

Photokatalyse

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202208611

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202208611

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202208611

Wasserstoffbrücken-modulierte Nukleofugalität von Se^{III}-Spezies ermöglicht photoredox-katalytische Semipinacol-Prozesse*Sooyoung Park⁺, Amit K. Dutta⁺, Carina Allacher, Anton Abramov, Philipp Dullinger, Katerina Kuzmanoska, Daniela Fritsch, Patrick Hitzfeld, Dominik Horinek, Julia Rehbein,^{*} Patrick Nuernberger,^{*} Ruth M. Gschwind,^{*} und Alexander Breder^{*}**In memoriam Professor Ulf Diederichsen*

Abstract: Die Aktivierung chemischer Bindungen mittels H-Brücken-Wechselwirkungen zwischen elektronegativen Elementen wie z. B. Stickstoff und Sauerstoff stellt eine hoch wirkungsvolle Taktik in der modernen Katalyseforschung dar. Dem gegenüber sind artverwandte Katalyseverfahren, in denen schwerere, weniger elektronegative Elemente wie Selen an der Ausbildung von H-Brücken beteiligt sind, beispielsweise zur oxidativen Aktivierung angrenzender C-Se σ -Bindung, praktisch unerforscht. Klassische Strategien zur Erhöhung der Nukleofugalität von Selanylgruppen beruhen auf der oxidativen Addition von Elektrophilen an Se^{II}-Zentren, was in der Regel die Eliminierung der resultierenden Se^{IV}-Spezies zur Folge hat. Katalytische Verfahren, in denen diese Se^{IV}-Nukleofuge substituiert anstatt eliminiert werden, sind sehr selten und waren bislang nicht auf die Knüpfung von C-C-Bindungen anwendbar. Wie in der vorliegenden Arbeit erstmals gezeigt wird, können durch die Kombination von O–H...Se H-Brücken-Wechselwirkungen und katalytischer Eielektronenoxidation stabilisierte Se^{III}-Nukleofuge erzeugt werden, die die Bildung neuer C-C- σ -Bindungen mittels einer Typ I Semipinacol-Umlagerung in hoher Ausbeute und ausgezeichneter Selektivität ermöglichen.

Einleitung

Die Nutzung von Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken) zur selektiven Aktivierung chemischer Bindungen und Erzeugung gewünschter Reaktivitätsmuster innerhalb eines Moleküls, gehört zu den wichtigsten mechanistischen Taktiken in der modernen Katalyseforschung.^[1,2] H-Brücken werden einerseits dazu genutzt, um die Polarität der an die Donor- (D) und Akzeptor-Atome (A) angrenzenden Bindungen, zwischen denen die H-Brücke ausgebildet wird, zu modulieren (d. h., E–D–H...A–E'; E/E' = beliebige Elemente). Andererseits dienen H-Brücken zur räumlichen Ausrichtung der Donor/Akzeptor-Komponenten, was in der Regel zu strukturell wohldefinierten Assemblaten führt.^[3–5] Während insbesondere Elemente der zweiten Reihe des p-Blocks wie Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Fluor als

Donoren und/oder Akzeptoren in der H-Brücken-vermittelten Katalyse Verwendung finden,^[6] gibt es praktisch keine Berichte über verwandte Prozesse, bei denen schwerere Homologe der 16. Gruppe wie Selen als H-Brückenakzeptor (d. h., D–H...Se) fungieren und somit z. B. benachbarte Se-C-Bindungen aktivieren. Dass dieses immense synthetische Potenzial bisher nicht berücksichtigt wurde, lässt sich zum Teil darauf zurückführen, dass Selen-zentrierte H-Brücken im Allgemeinen als schwach und im Vergleich zu H-Brücken elektronegativerer Akzeptoren wie Sauerstoff und Stickstoff als vernachlässigbar eingestuft wurden. Biswal und Mitarbeitende konnten jedoch durch hochauflösende Schwingungsspektroskopie und quantenchemische Rechnungen zeigen, dass Selen und sogar Tellur H-Brücken mit Amid-Donoren eingehen können, die vergleichbar stark oder sogar stärker als jene mit Sauerstoff-Akzeptoren

[*] S. Park,⁺ A. K. Dutta,⁺ A. Abramov, P. Dullinger, K. Kuzmanoska, D. Fritsch, P. Hitzfeld, J. Rehbein, R. M. Gschwind, A. Breder
Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg
Universitätstrasse 31, 93053 Regensburg (Deutschland)
E-mail: julia.rehbein@chemie.uni-regensburg.de
ruth.gschwind@chemie.uni-regensburg.de
alexander.breder@chemie.uni-regensburg.de

