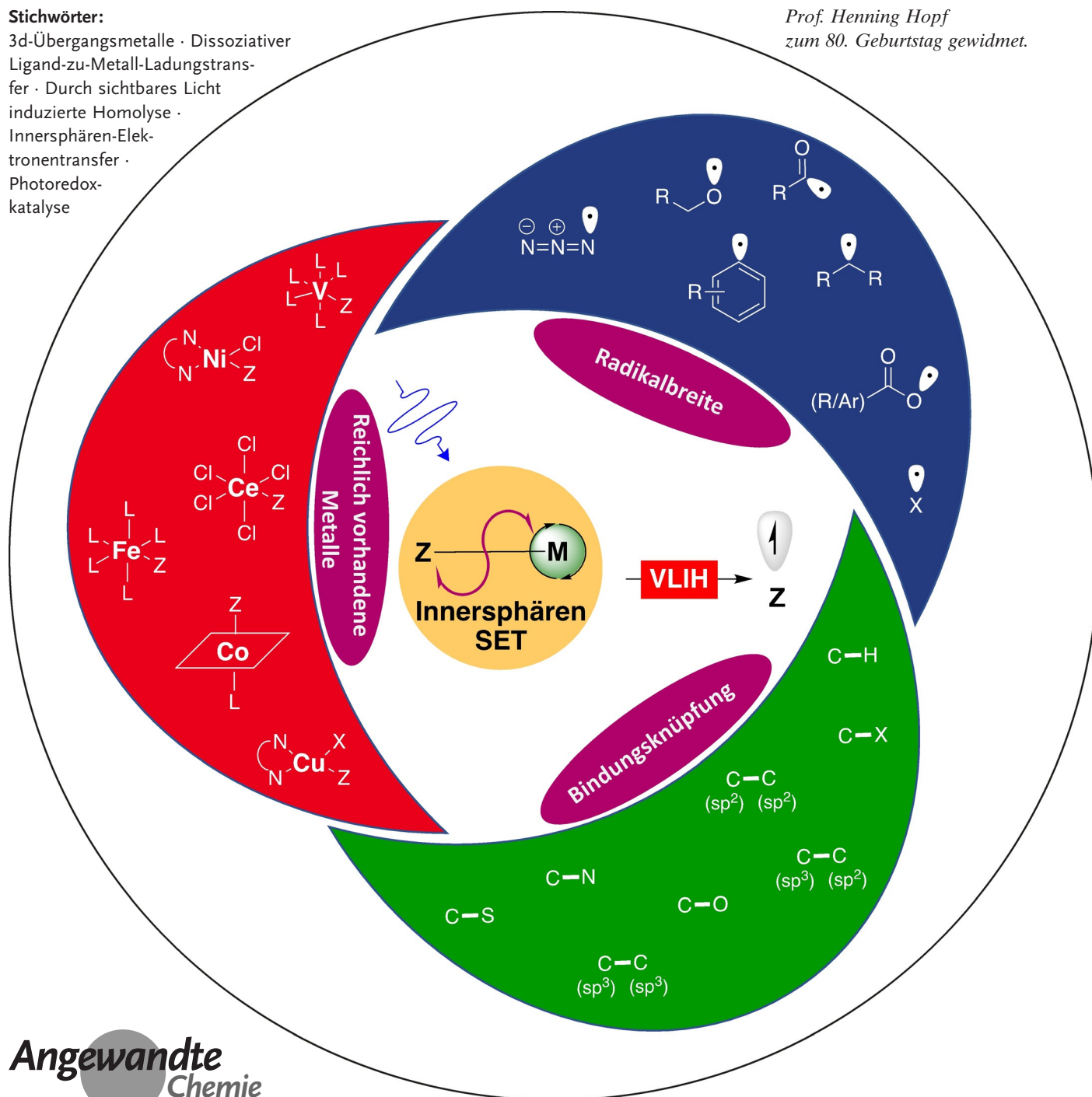
# Durch sichtbares Licht induzierte Homolyse unedler, gut verfügbarer Metallsubstratkomplexe: Eine komplementäre Aktivierungsstrategie in der Photoredoxkatalyse

Youssef Abderrazak, Aditya Bhattacharyya\* und Oliver Reiser\*

## Stichwörter:

3d-Übergangsmetalle · Dissoziativer Ligand-zu-Metall-Ladungstransfer · Durch sichtbares Licht induzierte Homolyse · Innersphären-Elektronentransfer · Photoredoxkatalyse

Prof. Henning Hopf  
zum 80. Geburtstag gewidmet.



**D**ie Hauptanwendungen der Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht umfassen vorwiegend in der äußeren Sphäre des Katalysators stattfindende SET- oder EnT-Prozesse, ausgelöst durch Edelmetall- $Ru^{II}$ - oder  $Ir^{III}$ -Komplexe oder durch organische Farbstoffe mit geringer Photostabilität. Gut verfügbare  $M^nL_n$ -Metallkomplexe entwickeln sich schnell als alternative Photokatalysatoren, denn sie bieten wirtschaftliche und ökologische Vorteile und eröffnen den Zugang zu mechanistisch komplementären Innersphären-Modi; damit lassen sich die inhärenten Einschränkungen, die aufgrund von ultrakurzen Lebensdauern im angeregten Zustand ihrer Anwendung entgegenstehen, überwinden. Das allgemeine Verfahren, das als durch sichtbares Licht induzierte Homolyse (VLIH) bezeichnet wird, umfasst die Bildung geeigneter lichtabsorbierender Metall-Substrat-Komplexe ( $M^nL_n-Z$ ;  $Z$  = Substrat), die eine homolytische Spaltung zu  $M^{n-1}L_n$  und  $Z^{\cdot}$  als Startpunkt für weitere Transformationen eingehen.

## 1. Einleitung

Das Aufkommen und der Aufschwung der Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht haben im letzten Jahrzehnt einen unauslöschlichen Eindruck auf die traditionelle organische Synthese gemacht und den Zugang zu unkonventionellen Reaktivitätsprofilen kleiner Moleküle durch effiziente Umwandlung von photonischer in chemische Energie ermöglicht.<sup>[1]</sup> Bisher sind die vorherrschenden externen Chromophore, die bei solchen Transformationen verwendet werden, schwere Übergangsmetallkatalysatoren mit geeigneten Liganden wie  $Ru^{II}$ - oder  $Ir^{III}$ -Polypyridylkomplexen oder metallfreie organische Farbstoffsensibilisatoren, da sie lange angeregte Zustandslebensdauern, starke Absorption im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums und hohe Reduktions- oder Oxidationspotentiale der entsprechenden photoangeregten Zustände besitzen.<sup>[1c]</sup> Die Wirkmechanismen der angeregten Zustände dieser Photokatalysatoren sind entweder Eielektronentransfer- (SET) oder Energieübertragungsprozesse (EnT) zur Erzeugung verschiedener Radikalspezies, die zu üblichen thermischen Zwei-Elektronen-Prozessen komplementär sind.<sup>[2]</sup>

Sowohl organische Farbstoffe als auch Komplexe auf der Basis schwerer Übergangsmetalle haben jedoch Nachteile, wenn man die geringe Photostabilität<sup>[2b]</sup> und die nachteiligen wirtschaftlichen, biologischen und Umweltauswirkungen<sup>[3]</sup> betrachtet. Daher lohnt sich die Erforschung und Nutzung von gut verfügbaren und kostengünstigen 3d-Übergangsmetallkomplexen als Photokatalysatoren der nächsten Generation unter den Gesichtspunkten der Nachhaltigkeit und des großtechnischen Einsatzes in der Synthese.<sup>[4]</sup> Die breite Anwendung von 3d-Metallkomplexen ist jedoch durch ihre ultrakurze Lebensdauer im angeregten Zustand (Pico- bis Nanosekundenbereich) im Vergleich zu Photokatalysatoren auf Iridium- und Rutheniumbasis (Mikrosekundenbereich) stark eingeschränkt, was die Aussicht auf eine Initiierung von bi-

molekularen SET- und EnT-Prozessen wenig aussichtsreich erscheinen lässt.

Einige gut konzipierte Kupferkomplexe wurden als alternative Photokatalysatoren verwendet, die unterschiedliche Mechanismen des Elektronentransfers in ihrer inneren Koordinationssphäre demonstrieren und so Reaktionen über ihre Ligandenumgebung steuern.<sup>[6]</sup> Andere Übergangsmetallsalze der 3d-Reihe wurden in Einzelfällen als erfolgreiche Photokatalysatoren verwendet,<sup>[5b]</sup> fanden aber eher Einsatz als Cokatalysatoren in verschiedenen photochemischen Kupplungsreaktionen.<sup>[7]</sup>

Die Komplexe auf Basis von 3d-Übergangsmetallen sind im Allgemeinen labil gegenüber der Substitution von Liganden – ein Merkmal, das wünschenswerten Eigenschaften im photoangeregten Zustand wie lange Lebensdauern oder Photolumineszenz entgegensteht.<sup>[1c,2a]</sup>

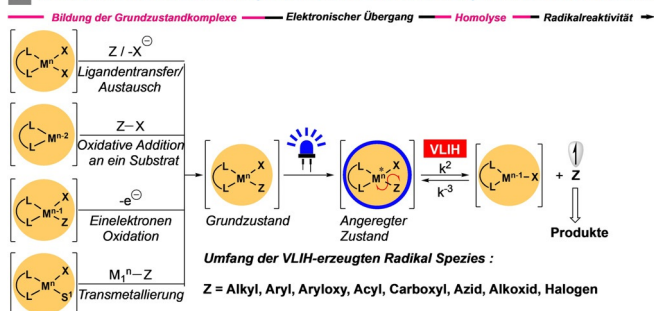
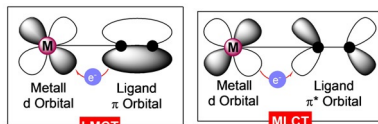
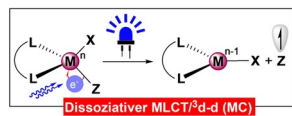
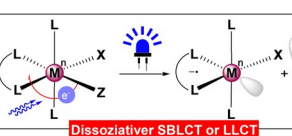
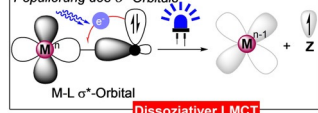
Dennoch lässt sich genau diese Eigenschaft für die Entwicklung mechanistisch neuartiger photokatalytischer Prozesse nutzen, die als durch sichtbares Licht induzierte Homolyse (visible-light-induced homolysis, VLIH) bezeichnet werden und zu den konventionellen/kooperativen Prozessen mit koordinativ gesättigten und substitutionsinerten Photokatalysatoren auf Schwermetallbasis komplementär sind.

In dem mechanistischen Paradigma von VLIH verläuft die Reaktion durch 1) die anfängliche Bildung des Metall-Substrat-Komplexes  $[L_nM^n(X)-Z]$  zwischen dem elektronischen Grundzustand des Metallkomplexes und dem Substrat über Ligandentransfer/-austausch, oxidative Addition, Eielektronenoxidation oder Transmetallierung; 2) Photoanregung des Metall-Substrat-Komplexes unter Bildung von  $[L_nM^n(X)-Z]^*$ ; 3) Redoxprozesse in der inneren Sphäre durch verschiedene, für den jeweiligen Metallkomplex spezifische elektronische Übergänge, die letztendlich zur Homolyse der Metall-Substrat ( $M^n-Z$ )-Bindung führen und so die reduzierte Metallspezies  $[L_nM^{n-1}(X)]$  und ein Radikal ( $Z^{\cdot}$ ) aus dem Substrat erzeugen, das für weitere Transformationen zur Verfügung steht (Abbildung 1 A). Die Vorteile dieser Strategie sind eine hohe Chemo- und Ortsselektivität der photochemischen Prozesse, da die gezielte Oxidation ausschließlich

[\*] Y. Abderrazak, Dr. A. Bhattacharyya, Prof. Dr. O. Reiser  
Institut für Organische Chemie  
Universität Regensburg  
Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg (Deutschland)  
E-Mail: aditya.bhattacharyya@chemie.uni-regensburg.de  
oliver.reiser@chemie.uni-regensburg.de

Die Identifikationsnummern (ORCID) der Autoren sind unter: <https://doi.org/10.1002/ange.202100270> 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.

**A Sichtbares-Licht-induzierte Homolyse (VLIH) in der Photoredoxkatalyse: Mechanistischer Ablauf**

**B Verschiedene Moden der dissoziativen elektronischen Übergänge in VLIIH**
**Nicht-dissoziativer elektronischer Übergang in traditionellen Photokatalysen**

**Dissoziative elektronische Übergänge in VLIIH**
**Depopulierung des  $\sigma$ -Orbitals**

**Populierung des  $\sigma^*$ -Orbitals**


**Abbildung 1.** Mechanistische Konzepte für die durch sichtbares Licht induzierte Homolyse (visible-light-induced homolysis, VLIH): Ablauf der mechanistischen Teilschritte und Modi der photoinduzierten Übergänge.

am transient ligierenden Atom oder der funktionellen Gruppe stattfindet, während andere zu Oxidation neigende Funktionalitäten intakt bleiben.

Das wichtigste mechanistische Ereignis im VLIH-Prozess ist die homolytische Spaltung der Metall-Substrat-Bindung (M-Z), für die verschiedene elektronische Ladungsübertragungsmodi der inneren Sphäre verantwortlich sein können. Die traditionellen einkernigen photoaktiven Komplexe auf Schwermetallbasis zeigen einen Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer (MLCT) mit  $d \rightarrow \pi^*$ , einen Ligand-zu-Metall-Ladungstransfer (LMCT) mit  $\pi \rightarrow d$  und einen Intraliganden(IL)-Übergang. Im Allgemeinen sind diese ladungstrennenden Übergänge nicht dissoziativ und führen nicht zur Spaltung der entsprechenden Metall-Ligand-Bindungen. Daher können die Komplexe an verschiedenen reversiblen Elektronentransferprozessen in der äußeren Sphäre teilnehmen, ohne die Integrität ihrer Molekülstruktur zu verlieren.

In den meisten modernen synthetischen Anwendungen von VLIH induziert der elektronische LMCT-Übergang die gewünschte Homolyse der M-Z-Bindungen aufgrund der Fähigkeit der M-Z-Komplexe, im Bereich des sichtbaren Lichts des elektromagnetischen Spektrums zu absorbieren. Diese dissoziativen LMCT-Prozesse unterscheiden sich jedoch grundsätzlich von den nicht dissoziativen Prozessen, da erstere dazu neigen, die elektronische Population der  $\sigma/\sigma^*$ -



Youssef Abderrazak wurde in Casablanca, Marokko geboren. Er erhielt seinen M.Sc. in organischer Chemie an der Hassan II Universität von Casablanca. Seine Masterarbeit wurde unter der Leitung von Prof. J. Jamaledine zur Pyransynthese durch Organokatalyse durchgeführt. Anschließend schloss er sich der Gruppe von Prof. O. Reiser an der Universität Regensburg für die Promotion an. Seine Forschungsinteressen sind Photokatalyse und synergistische Katalyse.



Aditya Bhattacharyya wurde in Westbengalen, Indien, geboren. Er studierte Chemie an der Universität von Kalkutta und erhielt seinen M.Sc. von der Bengal Engineering and Science University, Shibpur. Anschließend promovierte er unter der Anleitung von Prof. M. K. Ghora in organischer Chemie am Indian Institute of Technology, Kanpur. Danach wechselte er mit einem Marie-Sklodowska-Curie-Stipendium in die Gruppe von Prof. O. Reiser an der Universität Regensburg für einen Forschungsaufenthalt als Postdoktorand auf dem Gebiet der Photoredoxkatalyse.



Oliver Reiser studierte in Hamburg, Jerusalem und an der UCLA und promovierte unter Anleitung von Prof. A. de Meijere. Nach Postdoktorandenaufenthalten bei IBM (Dr. R. D. Miller) und an der Harvard University (Prof. D. A. Evans) begann er seine selbstständige Karriere an der Universität Göttingen. Er wechselte 1996 als außerordentlicher Professor an die Universität Stuttgart und wurde 1997 ordentlicher Professor für organische Chemie an der Universität Regensburg. Seine Interessen konzentrieren sich auf Synthese und Katalyse, einschließlich der Entwicklung neuer photo- und magnetischer Nanopartikelkatalysatoren.

Orbitale kovalenter MZ-Bindungen entweder durch Entleerung des MZ- $\sigma$ -Molekülorbitals oder durch Besetzung des MZ- $\sigma^*$ -Molekülorbitals zu verändern; außerdem beteiligen die Erstgenannten normalerweise Metalle an den Prozessen ausgehend von ihren hohen Oxidationsstufen<sup>[8]</sup> ( $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$  usw.; Abbildung 1B).<sup>[9]</sup>

Trotzdem umfasst VLIH nicht immer nur LMCT-Modi. Die Anregung der Metall-Substrat-Komplexe mit sichtbarem Licht kann zu anderen Arten elektronischer Übergänge führen, die ebenfalls eine Homolyse der MZ-Bindungen induzieren (Abbildung 1B). In quadratisch-planaren  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{t-Bu}^{\text{bpy}})(o\text{-Tol})\text{Cl}]$ -Komplexen beinhalten die VLIH-Ereignisse elektronische  $\text{MLCT}^3d\text{-}d$ -Übergänge, die zur Spaltung der Ni-Aryl-Bindung führen und so Arylradikale und die entsprechenden Ni<sup>I</sup>-Spezies erzeugen.<sup>[10]</sup> Komplexe vom  $\text{M}(\text{Sub})(\text{CO})_2(\text{diimin})$ -Typ können einen alternativen Ladungsübertragungsmodus zwischen  $\sigma$ -Bindung und Ligand (SBLCT,  $\sigma \rightarrow \pi^*$ ) zeigen, der zu einer Ligandenreduktion und Erzeugung des Radikals ( $\text{Z}^\bullet$ ) aus dem Substrat führt (Abbildung 1B).<sup>[11]</sup> Da der direkte Zugriff auf  $\sigma\pi^*$ -Zustände aufgrund von spektroskopischen Übergangsregeln verboten ist,

kann er durch die Relaxation aus den  $^1\text{MLCT}$ -Zuständen besetzt werden. In einigen Komplexen mit nicht oxidierbaren Metallzentren ist jedoch auch der Zugang zu  $^1\text{MLCT}$ -Zuständen verboten, wodurch Elektronen dazu neigen, direkt vom  $\sigma$ -Orbital der MZ-Bindung auf die antibindenden Orbitale anderer Liganden übertragen zu werden, was als ein Ladungsübertragungsmodus von Ligand zu Ligand ( $L_{\sigma}L_{\pi}\text{CT}$ ) betrachtet werden kann.<sup>[12]</sup>

Wie bereits erwähnt, beschränkten sich die meisten Entwicklungen neuerer Synthesemethoden, die auf dem VLIH-Konzept beruhen, auf LMCT-Übergänge. Mit dem zunehmenden Aufkommen spektroskopischer und analytischer Techniken werden jedoch auch andere Arten elektronischer Übergänge als Ursache von VLIH erkannt, was Möglichkeiten für zukünftige Entwicklungen für die organische Synthese eröffnen könnte. In diesem Kurzaufsatz diskutieren wir zusammenfassend die Fortschritte auf dem Gebiet der VLIH, ihre verschiedenen mechanistischen Aspekte basierend auf Ladungstransfermodi und die Aussichten ihrer Anwendungen in der synthetischen organischen Chemie.

## 2. Kupfer

Komplexe auf Kupfer(I)-Basis entwickeln sich rasant zu effektiven, durch sichtbares Licht nutzbare Photoredoxkatalysatoren, die nicht nur wirtschaftliche und ökologische Vorteile bieten, sondern auch anderweitig unzugängliche Inner-sphärenmechanismen für herausfordernde Transformationen möglich machen.<sup>[6,9a,b,13]</sup> Im Vergleich dazu gibt es nur wenige Berichte für photokatalytische Prozesse unter Verwendung von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Verbindungen. Im Bereich radikalvermittelter organischer Reaktionen sind Chlorradikale attraktive reaktive Spezies, teils aufgrund ihrer unterschiedlichen Reaktivität mit verschiedenen organischen Verbindungen, teils aufgrund der guten Verfügbarkeit einer Vielzahl von unedlen Metallchloridsalzen als potenzielle Vorläufer.

Die photochemische Erzeugung von Chlorradikalen aus solchen Salzen ist jedoch schwierig, da das Oxidationspotential des Chloridanions viel höher ist ( $E^{\circ}(\text{Cl}^{\cdot}/\text{Cl}^{-}) = +2.03 \text{ V}$  gegen SCE in MeCN bei 298 K)<sup>[14]</sup> als die Oxidationspotentiale häufig verwendeter Photokatalysatoren im angeregten Zustand.<sup>[9c]</sup>

1962 beobachtete Kochi die Photolyse von Kupfer(II)-chlorid ( $\text{CuCl}_2$ ; liegt in organischen Medien als chlorocuprischer Komplex vor) zu Kupfer(I)-chlorid ( $\text{CuCl}$ ) und dem Chlorradikal unter dem Einfluss der ungefilterten Strahlung einer Quecksilberlampe bei Raumtemperatur.<sup>[15]</sup> Diese Beobachtung konnte nur durch einen sequentiellen Prozess des Ligand-Metall-Ladungstransfers (LMCT), gefolgt von der Homolyse der Cu-Cl-Bindung, erklärt werden, womit eines der frühesten Beispiele für das VLIH-Prinzip in einem Kupfersalz berichtet wurde. Anschließend konnte das photogenerierte Chlorradikal erfolgreich zur Durchführung verschiedener organischer Transformationen wie der quantitativen Oxidation von 2-Propanol zu Aceton oder der Bildung von Styroldichlorid aus Styrol in 87% Ausbeute genutzt werden (Schema 1 D, [Gl. a-i]).

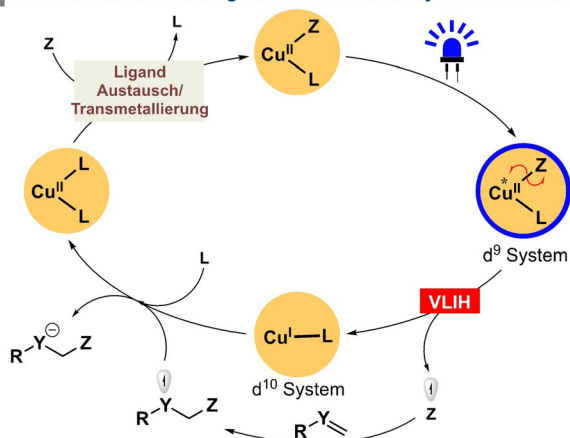
Wan et al. haben Kochis Entdeckung genutzt und eine durch sichtbares Licht induzierte vicinale Dichlorierung von Olefinen entwickelt, indem sie  $\text{CuCl}_2$  direkt als photoaktive Spezies ohne exogene Liganden verwendeten (Schema 1 D, [Gl. a-ii]).<sup>[16]</sup> Während eine Kombination von 20 Mol-%  $\text{CuCl}_2$  und 2.5 Äquivalenten (equiv) Salzsäure als Chlorquelle für eine wirksame Dichlorierung von nicht aktivierten Olefinen erforderlich war, waren 4.0 equiv  $\text{CuCl}_2$  allein ausreichend, um die gleichen Transformationen für aktivierte Olefine bei Bestrahlung mit einer weißen 38-W-LED ( $\lambda = 390\text{--}760 \text{ nm}$ ) zu induzieren. In jüngster Zeit hat die Ravis-Gruppe die selektive  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Alkylierung und -Aminierung von gut verfügbaren Alkanen mit elektronenarmen Olefinen wie Acrylaten und Vinylsulfonen in Gegenwart von katalytischem  $\text{CuCl}_2$  unter langwelliger UV-Bestrahlung erreicht.<sup>[17]</sup> Die Transformation erfolgt über VLIH einer intermediären  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Spezies die, initiiert durch LMCT, ein Chlorradikal bildet, das als effektives Wasserstoffatomtransferreagenz fungiert und starke elektronenreiche  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Bindungen abstrahieren kann (Schema 1 D, [Gl. a-iii]).

Im Jahr 2019 wurde  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dap})\text{Cl}_2]$  (dap = 2,9-Bis(4-methoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin) in einer photochemischen Atomtransfer-Radikaladditionsreaktion (ATRA) zwischen Sulfonylchloriden und Olefinen verwendet (Schema 1 D, [Gl. a-iv]).<sup>[9b]</sup> In Übereinstimmung mit Kochis Vorschlag erzeugt VLIH der  $\text{LCu}^{\text{II}}\text{-Cl}$ -Bindung die katalytisch aktive  $\text{LCu}^{\text{I}}$ -Spezies, die die Reduktion von Sulfonylchloriden initiiert. Zur Verbesserung dieses Konzepts kann  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmp})_2\text{Cl}]\text{Cl}$  (dmp = 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin, Schema 1 C) als robusterer und wirtschaftlicherer Photokatalysator im Vergleich zu seiner dap-Variante verwendet werden, da der dmp-Ligand kostengünstig und kommerziell erhältlich ist (Schema 1 D, [Gl. a-v]).<sup>[18]</sup> Direkte spektroskopische Beweise aus einer Folgestudie in Zusammenarbeit mit der Castellano-Gruppe<sup>[8]</sup> haben gezeigt, dass die Spaltung der  $L_n\text{Cu-Cl}$ -Bindung in  $<100 \text{ fs}$  erfolgt und eine blaue Anregung in den  $\text{Cl} \rightarrow \text{Cu-LMCT}$ -Übergang für die photochemische Umwandlung von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  zu  $\text{Cu}^{\text{I}}$  und die Erzeugung eines reaktiven Chloratomradikals erforderlich ist.

Es ist auch zu erwarten, dass die Aktivierung mit sichtbarem Licht des LMCT-Zustands von  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2$ -Komplexen, die mit anderen geeigneten Liganden als Halogeniden ausgestattet sind, durch Homolyse Radikale ( $\text{X}^{\cdot}$ ) erzeugt, die produktive organische Transformationen initiieren könnten (Schema 1 A). Im Jahr 2018 entwickelten Reiser und Mitarbeiter ein photokatalytisches  $\text{Cu}(\text{dap})\text{Cl}_2$ -Verfahren (Schema 1 C) zur Synthese von Azidoketonen aus Vinylarenen und Trimethylsilylazid in Gegenwart von Luftsauerstoff (Schema 1 D, [Gl. b-i]).<sup>[9a]</sup> In diesem mechanistischen Paradigma unterliegt der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplex einem Ligandenaustausch mit Azid, um ein neues  $\text{LCu}^{\text{II}}\text{N}_3$ -verbrücktes Dimer zu erzeugen, das durch VLIH eine  $\text{LCu}^{\text{I}}$ -Spezies und ein Azidradikal bildet. Das Azidradikal kann durch ein Alken abgefangen werden, gefolgt von dem Einfangen von molekularem Sauerstoff. Die Rückbindung des O-zentrierten Radikals mit  $\text{LCu}^{\text{I}}$  regeneriert die  $\text{LCu}^{\text{II}}$ -Spezies, die nach Eliminierung das Produkt freisetzt und den Katalysezyklus schließt.