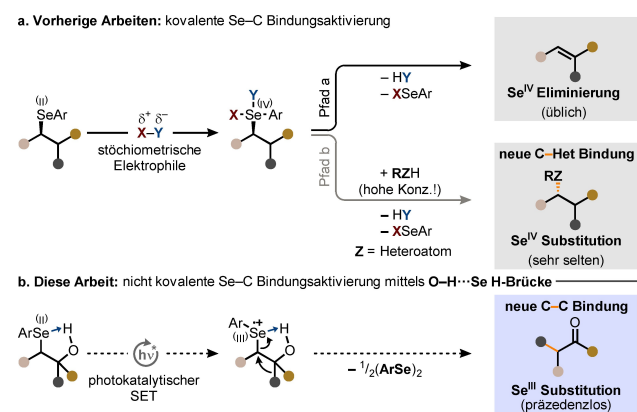
C. Allacher, D. Horinek, P. Nuernberger
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität
Regensburg
Universitätstrasse 31, 93053 Regensburg (Deutschland)
E-mail: patrick.nuernberger@chemie.uni-regensburg.de

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

sind.^[7,8] Die Forschenden begründeten ihre Ergebnisse mit einem abnehmenden Beitrag der Elektronegativität zur Gesamtstärke der D–H...A H-Brücken (A = Chalkogen) beginnend mit Sauerstoff bis zum Tellur. Dieser Energieverlust wird jedoch durch einen stetig zunehmenden Beitrag der atomaren Polarisierbarkeit und der Dispersionsenergie entlang der Elemente der 16. Gruppe (über)kompensiert.^[9] Die Implikationen derartiger H-Brücken-Wechselwirkungen – insbesondere jener des Selen – zeigen sich u.a. in Fachdisziplinen wie der Molekularbiologie, Strukturchemie und der Materialforschung.^[7–10] Vor diesem Hintergrund darf vermutet werden, dass D–H...Se H-Brücken einen signifikanten Einfluss auf die Nukleofugalität von Arylselenylgruppen haben könnten und dass diese Eigenschaft in katalytischen Prozessen genutzt werden könnte. Ein gängiges mechanistisches Merkmal von Alkylarylselenanen ist ihre Tendenz, bei oxidativer Addition von Elektrophilen an das Se^{II}-Zentrum zu eliminieren (Schema 1, Pfad a, oben rechts).^[11] Erste Berichte von Ward und Mitarbeitenden und später von Engman zeigten, dass chemoselektiv eine S_N2-Reaktion gegenüber der Eliminierung begünstigt wird, wenn geeignete Nukleophile in ausreichender Konzentration während der Bildung des hypervalenten Se^{IV}-Zwischenprodukts vorhanden sind (Schema 1, Pfad b, Mitte rechts).^[11–13] Diese Erkenntnisse führten zu vereinzelt Berichten über stöchiometrische *cis*-1,2-Difunktionalisierungen wie Dihalogenerierungen.^[11–13] Kürzlich haben Denmark und Mitarbeitende sowie Michael und Mitarbeitende dieses Konzept erweitert, indem sie katalytische Methoden entwarfen, die jeweils eine direkte und teilweise asymmetrische *syn*-1,2-Dichlorierung, *syn*-1,2-Oxylierung oder *syn*- bzw. *anti*-1,2-Diaminierung von Alkenen ermöglichten.^[14–17]

Wird nun eine konzeptionelle Analogie zwischen hypervalenten Se^{IV}-Nukleofugen und H-Brücken-gebundenen Se^{II}-Zentren, wie sie oben beschrieben wurden, gezogen,



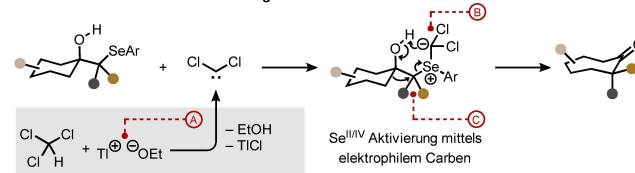
Schema 1. Herkömmliche, stöchiometrisch-kovalente Nukleofugalitätssteigerung von Selanylresten durch Se^{IV} Aktivierung vs. nicht-kovalente, H-Brücken-modulierte Nukleofugalitätssteigerung durch katalytische Se^{II/III} Aktivierung (diese Arbeit). a) Se^{IV}-Nukleofuge gehen in der Regel rasche Eliminierungen ein (oben rechts). In seltenen Fällen finden auch Substitutionen mit heteroatomaren Nukleophilen statt, wobei letztere entweder in hoher Konzentration oder intramolekular vorliegen (Mitte rechts). b) diese Arbeit: Präzedenz einer Substitution von Se^{III} Spezies unter Bildung von C–C Bindungen (unten rechts).