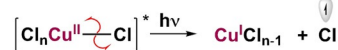
Kurz nach diesem Bericht entwickelten Gong et al. die durch sichtbares Licht induzierte Kupfer(II)-katalysierte

## A Mechanistisches Paradigma für Cu Photokatalyse via VLIH von Cu(II) Spezies

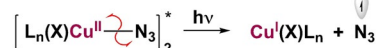


## B VLIH von Cu(II) Intermediaten

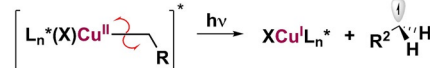
[a] Erzeugung von Chlorradikalen



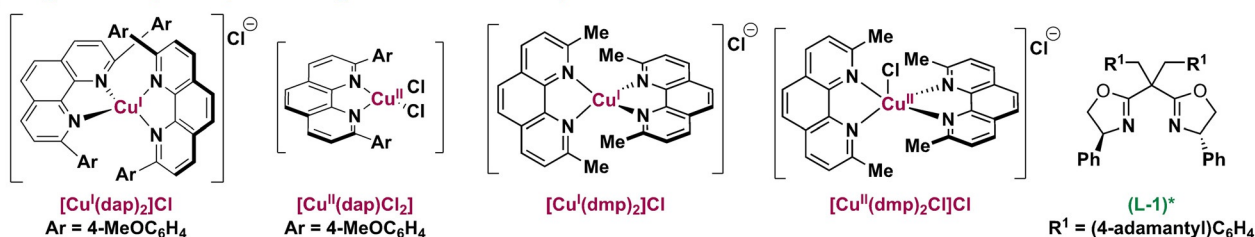
[b] Erzeugung von Azidradikalen



[c] Erzeugung von Alkylradikalen

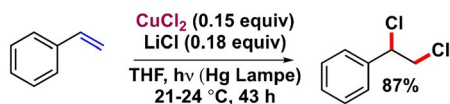
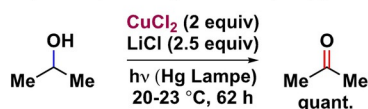


## C Ausgewählte Kupferkomplexe und Liganden in der Photokatalyse

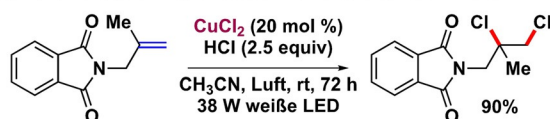


## D Ausgewählte Transformationen mittels VLIH von Cu(II) Spezies

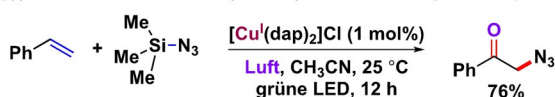
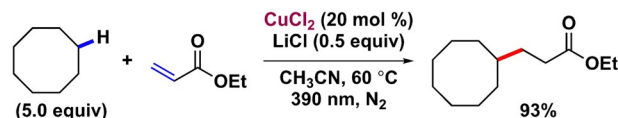
[a](i) Kochi, 1962 (Ref. 15): Photolyse von Kupfer(II)chlorid



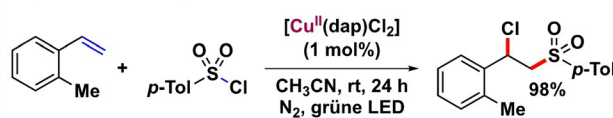
[a](ii) Wan, 2020 (Ref. 16): Vicinale Dichlorierung von Alkenen



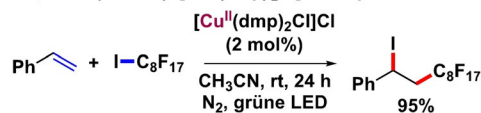
[b](i) Rehbein, Reiser, 2018 (Ref. 9a): Oxoazidierung von Vinylarenen

[a](iii) Rovis, 2021 (Ref. 17): C(sp<sup>3</sup>)-H Alkylierung

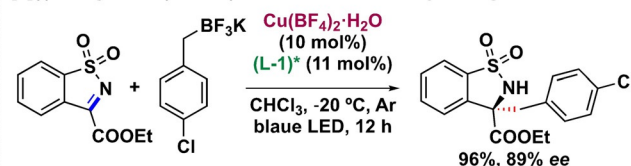
[a](iv) Reiser, 2019 (Ref. 9b): Chlorsulfonylierung von Alkenen und Alkinen



[a](v) Reiser, 2020 (Ref. 18): [Cu(II)(dmp)2Cl]Cl als preiswerte Alternative



[c](i) Gong, 2018 (Ref. 19): Enantioselektive Alkylierung von Iminen

Schema 1. Mechanistisches Paradigma für VLIH von Cu<sup>II</sup>-Spezies und ausgewählte Transformationen.

enantioselektive Alkylierung von Iminen (Schema 1 D, [Gl. c-i]),<sup>[19]</sup> bei der ein chiraler Cu<sup>II</sup>-Bisoxazolin-Komplex durch Transmetallierung aus einem Alkyltrifluoroboratsalz alkyliert wird; VLIH erzeugt dann ein Alkylradikal und ein Cu<sup>I</sup>-Zwischenprodukt. In einem zweiten Katalysezyklus addiert sich dieses Alkylradikal an ein geschütztes Imin, das durch den-

selben chiralen Cu<sup>II</sup>-Bisoxazolin-Komplex aktiviert wird. Das neu erzeugte N-zentrierte Radikal wird im ersten Zyklus durch die zuvor gebildeten Cu<sup>I</sup>-Spezies reduziert, um das alkylierte Imin mit hoher Enantioselektivität freizusetzen.

### 3. Nickel

Über die Verwendung von Ni<sup>II</sup>-<sup>[20]</sup> oder Ni<sup>0</sup>-basierten<sup>[21]</sup> Komplexen als eigenständige Photokatalysatoren wurde in der Literatur nur sporadisch berichtet.<sup>[22]</sup> Im Bereich der Metallaphotoredox-katalysierten C-C-Kreuzkupplungsreaktionen wurden Nickelverbindungen aufgrund der hervorragenden Fähigkeit zum Einfangen von Radikalen (Aryl, Alkyl, Acyl usw.) und der Ligandenlabilität von Ni<sup>II</sup>-Spezies (d<sup>8</sup>-System) bisher am meisten genutzt, wobei die Bildung der Produkte entweder durch oxidationsinduzierte reduktive Eliminierung aus dem elektronischen Grundzustand der Ni<sup>III</sup>-Spezies<sup>[23]</sup> oder durch anregungsinduzierte reduktive Eliminierung aus einem elektronisch angeregten Zustand der Ni<sup>II\*</sup>-Spezies erfolgt.<sup>[24]</sup>

Halogenradikale können durch Photoeliminierung aus Ni<sup>II</sup>-Komplexen entweder durch UV-Bestrahlung<sup>[25]</sup> oder durch Triplett-Triplett-Energietransfer mit exogenen Photokatalysatoren<sup>[26]</sup> generiert und als HAT-Katalysatoren für C(sp<sup>3</sup>)-H-Kreuzkupplungsreaktionen verwendet werden. Ein kontraintuitiver Ansatz wurde gefunden, in dem durch direkte VLIH hochvalenter Nickel(III)-Komplexe die Photogeneration von Halogenradikalen möglich wird (Schema 2B). Im Jahr 2015 berichteten Nocera et al. über mehrere Ni<sup>III</sup>-Trihalogenidkomplexe, aus denen eine homolytische Photoextrusion von Halogenradikalen – die durch eine Ladungsübertragungswechselwirkung von Aren zu Halogenatomen in der sekundären Koordinationssphäre stabilisiert wird – aus einem dissoziativ LMCT-angeregten Zustand zur Induktion des Ni-Cl-σ → σ\*-Übergangs möglich sein könnte (Schema 2C, [Gl. i]).<sup>[27]</sup> Dieses Konzept wurde anschließend von der Doyle-Gruppe in einer Reihe von Kreuzkupplungsreaktionen mit der Erzeugung von Alkylradikalen durch CH-Abstraktion durch ein photogeneriertes Chlorradikal aus lichtabsorbierenden Ni<sup>III</sup>-Spezies ausgenutzt.<sup>[9c,28,29]</sup> Der mechanistische Verlauf beginnt mit der oxidativen Addition von L<sub>n</sub>Ni<sup>0</sup> an das Halogenidsubstrat zur ZL<sub>n</sub>Ni<sup>II</sup>X-Spezies, die vom angeregten Photokatalysator zu ZL<sub>n</sub>Ni<sup>III</sup>X-Spezies oxidiert wird. Die Bestrahlung dieser Spezies mit sichtbarem Licht führt zur homolytischen Spaltung der Ni<sup>III</sup>-X-Bindung und so zur Erzeugung der entsprechenden Halogenradikal(X<sup>•</sup>) und Z-L<sub>n</sub>Ni<sup>II</sup>-Spezies. (X<sup>•</sup>) kann an einem Wasserstoffatomtransfer (HAT)-Prozess teilnehmen, indem es mit dem Substrat (oder einem HAT-Mediator) interagiert, um ein Alkylradikal (R<sup>•</sup>) zu erzeugen, das von der ZL<sub>n</sub>Ni<sup>II</sup>-Spezies eingefangen wird. Die resultierende ZL<sub>n</sub>Ni<sup>III</sup>R-Spezies kann dann reduktiv eliminiert werden, um das kreuzgekuppelte Produkt Z-R und eine L<sub>n</sub>Ni<sup>I</sup>-Spezies zu erhalten, die durch den reduzierten Photokatalysator zu L<sub>n</sub>Ni<sup>0</sup> reduziert wird, was beide Katalysezyklen abschließt (Schema 2A).

Diesem Konzept folgend entwickelten Doyle und Mitarbeiter eine (hetero)arylierende Strategie von cyclischen und acyclischen Ethern in Gegenwart von [Ir(dF(CF<sub>3</sub>)ppy)<sub>2</sub>(dtbbpy)]PF<sub>6</sub> als exogenem Photokatalysator und einem Ni-Cokatalysator, in der (Hetero)arylchloride sowohl als Kreuzkupplungspartner wie auch als Chlorradikalquelle dienen.<sup>[9c]</sup> Obwohl die Strategie für die Abstraktion von Wasserstoff aus Ether-C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen (BDE(C-H(THF))) = 92 kcal mol<sup>-1</sup>; Schema 2C, [Gl. a-i]) durch ein Chlorradikal,

das über VLIH aus Komplexen des Typs [(dtbbpy)Ni<sup>III</sup>(aryl)(Cl)] erzeugt wurde, erfolgreich war und so die entsprechenden Benzylether in bis zu 93 % erhalten wurden, wurden für Cyclohexan nur 41 % Ausbeute erzielt. Das Problem wurde in einem nachfolgenden Bericht derselben Gruppe gelöst, in dem Chlorformiate und Säurechloride als Kreuzkupplungspartner und Chlorradikalquellen zur Funktionalisierung von C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen in nicht aktivierten Alkanen (BDE = 90–95 kcal mol<sup>-1</sup>) für die Synthese verschiedener Carbonylderivate verwendet wurden (Schema 2C, [Gl. b-ij]).<sup>[29a]</sup> Eine Alkylierungsstrategie für cyclische Ether wurde von König et al. entwickelt, bei der VLIH von [LnNi<sup>III</sup>(Alkyl)(Br)]-Spezies (Schema 2Bc) für die Erzeugung eines Bromradikals genutzt wird, das als HAT-Mediator fungiert und Wasserstoff aus Ether-C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen abstrahieren kann (Schema 2C, [Gl. c-ij]).<sup>[30]</sup>

In einer weiterführenden Studie ihres ersten Berichts entwickelten Doyle et al. außerdem eine selektive Formylierungsreaktion von Arylchloriden unter Verwendung von 1,3-Dioxolan (anstelle von THF) als Lösungsmittel in Kombination mit einem sauren Aufarbeitungsprotokoll nach der Reaktion (Schema 2C, [Gl. a-ii]).<sup>[28]</sup> Auch hier besteht der wichtigste mechanistische Schritt in der Erzeugung von Chlorradikalen durch VLIH von [L<sub>n</sub>Ni<sup>III</sup>(Aryl)(Cl)] (Schema 2Ba), um Wasserstoff aus der 2-Position von 1,3-Dioxolan (BDE(C2-H) = 86.8 kcal mol<sup>-1</sup>) zu abstrahieren. Weiterhin hat die Doyle-Gruppe eine Methylierungsstrategie von (Hetero)arylchloriden unter Verwendung von Trimethylorthoformiat als Methylradikalquelle beschrieben (Schema 2C, [Gl. a-iii]).<sup>[29b]</sup> Die Transformation erfolgt über die Bildung und anschließende VLIH von [L<sub>n</sub>Ni<sup>III</sup>(Aryl)(Cl)]-Spezies zur Erzeugung eines Chlorradikals, das einen HAT-Prozess mit Trimethylorthoformiat, gefolgt von einer homolytischen β-Spaltung, durchläuft, um ein Methylradikal für die Methylierung zu bilden.

Eine photophysikalische und photochemische Studie, die von den Castellano- und Doyle-Gruppen gemeinsam an einer Reihe von (<sup>R</sup>bpy)Ni<sup>II</sup>(Aryl)X-Komplexen mithilfe von ultraschneller UV/Vis- und transientser Absorptionsspektroskopie im mittleren IR-Bereich durchgeführt wurde, ergab, dass unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht ein anfänglich gebildeter quadratisch-planarer <sup>1</sup>MLCT-Zustand des Komplexes sich allmählich über 5–10 Pikosekunden zu einem langlebigen tetraedrischen <sup>3</sup>d-d(MC)-Zustand mit einer Lebensdauer von ca. 4 Nanosekunden entwickelt, der ca. 0,5 eV über dem Grundzustand liegt.<sup>[10]</sup> Dieser Übergang führt auch zu einer Änderung der Orbitalsymmetrie zu (ε)<sup>4</sup>(t<sub>2</sub><sup>\*</sup>)<sup>4</sup> und so zu einer höheren Belegung von antibindenden Orbitalen (t<sub>2</sub><sup>\*</sup>), was die Ni<sup>II</sup>-Ar-Bindung schwächt und letztendlich zu ihrer Homolyse führt (untersucht durch Spin-Trapping-Experimente mit *N*-tert-Butyl-α-phenylnitron, Schema 2D) und ein Arylradikal und eine Ni<sup>I</sup>-Spezies generiert. Die Studie widerlegte zuvor postulierte, langlebige MLCT-Zustände<sup>[31]</sup> und öffnete einen neuen Reaktionspfad, um diese Katalysen durch Ni<sup>I</sup> zu initiieren. In der Tat wurde anschließend von Xue et al. eine durch langwelliges UV vermittelte (390–395 nm) Ni-katalysierte C-O-Kupplungsstrategie von (Hetero)arylelektrophilen mit primären und sekundären Alkoholen entwickelt, bei der der photoanregbare Ni<sup>II</sup>-Komplex einer Ni-C-Bindungs-

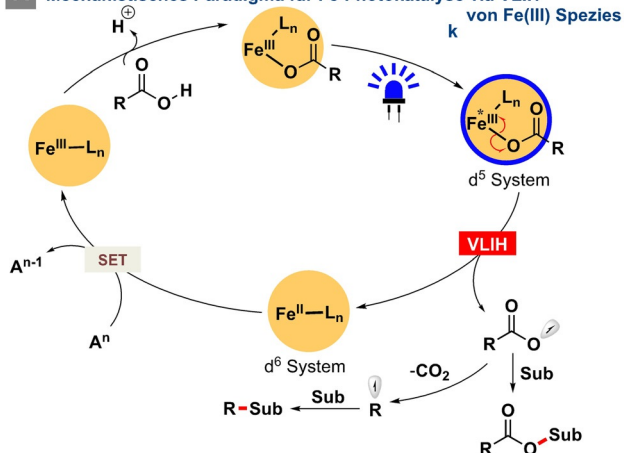


entweder durch Verwendung von Chelatliganden, die eine robuste Metallkoordination mit hoher Symmetrie – idealerweise nahe an der  $O_h$ -Koordination – erlauben, um so die Überlappung zwischen Metall- und Ligandenorbitalen zu maximieren, oder durch Verstärkung der Ligandenfeldstärke durch die Verwendung von Liganden mit starken  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften wie N-heterocyclischen Carbenen, wodurch die Energieniveaus der metallzentrierten Zustände erhöht werden.<sup>[34]</sup> Eine andere aufkommende komplementäre Methode beinhaltet jedoch die In-situ-Bildung von photoaktiven Eisensubstratkomplexen, die VLIH eingehen können, um so Radikale als Startpunkt für Reaktionen zu erzeugen (Schema 3A).

Kaliumferrioxalat ist seit der Entdeckung seiner photoinduzierten Reduktion zu Eisenoxalat und Kohlendioxid unter Bestrahlung bei  $< 490$  nm als empfindliches chemisches Aktinometer bekannt, wie erstmals 1953 von Parker berichtet.<sup>[35]</sup> 1986 berichteten Sugimori et al., dass die Alkylierung von Pyridinringen mit Alkylresten durch Decarboxylierung

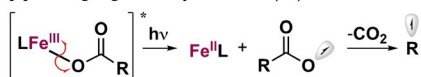
von Alkansäuren in Gegenwart von sichtbarem Licht anstelle von  $\gamma$ -Strahlen unter Verwendung von Eisensulfat als stöchiometrischem Additiv durchgeführt werden kann (Schema 3C, [Gl. a-i]).<sup>[36]</sup> Die Bildung eines  $Fe^{III}$ -Alkancarboxylat-Komplexes, der im nahen ultraviolettem/sichtbaren Bereich Licht absorbiert und VLIH mit anschließender Decarboxylierung zur Erzeugung eines Alkylradikals eingeht, sowie die Wirksamkeit von  $Fe_2(SO_4)_3$  als Oxidationsmittel wurden als Triebkraft für die Homolyse postuliert. Jin et al. brachten diese Umwandlung 2019 mit der erfolgreichen photoinduzierten, eisenkatalysierten, decarboxylierenden Alkylierung von Heteroarenen in die katalytische Domäne (Schema 3C, [Gl. a-ii]).<sup>[37]</sup> Mit der wirksamen Kombination von 5 Mol-%  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , 10 Mol-% 2-Picolinsäure als Ligand und Natriumbromat als exogenem Oxidationsmittel konnte ein breites Spektrum von Alkansäuren und Heteroarenen eingesetzt werden, um die entsprechenden Produkte in bis zu 94% Ausbeute zu liefern. Der Schlüsselschritt beinhaltet die VLIH eines  $Fe^{III}$ -Carboxylatkomplexes zur Erzeugung der

### A Mechanistisches Paradigma für Fe Photokatalyse via VLIH von $Fe(III)$ Spezies

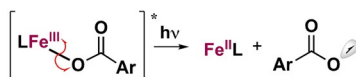


### B VLIH von $Fe(III)$ -Intermediaten und Erzeugung von Radikalen

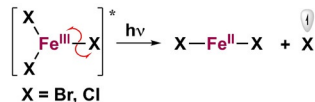
[a] Erzeugung von Alkylradikalen ( $R\cdot$ )



[b] Erzeugung von Aryloxyradikalen ( $ArCOO\cdot$ )

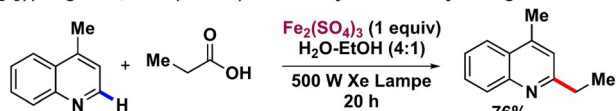


[c] Erzeugung von Halogenradikalen ( $Br\cdot, Cl\cdot$ )



### C Ausgewählte Transformationen durch VLIH von $Fe(III)$ Spezies

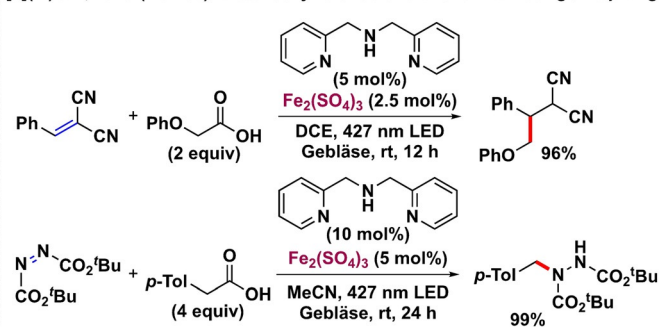
[a](i) Sugimori, 1986 (Ref. 36): Decarboxylierende Alkylierung von Chinolinen



[a](ii) Jin, 2019 (Ref. 37): Decarboxylierende Alkylierung von Chinolinen



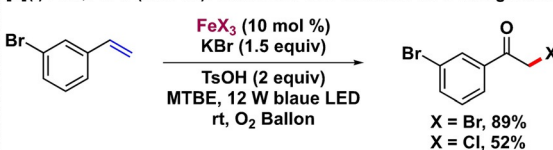
[a](iii) Jin, 2019 (Ref. 38): Decarboxylierende C-C und C-N Bindungsknüpfung



[b](i) Lei, Jin, 2020 (Ref. 39): Intramolekulare aromatische C-H Acyloxylierung



[c](i) Zhu, 2020 (Ref. 40): Oxidation von Olefinen zu  $\alpha$ -Halogenketonen an Luft



Schema 3. Mechanistisches Paradigma für VLIH von  $Fe^{III}$ -Spezies und ausgewählte Transformationen.

Fe<sup>II</sup>-Spezies und des Carboxylradikals, das nach CO<sub>2</sub>-Extrusion das nucleophile Alkylradikal erzeugt (Schema 3Ba). Das exogene Oxidationsmittel oxidiert Fe<sup>II</sup> zu Fe<sup>III</sup>, das dann wieder in den Katalysezyklus eintritt. In einem nachfolgenden Bericht konnte dieselbe Gruppe den Anwendungsbereich der Strategie zur radikalischen decarboxylierenden Alkylierung erweitern, indem sie eine Reihe von Michael-Akzeptoren wie Alkylidenmalononitrile und Azodicarboxylate einsetzte, um die entsprechenden C-C- bzw. C-N-gebundenen Produkte zu erhalten.<sup>[38]</sup> Bemerkenswerterweise konnte das nach der anfänglichen Addition des Alkylradikals an den Michael-Akzeptor erzeugte, elektronenarme Radikalzwischenprodukt Fe<sup>II</sup> effektiv zurück zu Fe<sup>III</sup> oxidieren, um den Katalysezyklus zu vervollständigen, wodurch der Prozess redoxneutral wird und die Verwendung eines exogenen Oxidationsmittels entfällt (Schema 3C, [Gl. a-iii]).

Nachdem die Wirksamkeit von Photokatalysatoren auf Eisen(II)- und Eisen(III)-Basis bei decarboxylierenden Alkylierungsreaktionen gezeigt worden war, entwickelten Lei, Jin und Mitarbeiter eine intramolekulare C-H-Oxygenierung von 2-Biphenylcarbonsäuren in Gegenwart von katalytischer Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O/2,2'-Bipyridin-6,6'-dicarbonsäure und zwei Äquivalenten Natriumbromat als exogenem Oxidationsmittel unter 427-nm-LED-Bestrahlung zur Synthese von Benzo-3,4-cumarinen.<sup>[39]</sup> Die Reaktion verläuft über einen Arylcarboxylat-Eisen(III)-Komplex, der unter den Reaktionsbedingungen VLIH eingeht und Fe<sup>II</sup>- und Aroyloxylradikale liefert, die bei Umgebungstemperatur keine Decarboxylierung eingehen und stattdessen aromatische C-H-Bindungen leicht oxidieren können. Abschließend kann NaBrO<sub>3</sub> Fe<sup>II</sup> zu Fe<sup>III</sup> oxidieren, um den Katalysezyklus zu vervollständigen (Schema 3C, [Gl. b-i]).

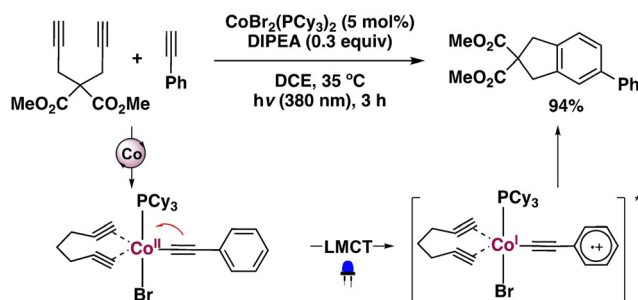
Die direkte Homolyse von Eisenhalogeniden durch sichtbares Licht wurde kürzlich von Zhu und Mitarbeitern genutzt, um eine einfache und robuste Synthese von α-Halogenketonen aus aktivierten Olefinen zu entwickeln.<sup>[40]</sup> Die in den Reaktionen verwendete katalytische Menge an FeX<sub>3</sub> (X = Br, Cl) wird unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht homolytisch gespalten, um Fe<sup>II</sup>X<sub>2</sub> und ein Halogenradikal zu erzeugen, das vom Olefin eingefangen wird. Das resultierende C-zentrierte Radikal reagiert mit Sauerstoff und liefert nach Dehydratisierung das gewünschte Produkt. Eine zusätzliche Halogenquelle (KX) und TsOH unterstützen die Regeneration von FeX<sub>3</sub>, um den Katalysezyklus zu vervollständigen (Schema 3C, [Gl. c-i]).

## 5. Cobalt

Vitamin B<sub>12</sub> (Cobalamin), ein natürlich vorkommender Organocobaltkomplex, wurde in der organischen Synthese ausgiebig genutzt, um eine homolytische Spaltung der Co-C-Bindung zur Erzeugung von C-zentrierten Radikalspezies zu ermöglichen.<sup>[41]</sup> In Verbindung mit exogenen Photokatalysatoren wurden verschiedene Cobaltsalze und -komplexe verwendet, um dehydrierende und C-C- oder C-Heteroatom-Bindungsbildungstransformationen durchzuführen.<sup>[42]</sup> Die Photodissoziation von CoH[PPh(OR)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>-Komplexen durch Liganden ist eine geschätzte Eigenschaft,<sup>[43]</sup> die für verschie-

dene Transformationen genutzt wurde.<sup>[44]</sup> Trotzdem wird VLIH von Co-R-Bindungen nur beobachtet, wenn sich die LMCT-Übergänge im sichtbaren Bereich befinden, und hängt weiterhin von der R-Einheit ab. Die Rovis-Gruppe hat berichtet, dass in situ gebildete, photoaktive Co<sup>II</sup>-acetylidspezies bei Bestrahlung (ca. 380 nm) eine LMCT-Anregung erfahren können, um ein Arylradikalkation und einen Co<sup>I</sup>-Komplex ohne Bindungsspaltung zu erzeugen, um einen nachfolgenden oxidativen Cyclisierungsprozess zu unterstützen (Schema 4).<sup>[45]</sup> Die katalytischen Aktivitäten der in drei Oxidationsstufen vorkommenden, vierfach koordinierten

Rovis, 2018 (Ref. 45): [2+2+2] Cycloaddition

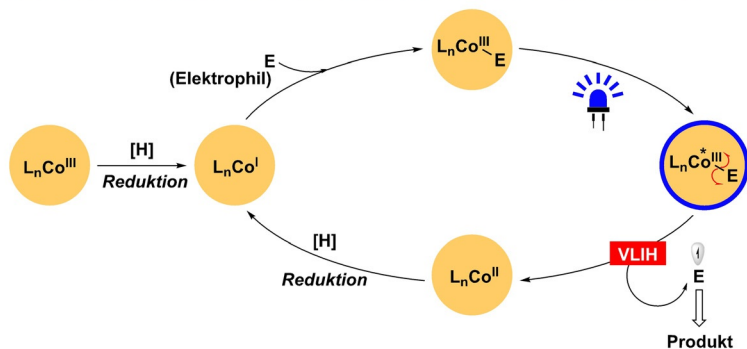


Schema 4. Photo- und Co-katalysierte [2+2+2]-Cycloaddition.