ergeben sich zwei Schlüsselfragen: 1) können D–H...Se H-Brücken genutzt werden, um die Nukleofugalität von Selen-Abgangsgruppen zu modulieren – z. B. durch Einelektronoxidation (d. h. Se^{III}-Nukleofuge), um Substitutionen anstelle von Eliminierungen zu ermöglichen, und 2) kann diese durch H-Brücken modulierte Nukleofugalität so implementiert werden, dass neue C–C Bindungen geknüpft werden können (Schema 1, unten rechts)? Als Konsequenz aus diesen Überlegungen wird im Rahmen dieser Arbeit erstmalig ein photoredox-katalytisches Verfahren etabliert, das eine direkte migratorische Fragmentierung von Selenhydrinen zum Aufbau einer Vielzahl von α -verzweigten Carbonylverbindungen ermöglicht.

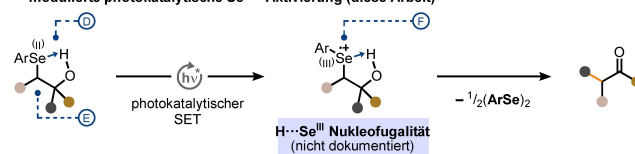
Ergebnisse und Diskussion

Selenhydrine erweisen sich als ideale Modellverbindungen, um den hypothetisch modulierbaren Einfluss von O–H...Se H-Brücken auf die Nukleofugalität von Se-Gruppen nachzuweisen. In frühen Studien von Krief und Mitarbeitenden (Schema 2a) sowie von Paquette und Mitarbeitenden wurde gezeigt, dass Selenhydrine Semipinakol-Umlagerungen vom Typ I eingehen können,^[18] sofern bestimmte Kriterien erfüllt sind: a) die Aktivierung der Se-Gruppe erfolgt kovalent und stöchiometrisch über eine Se-(Dichlor)Alkylierung, b) wie von Krief und Mitarbeitenden besonders hervorgehoben, muss sich das Se-Nukleofug an einem tertiären C-Atom befinden, damit die gewünschte Umlagerung stattfinden kann,^[19] c) mechanistisch ist die Reaktion auf Basen mit halophilen Gegenionen wie Thallium(I)- oder Silber(I)-Kationen angewiesen.^[20,21]

a. Exemplarische Typ I Semipinakol-Umlagerung von Selenhydrinen mittels stöchiometrischer Se^{IV}-Aktivierung nach Krief et al.



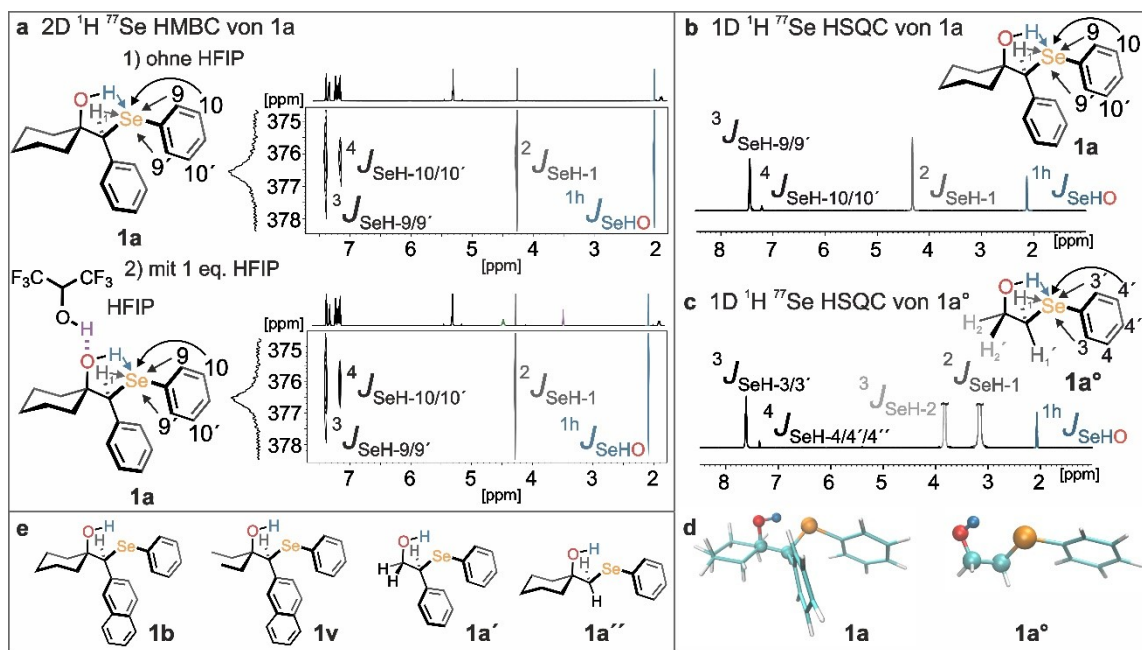
b. Typ I Semipinakol-Umlagerung von Selenhydrinen ermöglicht durch H-Brücken-modulierte photokatalytische Se^{III}-Aktivierung (diese Arbeit)