Cobaltkomplexe („supernukleophile“ Co<sup>I</sup>-, metalloradikalische Co<sup>II</sup>-, Organo- und Hydro-Co<sup>III</sup>-Spezies) mit erheblicher Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) sind charakteristisch und auch an VLIH-Ereignissen beteiligt (Schema 5A). Bemerkenswerterweise sind mehrere Organo-Co<sup>III</sup>-Spezies entscheidende Zwischenprodukte bei cobaltkatalysierten Transformationen, die die photoinduzierte β-Hydrid-Eliminierung<sup>[46]</sup> sowie den VLIH-Prozess beinhalten.<sup>[47]</sup> Im Jahr 2011 berichtete die Gruppe von Carreira über eine Cobalt-oximkomplex-katalysierte intramolekulare Heck-Kupplung von Aryliodiden mit Olefinen, bei der durch Verwendung einer milden Base ein Hydridocobalt [Co<sup>III</sup>-H]-Zwischenprodukt zur Regeneration des katalytisch aktiven Co<sup>I</sup> deprotoniert werden kann.<sup>[48]</sup>

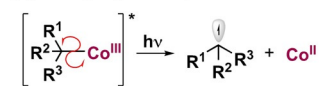
Eine photoinduzierte Homolyse von Co<sup>III</sup>-Alkylbindungen wurde in Alkylcobalaminen und Alkylcobaloximen unter Bestrahlung mit einer 100-W-Hochdruckquecksilberlampe beobachtet.<sup>[49]</sup> Im Jahr 2018 führten Soper et al. eine Trifluormethylierung von (Hetero)arenen mit Komplexen vom Typ [(<sup>s</sup>OCO)Co<sup>III</sup>(CF<sub>3</sub>)(MeCN)] durch, die von redoxaktiven [<sup>s</sup>OCO]-Pinzettenliganden unterstützt wurde.<sup>[50]</sup> Die Trifluormethylcobalt(III)-Komplexe konnten VLIH der Co<sup>III</sup>-CF<sub>3</sub>-Bindung leicht eingehen, um die entsprechenden Co<sup>II</sup>-Spezies und das CF<sub>3</sub>-Radikal für weitere Reaktionen freizusetzen. Das resultierende Co<sup>II</sup> kann H<sup>•</sup> einfangen, um ein – bislang nicht nachgewiesenes – [(<sup>s</sup>OCO)Co<sup>III</sup>(H)]-Zwischenprodukt zu erzeugen, das H<sub>2</sub> produzieren und die Co<sup>I</sup>-Spezies regenerieren kann, um den Katalysezyklus zu schließen. Im Jahr 2019 demonstrierten Martin et al. einen effizienten Ansatz für die C-O-Bindungsaktivierung von Alkoholen durch Carbonylierung mit Co<sup>II</sup>-Porphyrinen, um Alkoxy-carbonylcobalt(III)-Komplexe zu erzeugen, die eine VLIH von Co-C-

## A Mechanistisches Paradigma für Cobalt Photokatalyse über VLIH von Co(III) Spezies

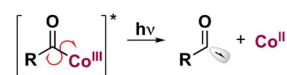


## B VLIH von Co(III) Intermediaten

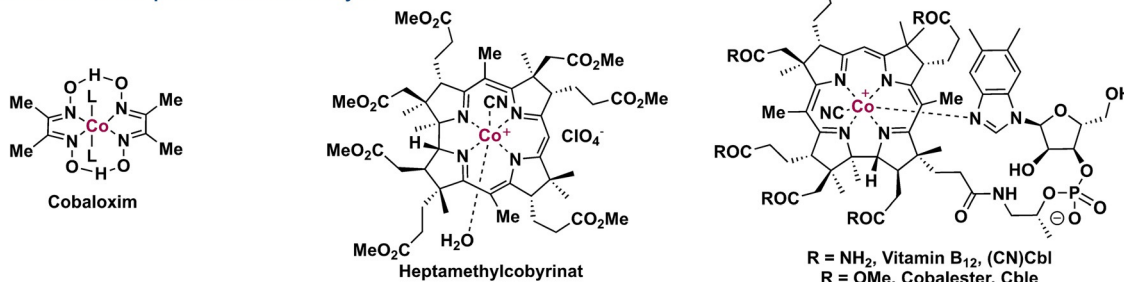
[a] Erzeugung von Alkylradikalen

R<sup>n</sup> = Alkyl, Cycloalkyl, H, CO<sub>2</sub>R

[b] Erzeugung von Acylradikalen

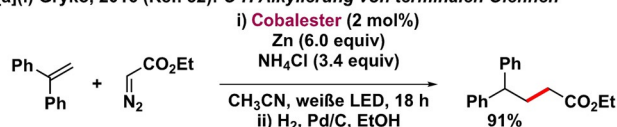


## C Häufig genutzte Cobalt Komplexe in der Photokatalyse

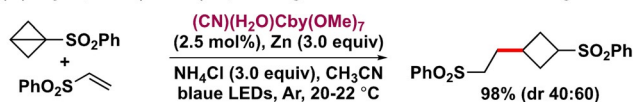


## D Ausgewählte Transformationen durch VLIH von Co(III) Spezies

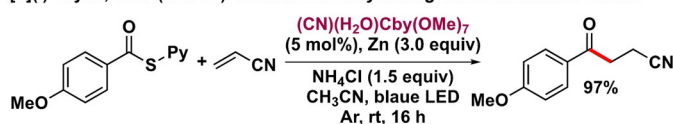
[a](i) Gryko, 2016 (Ref. 52): C-H Alkylierung von terminalen Olefinen



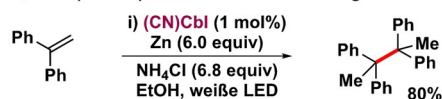
[a](iii) Gryko, 2020 (Ref. 57): Spannungs-abbauende Funktionalisierung



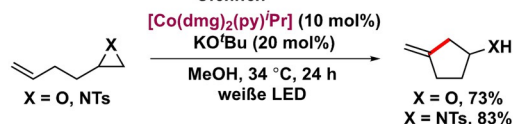
[b](i) Gryko, 2017 (Ref. 55): radikalische Acylierung elektronenarmer Olefine



[a](ii) Gryko, 2019 (Ref. 53): Reduktive Dimerisierung



[a](iv) Morandi, 2016 (Ref. 58): Kupplung von Epoxiden und Aziridinen mit Olefinen



[b](ii) Gryko, 2020 (Ref. 56): Konsekutive Acylierung und Alkylierung

Schema 5. Mechanistisches Paradigma für VLIH von Co<sup>III</sup>-Spezies und ausgewählte Transformationen.

Bindungen (BDE = 39.8 kcal mol<sup>-1</sup>) und anschließende Decarboxylierung eingehen können, um die entsprechenden abfangbaren Alkylradikale zu erzeugen.<sup>[51]</sup> Einige typische Co-Komplexe sind in Schema 5C gezeigt.

2016 berichteten Gryko et al. über eine Cobalester-katalysierte C(sp<sup>2</sup>)<sub>Olefin</sub>-H-Alkylierung mit Diazoverbindungen als Carbenquelle.<sup>[52]</sup> Der wichtigste mechanistische Schritt besteht in der VLIH der Alkylcobalester(III)-Spezies, die durch die Reaktion von Co<sup>I</sup> mit Ethyldiazoacetat gebildet wird, um Co<sup>II</sup> und die entsprechenden α-Esteralkylradikalspezies für die weitere Transformation zu erzeugen (Schema 5D, [Gl. a-i]). Co<sup>I</sup> wird durch Reduktion des Hydridocobalester (Co<sup>III</sup>-H)-Zwischenprodukts regeneriert. Dieselbe Gruppe demonstrierte 2019 die reduktive Dimerisierung von 1,1-Diphenyl-

ethylen in Gegenwart von Cobalamin-ähnlichen Katalysatoren durch VLIH der Co<sup>III</sup>-C-Bindung (Schema 5D, [Gl. a-ii]), während sie die Rolle von Schleifen in Nukleotiden in typischen Cobalamin-katalysierten Reaktionen untersuchte.<sup>[53]</sup>

Die Erzeugung von Acylradikalen<sup>[54]</sup> durch VLIH von Co<sup>III</sup>-Acylkomplexen wurde ebenfalls von Gryko et al.<sup>[55]</sup> berichtet, wobei Heptamethylcobyrinat [(CN)(H<sub>2</sub>O)Cby(OMe)<sub>7</sub>], ein Vitamin B<sub>12</sub>-Derivat, zunächst zu dem entsprechenden supernukleophilen Co<sup>I</sup>-Komplex reduziert wird, der mit den als Acylradikalvorläufern dienenden 2-S-Pyridylthioestern in einer Addition-Eliminierung Acylvitamin-B12-Komplexe bildet. Anschließend liefert VLIH der Co-C-Bindung den Co<sup>II</sup>-Komplex und das Acylradikal, das eine Giese-

Typ-Acylierung aktivierter Olefine eingeht (Schema 5D, [Gl. b-ii]). In einer anschließenden Studie wurden die Fähigkeiten zur Erzeugung von Alkyl- und Acylradikalen desselben  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Katalysators durch VLIH von Co-C-Bindungen von in situ erzeugten Alkylcobalt(III)- und Acylcobalt(III)-Komplexen zusammengeführt, wodurch eine aufeinanderfolgende Giese-Typ-Alkylierung und Acylierung von elektronenarmen Olefinen zur Synthese hochfunktionalisierter Moleküle in einem einzigen Schritt möglich wurde (Schema 5D, [Gl. b-ii]).<sup>[56]</sup> Bemerkenswerterweise war die In-situ-Bildung des Alkylcobalt(III)-Komplexes schneller als die des Acylcobalt(III)-Komplexes, was sich in der Reihenfolge der beiden aufeinanderfolgenden VLIH-Ereignisse im Reaktionsweg widerspiegelt.

Eine weitere Studie der Gryko-Gruppe befasst sich mit der durch sichtbares Licht angetriebenen Heptamethylcobyrinat-katalysierten Giese-Typ-Addition und Co/Ni-katalysierten reduktiven Kreuzkupplungsradikalreaktionen von Ringspannungs-aktivierten cyclischen Reagenzien.<sup>[57]</sup> Der mechanistische Reaktionspfad beinhaltet die anfängliche Bildung des  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Alkylkomplexes durch die Reaktion der „supernukleophilen“  $\text{Co}^{\text{I}}$ -Form des Katalysators und der elektrophilen bicyclischen Reagenzien. Der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Alkylkomplex wird anschließend einer durch sichtbares Licht induzierten Homolyse unterzogen, um einen  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplex und die entsprechenden Alkylreste zu erzeugen, die weiter an verschiedenen Radikalumwandlungen wie der Addition an SOMOphilen oder einer Übergangsmetall-katalysierten radikalischen Kreuzkupplung beteiligt sind (Schema 5D, [Gl. a-iii]).

Eine regioselektive Kupplungsreaktion von Epoxiden und Aziridinen mit Alkenen in Gegenwart eines einfachen Cobaltdimethylglyoxim-Komplexes wurde von Morandi et al. entwickelt, wodurch wertvolle homoallylische Alkohole und Amine zugänglich werden (Schema 5D, [Gl. a-iv]).<sup>[58]</sup> Die wichtigsten mechanistischen Schritte der Transformation umfassen die nukleophile Öffnung von Epoxid/Aziridin mit  $\text{Co}^{\text{I}}$  und VLIH der  $\text{Co}^{\text{III}}$ -C-Bindung aus dem resultierenden  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Zwischenprodukt zur Erzeugung von  $\text{Co}^{\text{II}}$  und kohlenstoffzentrierten Radikalen. Der Katalysator wird mithilfe des basischen Zwischenprodukts (z. B. Alkoxid) regeneriert, das die  $\text{Co}^{\text{III}}$ -H-Spezies deprotonieren kann. Die Methodik überwand erfolgreich die Nachteile der von Pattenden berichteten vorherigen Methode, die die Verwendung stöchiometrischer Mengen an Cobalt, Base und Reduktionsmittel benötigte.<sup>[59]</sup>

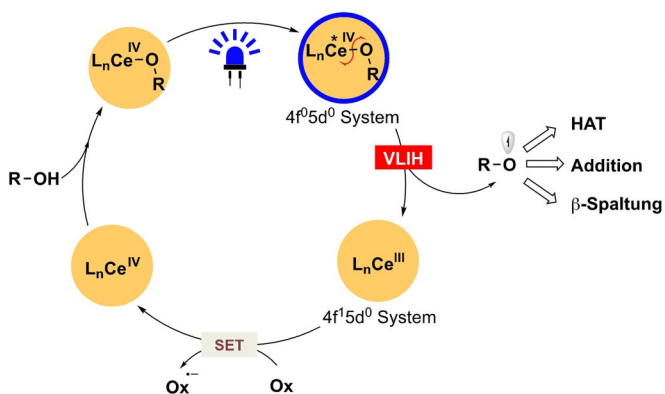
## 6. Cer

Abgesehen von der zunehmenden Verwendung von 3d-Übergangsmetallkomplexen hat in jüngster Zeit das Interesse an der Verwendung von gut verfügbaren Lanthanoidkomplexen erheblich zugenommen. Cer ist das am 26-häufigsten vorkommende Element, hat in der Photokatalyse umfangreiche Verwendung gefunden und ist insbesondere im Zusammenhang mit dem VLIH-Konzept von Bedeutung. In einer Reihe wegweisender Studien von Schelter et al. wurden mehrere lumineszierende Komplexe auf Cer(III)-Basis als

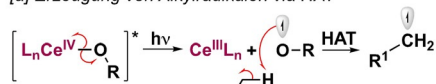
potente Einelektronen-Photoreduktanten sowohl für die innere Sphäre<sup>[60]</sup> als auch für die äußere Sphäre verwendet.<sup>[61]</sup> Ihre Fähigkeit, im Bereich des sichtbaren Lichts zu absorbieren und einen interkonfigurativen Dublett-zu-Dublett-, Paritäts- und Spin-erlaubten  $4f \rightarrow 5d$ -metallzentrierten elektronischen Übergang zu durchlaufen, wodurch der Energieverlust aus den langlebigen angeregten  $^2D$ -Zuständen minimiert wird, liefert ein einzigartiges Profil für die Anwendung als Photokatalysatoren.<sup>[60-62]</sup> Während das  $\text{Ce}^{\text{III}}$ -Metalloradikal ( $5d^1$ ) im angeregten Zustand für die Halogenatomabstraktion von Chloratomen aus Benzylchloriden zur Erzeugung von Benzylradikalen genutzt wurde, wurde die Chlorid- $\text{Ce}^{\text{IV}}$ -LMCT-Anregung auch in Photooxidationsprozessen genutzt, bei denen C-C- und C-Heteroatom-Bindungsreaktionen möglich werden.<sup>[62d]</sup>

Die photokatalytischen Eigenschaften von  $\text{Ce}^{\text{III}}$ -chloridkomplexen in einer C-C-Bindungsspaltungs- und Aminierungsreaktion von Cycloalkanolen wurden erstmals 2016 von Zuo et al. berichtet.<sup>[63]</sup> Ein mechanistisch unterschiedliches und komplementäres Bild für die katalytische Aktivität der Cer-Photokatalysatoren wurde jedoch in einer Reihe folgender Berichte derselben Gruppe<sup>[9d,64]</sup> vorgeschlagen, in denen das allgemeine mechanistische Prinzip Folgendes beinhaltet: a) anfängliche Einelektronenoxidation des  $\text{Ce}^{\text{III}}\text{L}_n$ -Komplexes durch ein Oxidationsmittel zur Erzeugung eines intermediären  $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{L}_n$ -Komplexes; b) Koordination eines Alkoholiganden unter Bildung eines  $\text{L}_n\text{Ce}^{\text{IV}}\text{-OR}$ -Komplexes; und schließlich c) VLIH von  $\text{L}_n\text{Ce}^{\text{IV}}\text{-OR}$ -Spezies durch photoinduzierte LMCT-Anregung und anschließende Homolyse zur Erzeugung sauerstoffzentrierter Radikale und der  $\text{Ce}^{\text{III}}\text{L}_n$ -Spezies zur Vervollständigung des Katalysezyklus. Das reaktive Alkoxidradikal kann dann an einer Vielzahl von Transformationen, wie der intra- oder intermolekularen Wasserstoffatomabstraktion (HAT), der Addition an eine andere funktionelle Gruppe oder der homolytischen  $\beta$ -Spaltung, beteiligt sein (Schema 6A).<sup>[65]</sup>

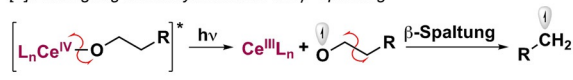
Basierend auf diesen mechanistischen Teilschritten entwickelten Zuo und Mitarbeiter eine Methode zur effizienten Durchführung einer  $\delta$ -selektiven C-H-Bindungsfunktionalisierung von ungeschützten primären Alkoholen in Gegenwart von 1 Mol-%  $\text{CeCl}_3$  und 5 Mol-%  $n\text{Bu}_4\text{NCl}$ .<sup>[9d]</sup> Hierbei wurde VLIH des  $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{-OR}$ -Komplexes durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht initiiert, um so ein transientes Alkoxyradikal zu erzeugen, das einen thermodynamisch bevorzugten, intramolekularen 1,5-HAT-Prozess unter Bildung eines hochnukleophilen Alkylradikals eingeht. Die anschließende Addition dieses Radikals an DBAD, gefolgt von einer SET-Reduktion des N-zentrierten Radikals, liefert das gewünschte Produkt und regeneriert den  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ -Katalysator (Schema 6C, [Gl. a-i]). Die Strategie der Kombination der VLIH von  $\text{Ce}^{\text{IV}}\text{-OR}$ -Komplexen und intermolekularem HAT wurde später von derselben Gruppe erweitert, um niedermolekulare Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ,  $n = 1-4$ , Cy; BDE(C-H) = 105 kcal  $\text{mol}^{-1}$  für  $\text{CH}_4$ ) mit DBAD zu aminieren, mit elektronenarmen Alkene zu alkylieren und mit Heteroarenen in einer Reaktion vom Minisci-Typ zu arylieren (Schema 6C, [Gl. a-ii]).<sup>[64a]</sup> Im Jahr 2020 erweiterten Zuo et al. diese Strategie für die  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen (Schema 6C, [Gl. a-iii]).<sup>[64c]</sup> Bemerkenswerterweise zeigten

**A** Mechanistisches Paradigma für Ce Photokatalyse via VLIH von Ce(IV) Spezies**B** VLIH von Ce(IV)-Intermediaten und Erzeugung von Radikalen

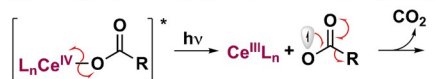
[a] Erzeugung von Alkylradikalen via HAT



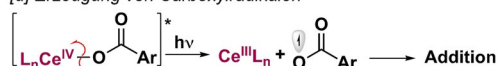
[b] Erzeugung von Alkylradikalen via β-Spaltung



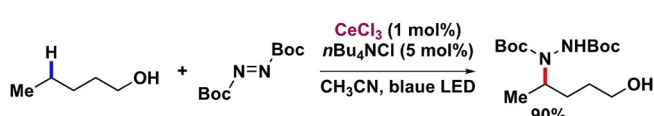
[c] Erzeugung von Alkylradikalen via Decarboxylierung



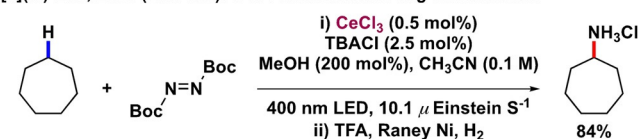
[d] Erzeugung von Carboxylradikalen

**C** Ausgewählte Transformationen durch VLIH von Ce(IV) Spezies

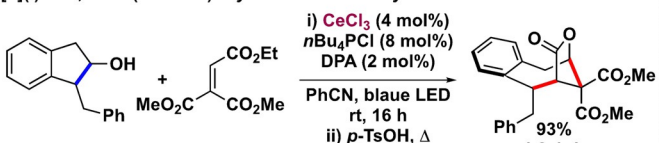
[a](i) Zuo, 2018 (Ref. 9d): α-Funktionalisierung von Alkoholen



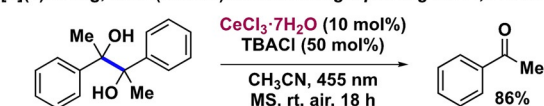
[a](iii) Zuo, 2020 (Ref. 64c): C-H Funktionalisierung von Alkanen



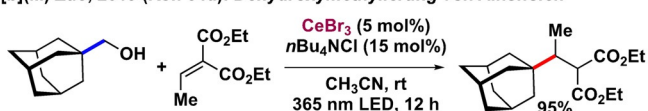
[b](i) Zuo, 2018 (Ref. 64b): Cycloaddition von cyclischen Alkoholen an Alkene



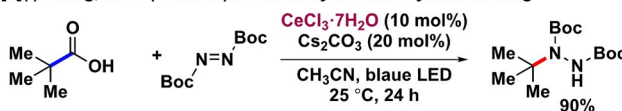
[b](ii) König, 2019 (Ref. 66): C-C Bindungsspaltung von 1,2-Diolen zu Ketonen



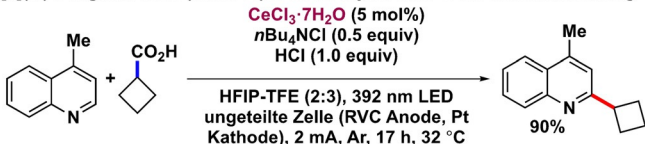
[b](iii) Zuo, 2019 (Ref. 64d): Dehydroxymethylierung von Alkoholen



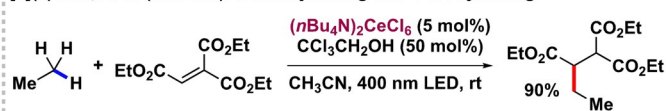
[c](i) König, 2019 (Ref. 70a): Decarboxylierende Hydrazinierung



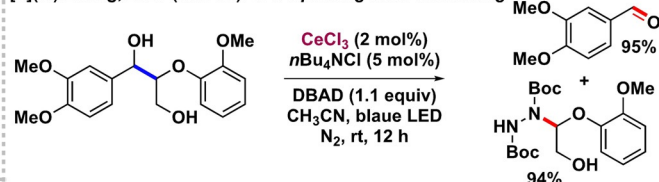
[c](iii) Song, Xu, 2020 (Ref. 70c): Decarboxylierende C-H Funktionalisierung



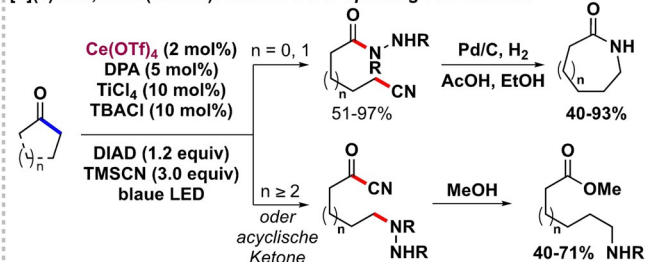
[a](ii) Zuo, 2018 (Ref. 64a): C-H Alkylierung und C-H Arylierung



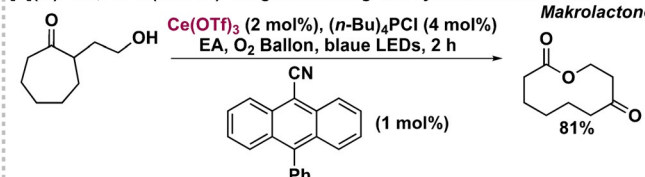
[b](iv) Zhang, 2020 (Ref. 67): C-C Spaltung und Aminierung



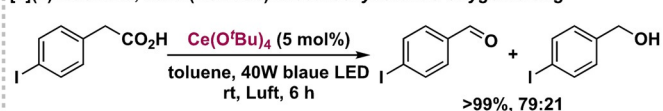
[b](v) Zuo, 2020 (Ref. 68): selektive C-C-Spaltung von Ketonen



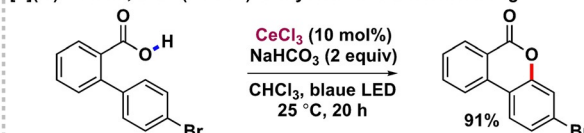
[b](vi) Zuo, 2020 (Ref. 69): Ringerweiterung von cyclischen Ketonen zu Makrolactonen



[c](ii) Mashima, 2020 (Ref. 70b): Decarboxylierende Oxygenierung



[d](iv) Yatham, 2020 (Ref. 71): Dehydrierende Lactonisierung

Schema 6. Mechanistisches Paradigma für VLIH von Ce<sup>IV</sup>-Spezies und ausgewählte Transformationen.

stationäre Homolyseexperimente und transiente Absorptionsspektroskopie-Studien, dass das VLIH-Ereignis mit dem  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ -OMe-Komplex nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei C-H-Aminierungs- und Alkylierungsprozessen ist.

Unter einem anderen mechanistischen Paradigma wurde eine effektive Fusion von VLIH von  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ -Alkoxidkomplexen mit einer anschließenden  $\beta$ -C-C-Spaltung der Alkoxyradikalspezies erreicht, wodurch eine Reihe nützlicher Transformationen möglich wurden. Im Jahr 2018 berichteten Zuo et al. über atom- und stufenökonomische formale Cycloadditionen von Cycloalkanolen mit Alkenen zu verbrückten Lactongerüsten.<sup>[64b]</sup> Der Schlüsselschritt der entwickelten Transformation beinhaltet VLIH eines  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ -OR-Komplexes zu Erzeugung eines sekundären Alkoxyradikals, das anschließend einen schnellen  $\beta$ -Spaltungsprozess durchläuft, um ein nukleophiles Alkyradikal zu bilden, das an ein elektronenarmes Alken addiert. Anschließend liefert ein SET-Schritt zur Reduktion des erzeugten  $\alpha$ -Acyldradikals durch photoangeregtes 9,10-Diphenylanthracen (DPA;  $E_{1/2} = -1,77$  V gegen SCE in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) eine intramolekulare Aldolreaktion des Enolats und durch Ansäuern das verbrückte Lacton (Schema 6C, [Gl. b-i]). Wenn 1,2-Diole anstelle von Alkoholen als Substrat verwendet wurden, wurde eine oxidative Spaltung der C-C-Bindung beobachtet, und die entsprechenden Aldehyde wurden in sehr hohen Ausbeuten erhalten (Schema 6C, [Gl. b-ii]).<sup>[66]</sup> Nach diesem Paradigma entwickelten Zuo et al. eine Dehydroxymethylierungsstrategie, nach der primäre Alkohole unter Verlust eines Formaldehydmoleküls in Alkyradikale umgewandelt werden, die konjugierte 1,4-Additionen mit Michael-Akzeptoren eingehen können (Schema 6C, [Gl. b-iii]).<sup>[64d]</sup> Ein zweifacher Anregungsmechanismus wurde für die Transformation vorgeschlagen, da beobachtet wurde, dass die Bestrahlung mit 365-nm-LEDs sowohl die Anregung von  $\text{L}_n\text{Ce}^{\text{III}}$ -OR wie auch die UV-induzierte Homolyse (UVLIH) von  $\text{L}_n\text{Ce}^{\text{IV}}$ -OR-Komplexen induzieren kann, während ein duales Cer/DPA-photokatalytisches System unter Bestrahlung mit 400-nm-LEDs eingesetzt werden musste, da es nur VLIH des intermediären  $\text{L}_n\text{Ce}^{\text{IV}}$ -OR beeinflussen konnte.

Kürzlich konnten Zhang et al. die selektive Spaltung von  $\alpha$ -C $\beta$ -Bindungen in verschiedenen Ligninmodellverbindungen in Gegenwart von 2 Mol-%  $\text{CeCl}_3$  und 5 Mol-%  $n\text{Bu}_4\text{NCl}$  unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht ( $\lambda = 460$  nm) realisieren.<sup>[67]</sup> Der mechanistische Ablauf beinhaltet VLIH von  $\text{L}_n\text{Ce}^{\text{IV}}$ -Lignin-Spezies, die über die benzyliche  $\alpha$ -Hydroxygruppe ( $\alpha$ -OH) koordiniert sind. Das durch VLIH erzeugte Alkoxyradikal-Intermediat ermöglicht die Spaltung der  $\alpha$ -C $\beta$ -Bindung, um letztendlich die entsprechenden Aldehyde (bis zu 97 %) und die Hydraziniumderivate (bis zu 95 %) durch Aminierung mit DBAD zu liefern (Schema 6C, [Gl. b-iv]). Zuo et al. erweiterten die Aktivierungsstrategie von Alkoholen zu Ketonen durch eine effektive Fusion von  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ -VLIH- und Lewis-Säure-Katalyse, um die C-C-Bindung verschiedener acyclischer und cyclischer Ketone selektiv zu spalten und verschiedene funktionelle Gruppen am intermediären Acyl- und Alkyradikal zu installieren.<sup>[68]</sup> Die Reaktion verläuft durch Aktivierung der Carbonylgruppe durch  $\text{TiCl}_4$  und nukleophile Addition von TMSCN unter Bildung des entsprechenden Cyanhydrinderivats. VLIH des Koordi-

nationskomplexes von  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  und Cyanhydrin führt dann zur Bildung einer  $\text{Ce}^{\text{III}}$ - und einer O-zentrierten Radikalspezies, die eine  $\beta$ -Spaltung der C-C-Bindung eingeht, um ein distales C-zentriertes Radikal zu bilden – ein Prozess, der durch die Freisetzung von Ringspannung bei kleinen cyclischen Ketonen erleichtert wird. Schließlich liefert die orthogonale selektive Funktionalisierung von Acyl- und Alkyradikalen mit Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) bei kleinen und mittelgroßen cyclischen sowie acyclischen Ketonen nach einem PET-Schritt mit DPA die Produkte in hohen Ausbeuten (Schema 6C, [Gl. b-v]). Dieselbe Gruppe hat eine einfache ringerweiternde Strategie von cyclischen Alkoxyketonen entwickelt, um 9- bis 19-gliedrige Makrolactone in Gegenwart von einem Cersalz und Cyananthracen unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht und aeroben Bedingungen zu synthetisieren (Schema 6C, Gl. [b-vi]).<sup>[69]</sup> Die erfolgreiche Entwicklung der Strategie beruhte auf der Fähigkeit des  $[\text{Cl}_n\text{Ce}^{\text{IV}}\text{-OR}]$ -Zwischenprodukts, VLIH zu  $[\text{Cl}_n\text{Ce}^{\text{III}}]$ - und einer Alkoxyradikalspezies für den anschließenden  $\beta$ -Spaltungsschritt einzugehen. Bemerkenswerterweise war die milde Lewis-Acidität des Cersalzes auch förderlich, um die Bildung des Lactol-Zwischenprodukts aus dem tautomeren Keton/Lactol-Gleichgewicht zu bewirken. In einer anderen Serie von Transformationen wurde eine effektive Decarboxylierung von Alkylcarbonsäuren mit Ce-Photokatalyse erreicht, wobei der wichtigste mechanistische Schritt VLIH von Cer-Carboxylat-Komplexen vom  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ -O(CO)R-Typ unter Bildung von  $\text{Ce}^{\text{III}}$  und hochreaktiven Alkylcarboxylradikalspezies umfasst, die eine einfache Decarboxylierung eingehen, um die entsprechenden Alkyradikale für weitere Transformationen zu erzeugen.<sup>[70]</sup>

Im Jahr 2019 nutzten König et al. diese Eigenschaft, um eine decarboxylierende Hydrazinierung von primären, sekundären und tertiären Carbonsäuren in Gegenwart von 10 Mol-%  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und 20 Mol-%  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  unter Bestrahlung mit blauen LEDs zu entwickeln, wobei die entsprechenden VLIH-erzeugten Alkyradikale mit DBAD eingefangen wurden, um Hydrazinderivate in 28–90 % Ausbeute zu liefern (Schema 6C, [Gl. c-i]).<sup>[70a]</sup> Im Jahr 2020 führten Tsurugi, Satoh, Mashima und Mitarbeiter eine decarboxylierende Oxygenierung von aliphatischen Carbonsäuren in Gegenwart von 5 Mol-%  $\text{Ce}(\text{OtBu})_4$  unter atmosphärischem Luftdruck durch, um C-O-bildende Produkte wie Aldehyde und Ketone in bis zu quantitativen Ausbeuten zu erhalten.<sup>[70b]</sup> Die Umwandlung erfolgt über die Bildung eines hexanuklearen Oxocer(IV)-carboxylatkomplexclusters  $\text{Ce}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OCOR})_{12}$  aus der Reaktion zwischen  $\text{Ce}(\text{OtBu})_4$  und Carbonsäuren. Diese hexanukleare  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ -Spezies geht unter Bestrahlung mit blauem Licht VLIH ein und bildet  $\text{Ce}^{\text{III}}$ -Spezies und ein Carboxylradikal, das weiter an der Decarboxylierung und Oxygenierung beteiligt ist, um das entsprechende Alkylperoxyradikal ( $\text{RCH}_2\text{OO}^\bullet$ ) zu bilden. Letzteres bildet Alkylperoxo- $\text{Ce}^{\text{IV}}$ -Spezies, aus denen Alkylhydroperoxide gebildet werden, die dehydratisiert werden, um schließlich die entsprechenden Aldehyde als terminal oxidierte Hauptprodukte zusammen mit geringen Mengen der entsprechenden Alkohole zu ergeben (Schema 6C, [Gl. c-ii]).

Kürzlich haben Song, Xu und Mitarbeiter die decarboxylierende Alkylierung von Heteroarenen mit aliphatischen Carbonsäuren und Cer in die elektrophotokatalytische Domäne<sup>[70c]</sup> gebracht. Die Reaktion beginnt mit der anodischen Oxidation von Ce<sup>III</sup> zu Ce<sup>IV</sup>, das von der Carbonsäure koordiniert wird und nach anschließender VLIH und Decarboxylierung das entsprechende Alkylradikal bildet, das in einer Reaktion vom Minisci-Typ zum Heteroaren addiert, um alkylierte Produkte in guten bis hohen Ausbeuten zu liefern (Schema 6C, [Gl. c-iii]). Eine photokatalytische Methode zur dehydrierenden Lactonisierung von 2-Arylbenzoesäuren in Gegenwart von CeCl<sub>3</sub> als Photokatalysator und O<sub>2</sub> als terminalem Oxidationsmittel wurde von Yatham et al. entwickelt.<sup>[71]</sup> Bei diesem Verfahren wird durch Koordination von Arylcarbonsäuren mit Ce<sup>IV</sup> ein Ce<sup>IV</sup>-Arylcarboxylatkomplex gebildet, woraufhin VLIH eine Ce<sup>III</sup>-Spezies und das entsprechende Arylcarboxylradikal erzeugt, das vom Arylsubstituenten ohne vorausgehende Decarboxylierung eingefangen wird, was schließlich das lactonisierte Produkt in sehr hohen Ausbeuten liefert (Schema 6C, [Gl. c-iv]).

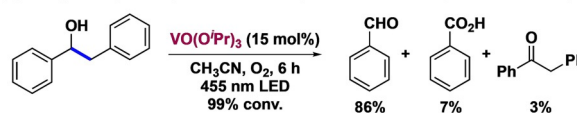
## 7. Verschiedene Beispiele

Obwohl weniger detailliert für die Synthese untersucht wie die zuvor diskutierten Prozesse, ist gerade in jüngerer Zeit das Potential für VLIH-Prozesse auch für andere Übergangsmetallkomplexe erkannt worden, etwa für Vanadium, Chrom, Mangan, Palladium usw. VLIH von Mn-Alkylbindungen wurde in verschiedenen Mn(CO)<sub>5</sub>R-Komplexen untersucht.<sup>[72]</sup> Die photoinduzierte homolytische Spaltung einer Reihe paramagnetischer Cr<sup>III</sup>-Monohydrocarbylkomplexe mit der allgemeinen Formel CpCr[(ArNCMe)<sub>2</sub>CH](R) wurde ebenfalls eingehend untersucht.<sup>[73]</sup>

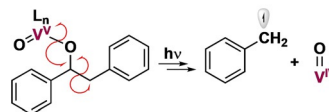
Wang et al. haben kürzlich eine Vanadium(V)-katalysierte selektive C $\alpha$ -C $\beta$ -Bindungsspaltung mit sichtbarem Licht von  $\beta$ -1-verknüpften Modellverbindungen des Lignintyps vorgestellt, die wertvolle aromatische Produkte liefert (Schema 7a).<sup>[74]</sup> Der vorgeschlagene mechanistische Reaktionspfad für diese Umwandlung beinhaltet die anfängliche Koordination der Benzylhydroxygruppe an Vanadium. Nachfolgend induziert die Anregung des resultierenden Komplexes durch sichtbares Licht einen LMCT-Prozess und eine Reduktion von Vanadium, was wiederum bewirkt, dass die homolytische Spaltung der C $\alpha$ -C $\beta$ -Bindung Benzaldehyd und Benzylradikale, die für weitere Reaktion genutzt werden können, erzeugt. Torres et al. haben über eine durch sichtbares Licht angetriebene Palladium-katalysierte Carbonylierungsreaktion zur Synthese von Säurechloriden aus Arylhalogeniden berichtet, wobei die Bestrahlung mit Licht die anfängliche, radikalinduzierte oxidative Addition von Pd<sup>0</sup> sowie die Anregung des Pd<sup>II</sup>-Zwischenprodukts unterstützt, das anschließend eine photoinduzierte reduktive Eliminierung eingeht.<sup>[75]</sup> Interessanterweise beinhaltet einer der möglichen Wege für den letzteren mechanistischen Schritt VLIH der Pd-Acylbindung zur Bildung eines Acylradikals im Reaktionsmedium, was durch Abfangversuche untersucht wurde.

Das VLIH-Konzept wurde auch erfolgreich auf organische Katalysator-Substrat-Komplexe angewendet. Melchiorre et al. verwendeten kürzlich ein nukleophiles Dithiocarbamat-Anion, das an eine chromophore Einheit gebunden ist, als Katalysator, um verschiedene Alkylelektrophile mit unterschiedlichen Abgangsgruppen über einen S<sub>N</sub>2-Weg zu aktivieren. Das resultierende photonenabsorbierende Intermediat unterliegt VLIH, wodurch C-zentrierte Radikale erzeugt werden, die anschließend an verschiedenen C-C-Bindungsreaktionen teilnehmen können (Schema 7b).<sup>[76]</sup>

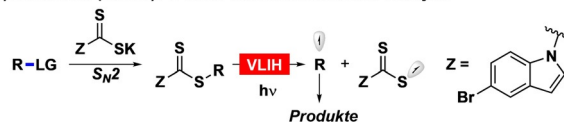
### (a) Wang, 2020 (Ref. 74): Vanadium-katalysierte oxidative Lignin C-C Bindungsspaltung



#### VLIH Schritt des V<sup>V</sup>-Intermediates



### (b) Melchiorre (Ref. 76): VLIH in Dithiocarbamat-Katalyse



**Schema 7.** Aktuelle Entwicklungen in der VLIH: a) Vanadium-katalysierte oxidative Lignin-C-C-Spaltung und mechanistisches Paradigma; b) VLIH in der Dithiocarbamat-Katalyse.

re et al. verwendeten kürzlich ein nukleophiles Dithiocarbamat-Anion, das an eine chromophore Einheit gebunden ist, als Katalysator, um verschiedene Alkylelektrophile mit unterschiedlichen Abgangsgruppen über einen S<sub>N</sub>2-Weg zu aktivieren. Das resultierende photonenabsorbierende Intermediat unterliegt VLIH, wodurch C-zentrierte Radikale erzeugt werden, die anschließend an verschiedenen C-C-Bindungsreaktionen teilnehmen können (Schema 7b).<sup>[76]</sup>

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Wie man aus den hier vorgestellten Beispielen der Photokatalyse entnehmen kann, ist es durch die Anwendung des VLIH-Konzepts mit Photokatalysatoren auf der Basis von gut verfügbaren Übergangsmetallen möglich, die Grenzen herkömmlicher Photokatalysatoren, die nur einen Elektronentransfer der äußeren Sphäre oder Energieübertragungsprozesse aus ihren angeregten, besetzten und emittierenden MLCT-Zuständen zeigen, zu überschreiten. Das Konzept wurde auch erfolgreich auf den Wellenlängenbereich von 350 bis 400 nm angewendet, was als UVLIH (Ultraviolet-Light-Induced Homolysis) bezeichnet werden könnte. Obwohl die meisten VLIH-Prozesse, die in der organischen Synthese erfolgreich Anwendung gefunden haben, dissoziative LMCT in Metall-Substrat-Komplexen zur gezielten Erzeugung von Radikalen beinhalten, werden immer mehr Varianten elektronischer Übergänge wie dissoziative <sup>1</sup>MLCT/<sup>3</sup>d-d- oder dissoziative SBLCT-Übergänge durch die kontinuierliche Weiterentwicklung hochentwickelter spektroskopischer Methoden und rechnergestützter Studien zur Bestimmung der intermediären Radikalspezies und -komplexe erkannt. Mit der kreativen Nutzung des VLIH-Aktivierungsmodus können neue Syntheseverfahren entwickelt werden, bei denen die Reaktionswege durch den Mechanismus der inneren Sphäre von nachhaltigen Photokatalysatoren gesteuert werden, die es wiederum ermöglichen könnten, enantioselektive Ansätze zu entwickeln und weiterhin neuartige Radikale durch selektive Homolyse von Metall-Substrat-Bindungen zu generieren. Die Autoren sind zuversichtlich, dass in effektiver

Zusammenarbeit von organischen Synthesechemikern und Spektroskopikern alternative Modi und Anwendungen entdeckt werden und dass die bisher entdeckten Methoden sowohl in akademischen als auch in industriellen Einrichtungen breite Anwendung finden werden.

## Danksagung

Die Autoren danken der DFG (RE948/18-1) für die finanzielle Unterstützung. A.B. dankt dem Rahmenprogramm Horizon 2020 (2014–2020) der Europäischen Union für ein Stipendium, das im Rahmen des Marie-Sklodowska-Curie-Programms Nr. 795161 erhalten wurde. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## 4Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

- [1] a) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363; b) D. M. Schultz, T. P. Yoon, *Science* **2014**, *343*, 1239176; c) L. Marzo, S. K. Pagire, O. Reiser, B. Koenig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10034–10072; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 10188–10228; d) M. H. Shaw, J. Twilton, D. W. C. MacMillan, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898–6926; e) Y. Abderrazak, *J. Organomet. Chem.* **2020**, *920*, 121335.
- [2] a) D. Ravelli, S. Protti, M. Fagnoni, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9850–9913; b) N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166.
- [3] a) I. Iavicoli, V. Cufino, M. Corbi, M. Goracci, E. Caredda, A. Cittadini, A. Bergamaschi, A. Sgambato, *Toxicol. in Vitro* **2012**, *26*, 963–969; b) N. Vedeau, C. Voica, D. A. Magdas, B. Kiss, M.-G. Stefan, R. Simeadrea, C. Georgiu, C. Berce, O. Vostinaru, R. Boros, I. Fizesan, M. E. Rusu, A. Grozav, F. Loghin, D.-S. Popa, *Environ. Chem.* **2020**, *17*, 163–172; c) O. G. Fast, B. Gentry, L. Strouth, M. B. Niece, F. A. Beckford, S. M. Shell, *Biosci. Rep.* **2019**, *39*, BSR20190378; d) I. Iavicoli, L. Fontana, A. Marinaccio, A. Bergamaschi, E. J. Calabrese, *Hum. Exp. Toxicol.* **2010**, *29*, 213–219.
- [4] P. Cieřla, P. Kocot, P. Mytych, Z. Stasicka, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *224*, 17–33.
- [5] a) C. B. Larsen, O. S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2039–2058; b) O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13522–13533.
- [6] A. Hossain, A. Bhattacharyya, O. Reiser, *Science* **2019**, *364*, eaav9713.
- [7] a) J. Twilton, C. Le, P. Zhang, M. H. Shaw, R. W. Evans, D. W. C. MacMillan, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0052; b) K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035–10074; c) J. A. Milligan, J. P. Phelan, S. O. Badir, G. A. Molander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6152–6163; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 6212–6224; d) A. Lipp, S. O. Badir, G. A. Molander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 1714–1726; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 1738–1750.
- [8] a) R. Fayad, S. Engl, E. O. Danilov, C. E. Hauke, O. Reiser, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 5345–5349; b) R. Fayad, S. Engl, E. O. Danilov, C. E. Hauke, O. Reiser, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 5749.
- [9] a) A. Hossain, A. Vidyasagar, C. Eichinger, C. Lankes, J. Phan, J. Rehbein, O. Reiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8288–8292; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 8420–8424; b) A. Hossain, S. Engl, E. Lutsker, O. Reiser, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1103–1109; c) B. J. Shields, A. G. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12719–12722; d) A. Hu, J.-J. Guo, H. Pan, H. Tang, Z. Gao, Z. Zuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1612–1616.
- [10] S. I. Ting, S. Garakyaraghi, C. M. Taliaferro, B. J. Shields, G. D. Scholes, F. N. Castellano, A. G. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5800–5810.
- [11] a) A. Rosa, G. Ricciardi, E. J. Baerends, D. J. Stufkens, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6244–6254; b) G. J. Stor, S. L. Morrison, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Organometallics* **1994**, *13*, 2641–2650; c) B. D. Rossenaar, D. J. Stufkens, A. Oskam, J. Fraanje, K. Goubitz, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *247*, 215–229; d) H. A. Nieuwenhuis, M. C. E. Van De Ven, D. J. Stufkens, A. Oskam, K. Goubitz, *Organometallics* **1995**, *14*, 780–788; e) P. I. Djurovich, R. J. Watts, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 396–397; f) P. I. Djurovich, R. J. Watts, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4681–4682; g) B. D. Rossenaar, C. J. Kleverlaan, M. C. E. Van De Ven, D. J. Stufkens, A. Oskam, J. Fraanje, K. Goubitz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 153–162; h) L. A. Lucia, R. D. Burton, K. S. Schanze, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *208*, 103–106.
- [12] a) W. Kaim, A. Klein, S. Hasenzahl, H. Stoll, S. Zaliř, J. Fiedler, *Organometallics* **1998**, *17*, 237–247; b) M. Kaupp, H. Stoll, H. Preuss, W. Kaim, T. Stahl, G. Van Koten, E. Wissing, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5606–5618; c) S. Hasenzahl, W. Kaim, T. Stahl, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *225*, 23–34.
- [13] a) M. Pirtsch, S. Paria, T. Matsuno, H. Isobe, O. Reiser, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7336–7340; b) J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 546–548; c) D. B. Bagal, G. Kachkovskiy, M. Knorn, T. Rawner, B. M. Bhanage, O. Reiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6999–7002; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7105–7108; d) A. C. Hernandez-Perez, A. Vlassova, S. K. Collins, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2988–2991; e) C. Minozzi, A. Caron, J.-C. Grenier-Petel, J. Santandrea, S. K. Collins, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5477–5481; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 5575–5579; f) A. Sagadevan, K. C. Hwang, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3421–3427.
- [14] A. A. Isse, C. Y. Lin, M. L. Coote, A. Gennaro, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 678–684.
- [15] J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2121–2127.
- [16] P. Lian, W. Long, J. Li, Y. Zheng, X. Wan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23603–23608; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 23809–23814.
- [17] S. M. Treacy, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 2729–2735.
- [18] S. Engl, O. Reiser, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 1523–1533.
- [19] Y. Li, K. Zhou, Z. Wen, S. Cao, X. Shen, M. Lei, L. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15850–15858.
- [20] T. Mandal, S. Das, S. De Sarkar, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 3200–3209.
- [21] Y.-M. Tian, X.-N. Guo, I. Krummenacher, Z. Wu, J. Nitsch, H. Braunschweig, U. Radius, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18231–18242.
- [22] M. Grübel, I. Bosque, P. J. Altmann, T. Bach, C. R. Hess, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3313–3317.
- [23] a) Z. Zuo, D. T. Ahneman, L. Chu, J. A. Terrett, A. G. Doyle, D. W. C. MacMillan, *Science* **2014**, *345*, 437–440; b) A. Noble, S. J. McCarver, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 624–627; c) L. Chu, J. M. Lipshultz, D. W. C. MacMillan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7929–7933; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8040–8044; d) Z. Zuo, H. Cong, W. Li, J. Choi, G. C. Fu, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1832–1835; e) X. Zhang, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11353–11356.
- [24] a) E. R. Welin, C. Le, D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker, D. W. C. MacMillan, *Science* **2017**, *355*, 380–385; b) T. Kim, S. J. McCarver, C. Lee, D. W. C. MacMillan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3488–3492; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 3546–3550; c) L. Tian, N. A. Till, B. Kudisch, D. W. C. MacMillan, G. D. Scholes, J.

- Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 4555–4559; d) C. Zhu, H. Yue, L. Chu, M. Rueping, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4051–4064; e) S. Z. Tasker, E. A. Standley, T. F. Jamison, *Nature* **2014**, *509*, 299–309; f) O. S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2020**, *27*, 2270–2278.
- [25] a) D. C. Powers, B. L. Anderson, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18876–18883; b) C. H. Lee, D. A. Lutterman, D. G. Nocera, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2355–2357; c) N. Ishida, Y. Masuda, N. Ishikawa, M. Murakami, *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 669–672.
- [26] a) D. R. Heitz, J. C. Tellis, G. A. Molander, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12715–12718; b) L. Huang, M. Rueping, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10333–10337; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 10490–10494; c) S. Das, K. Murugesan, G. J. V. Rodríguez, J. Kaur, J. Barham, A. Savateev, M. Antonietti, B. König, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 1593–1603.
- [27] a) S. J. Hwang, B. L. Anderson, D. C. Powers, A. G. Maher, R. G. Hadt, D. G. Nocera, *Organometallics* **2015**, *34*, 4766–4774; b) S. J. Hwang, D. C. Powers, A. G. Maher, B. L. Anderson, R. G. Hadt, S.-L. Zheng, Y.-S. Chen, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6472–6475.
- [28] M. K. Nielsen, B. J. Shields, J. Liu, M. J. Williams, M. J. Zacuto, A. G. Doyle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7191–7194; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7297–7300.
- [29] a) L. K. G. Ackerman, J. I. Martínez Alvarado, A. G. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14059–14063; b) S. K. Kariofillis, B. J. Shields, M. A. Tekle-Smith, M. J. Zacuto, A. G. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7683–7689.
- [30] M. S. Santos, A. G. Corrêa, M. W. Paixão, B. König, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 2367–2372.
- [31] B. J. Shields, B. Kudisch, G. D. Scholes, A. G. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3035–3039.
- [32] L. Yang, H. H. Lu, C. H. Lai, G. Li, W. Zhang, R. Cao, F. Liu, C. Wang, J. Xiao, D. Xue, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 12714–12719; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 12814–12819.
- [33] O. S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6043–6052.
- [34] K. S. Kjør, N. Kaul, O. Prakash, P. Chábera, N. W. Rosemann, A. Honarfar, O. Gordivska, L. A. Fredin, K.-E. Bergquist, L. Häggström, T. Ericsson, L. Lindh, A. Yartsev, S. Styring, P. Huang, J. Uhlig, J. Bendix, D. Strand, V. Sundström, P. Persson, R. Lomoth, K. Wärnmark, *Science* **2019**, *363*, 249–253.
- [35] a) C. A. Parker, E. J. Bowen, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1953**, *220*, 104–116; b) C. G. Hatchard, C. A. Parker, E. J. Bowen, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1956**, *235*, 518–536.
- [36] a) A. Sugimori, T. Yamada, *Chem. Lett.* **1986**, *15*, 409–412; b) A. Sugimori, T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 3911–3915.
- [37] Z. Li, X. Wang, S. Xia, J. Jin, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4259–4265.
- [38] G. Feng, X. Wang, J. Jin, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 6728–6732.
- [39] S. Xia, K. Hu, C. Lei, J. Jin, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1385–1389.
- [40] Z. Luo, Y. Meng, X. Gong, J. Wu, Y. Zhang, L. W. Ye, C. Zhu, *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 173–177.
- [41] a) M. Giedyk, K. Goliszewska, D. Gryko, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3391–3404; b) S. Busato, O. Tinembart, Z.-D. Zhang, R. Scheffold, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 3155–3166; c) K. Ó. Proinsias, A. Jackowska, K. Radzewicz, M. Giedyk, D. Gryko, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 296–299; d) Y. Zhao, M. Yu, S. Zhang, Y. Liu, X. Fu, *Macromolecules* **2014**, *47*, 6238–6245; e) H. Shimakoshi, M. Tokunaga, K. Kuroiwa, N. Kimizuka, Y. Hisaeda, *Chem. Commun.* **2004**, *50*; f) Y. Chen, X. P. Zhang, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2431–2435; g) B. Kräutler, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 215–220.
- [42] a) M. Kojima, S. Matsunaga, *Trends Chem.* **2020**, *2*, 410–426; b) Q. Xu, B. Zheng, X. Zhou, L. Pan, Q. Liu, Y. Li, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1692–1697; c) S. U. Digue, F. Juliá, A. Luridiana, J. J. Douglas, D. Leonori, *Nature* **2020**, *584*, 75–81; d) A. Wimmer, B. König, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 3277–3285; e) H.-L. Sun, F. Yang, W.-T. Ye, J.-J. Wang, R. Zhu, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 4983–4989; f) S. Srinath, R. Abinaya, A. Prasanth, M. Mariappan, R. Sridhar, B. Baskar, *Green Chem.* **2020**, *22*, 2575–2587; g) J. B. McManus, J. D. Griffing, A. R. White, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10325–10330.
- [43] a) O. Masayoshi, O. Shigero, S. Mitoshi, T. Isato, H. Katsuma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 3925–3930; b) O. Masayoshi, H. Katsuma, M. Masahiko, F. Tetsuo, *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 261–264.
- [44] a) F. Beltran, E. Bergamaschi, I. Funes-Ardoiz, C. J. Teskey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 21176–21182; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 21362–21368; b) E. Bergamaschi, F. Beltran, C. J. Teskey, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5180–5184.
- [45] B. D. Ravetz, J. Y. Wang, K. E. Ruhl, T. Rovis, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 200–204.
- [46] a) Q. Y. Meng, T. E. Schirmer, K. Katou, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5723–5728; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 5779–5784; b) B. P. Branchaud, Y. L. Choi, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6037–6038; c) H. Bhandal, G. Pattenden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1110–1112; d) B. P. Branchaud, M. S. Meier, Y. Choi, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 167–170; e) X. Sun, J. Chen, T. Ritter, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 1229–1233.
- [47] T. Michiyuki, K. Komeyama, *Asian J. Org. Chem.* **2020**, *9*, 343–358.
- [48] M. E. Weiss, L. M. Kreis, A. Lauber, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11125–11128; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11321–11324.
- [49] D. N. R. Rao, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1984**, *80*, 423.
- [50] C. F. Harris, C. S. Kuehner, J. Bacsá, J. D. Soper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1311–1315; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 1325–1329.
- [51] D. R. Chambers, A. Juneau, C. T. Ludwig, M. Frenette, D. B. C. Martin, *Organometallics* **2019**, *38*, 4570–4577.
- [52] M. Giedyk, K. Goliszewska, K. Ó. Proinsias, D. Gryko, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1389–1392.
- [53] M. Karczewski, M. Ociepa, D. Gryko, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 469–477.
- [54] R. Scheffold, R. Orlinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7200–7202.
- [55] M. Ociepa, O. Baka, J. Narodowicz, D. Gryko, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 3560–3565.
- [56] A. Potrzęsaj, M. Ociepa, O. Baka, G. Spólnik, D. Gryko, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 1567–1571.
- [57] M. Ociepa, A. J. Wierzbza, J. Turkowska, D. Gryko, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5355–5361.
- [58] G. Prina Cerai, B. Morandi, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9769–9772.
- [59] D. C. Harrowven, G. Pattenden, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 243–246.
- [60] H. Yin, P. J. Carroll, J. M. Anna, E. J. Schelter, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9234–9237.
- [61] H. Yin, P. J. Carroll, B. C. Manor, J. M. Anna, E. J. Schelter, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5984–5993.
- [62] a) H. Yin, Y. Jin, J. E. Hertzog, K. C. Mullane, P. J. Carroll, B. C. Manor, J. M. Anna, E. J. Schelter, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16266–16273; b) Y. Qiao, E. J. Schelter, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2926–2936; c) Y. Qiao, T. Cheisson, B. C. Manor, P. J. Carroll, E. J. Schelter, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 4067–4070; d) Y. Qiao, Q. Yang, E. J. Schelter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10999–11003; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11165–11169.
- [63] J.-J. Guo, A. Hu, Y. Chen, J. Sun, H. Tang, Z. Zuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15319–15322; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15545–15548.
- [64] 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) Q. An, Z. Wang, Y. Chen, X. Wang, K. Zhang, H. Pan, W. Liu, Z. Zuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**,

- 142, 6216–6226; d) K. Zhang, L. Chang, Q. An, X. Wang, Z. Zuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10556–10564.
- [65] a) R. Zhao, L. Shi, *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 3018–3021; b) J.-J. Guo, A. Hu, Z. Zuo, *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 2103–2111.
- [66] J. Schwarz, B. König, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 486–488.
- [67] Y. Wang, J. He, Y. Zhang, *CCS Chem.* **2020**, *2*, 107–117.
- [68] Y. Chen, J. Du, Z. Zuo, *Chem* **2020**, *6*, 266–279.
- [69] J. Du, X. Yang, X. Wang, Q. An, X. He, H. Pan, Z. Zuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 5370–5376; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 5430–5436.
- [70] a) V. R. Yatham, P. Bellotti, B. König, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 3489–3492; b) S. Shirase, S. Tamaki, K. Shinohara, K. Hirosawa, H. Tsurugi, T. Satoh, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5668–5675; c) 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.
- [71] K. Wadekar, S. Aswale, V. R. Yatham, *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 983–987.
- [72] E. Baerends, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 97–125.
- [73] K. C. Macleod, J. L. Conway, B. O. Patrick, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17325–17334.
- [74] H. Liu, H. Li, N. Luo, F. Wang, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 632–643.
- [75] G. M. Torres, Y. Liu, B. A. Arndtsen, *Science* **2020**, *368*, 318–323.
- [76] a) B. Schweitzer-Chaput, M. A. Horwitz, E. De Pedro Beato, P. Melchiorre, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 129–135; b) D. Spinnato, B. Schweitzer-Chaput, G. Goti, M. Ošeka, P. Melchiorre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9485–9490; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 9572–9577; c) S. Cuadros, M. A. Horwitz, B. Schweitzer-Chaput, P. Melchiorre, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5484–5488.

Manuskript erhalten: 7. Januar 2021

Veränderte Fassung erhalten: 17. Februar 2021

Akzeptierte Fassung online: 18. Februar 2021

Endgültige Fassung online: 18. Juni 2021