Schema 2. Typ I Semipinakol-Umlagerung von Selenhydrinen durch klassische kovalente Se^{IV} Aktivierung vs. H-Brücken-modulierte, photoredox-katalytische Se^{III} Aktivierung (diese Arbeit). a) Charakteristika der klassischen Ansätze am Beispiel der Dichlormethylierung von Se-Resten nach Krief und Mitarbeitenden: A) Basen mit halophilen Gegenionen sind erforderlich, B) Se-Gruppe erfordert (über)stöchiometrische Aktivierung mit externem Elektrophil, C) nur tertiäre Kohlenstoffzentren führen zu Umlagerungen. b) Merkmale des Ansatzes in dieser Arbeit: D) Se-Gruppe bereits durch O–H...Se H-Brücke voraktiviert, E) vielfältigere Substitutionsmuster werden am selenylierten sp³-Kohlenstoffatom toleriert, F) Selengruppe erfordert nur photoredox-katalytische Co-Aktivierung.

Um zu ermitteln, ob die in den Schemata 1b und 2b gewünschte Umlagerung durch die Kombination von H-Brückenbindungen und einer Einelektronenoxidation ausgelöst werden kann, bestand unser erstes Ziel darin, den vermuteten intramolekularen O–H...Se Kontakt durch eine ausführliche kernmagnetische resonanzspektroskopische (NMR) Untersuchung zu verifizieren. In der Regel können Veränderungen der chemischen Verschiebung in ^1H -Spektren in Abhängigkeit von Additiven oder der Temperatur ein Anzeichen auf die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen sein. Jedoch können auch andere Faktoren für derlei Effekte infrage kommen. Um also das Vorhandensein der vermuteten O–H...Se H-Brücken zu bestätigen, wurde ein Magnetisierungstransfer in Form skalarer Kopplungen (hJ) entlang der postulierten Wasserstoffbrückenbindungen als analytische Methode gewählt. Auf diese Weise können die beteiligten Donor- und Akzeptor-Atome genau lokalisiert und bindungstheoretisch zueinander in Beziehung gesetzt werden. Bisher wurde diese Technik allerdings nur bei Biomakromolekülen^[22,23] und sehr starken H-Brücken in kleinen Molekülen bei niedrigen Temperaturen erfolgreich angewandt,^[24–26] da für einen Nachweis eine ausreichende Lebensdauer der H-Brücke in Kombination mit einem teilweise kovalenten Bindungscharakter erforderlich sind. Über einen Magnetisierungstransfer entlang einer H-Brücke, an der Se-Akzeptoren beteiligt sind, wurde unseres Wissens nach bisher noch nicht berichtet. Ausgehend von unserer Erfahrung im Bereich der H-Brückenanalyse,^[24,26–28]

wurde zunächst Selenhydrin **1a** (Schema 3a, d) in reinem Dichlormethan- d_2 (DCM) als Modellsystem gewählt, da **1a** aufgrund seines sterisch fixierten zentralen fünfgliedrigen Ringes und dem Fehlen konkurrierender H-Brückenakzeptoren aus dem Lösungsmittel eine maximale Stabilisierung der H-Brücken bietet (Schema 3a). Es wurde sowohl in den 1D ^1H , ^{77}Se HSQC- als auch in den 2D ^1H , ^{77}Se HMBC-Spektren jeweils ein ungewöhnlich intensives Korrelationssignal zwischen der OH- und der Se-Gruppe festgestellt (Schema 3a, b), was auf eine starke und stabile O–H...Se H-Brücke selbst bei Raumtemperatur hinweist. Die Analyse des gesamten $J_{\text{H,Se}}$ Intensitätsmusters zeigt deutlich einen Magnetisierungstransfer entlang der H-Brücke, der überwiegend durch skalare Kopplungen zustande kommt (siehe Hintergrundinformationen).^[22,24] Zwei Derivate der Verbindung **1a**, die Selenhydrine **1b** und **1v** (Schema 3e), lieferten nahezu identische charakteristische Resonanzen in den NMR-Spektren. Da vorangegangene Experimente zeigten, dass die angestrebte Titelreaktion (Schema 1b) in reinem HFIP abläuft, wurde der Einfluss dieses Lösungsmittels auf die O–H...Se H-Brücke in **1a** unter Verwendung von einem, zwei bzw. drei Äquivalenten HFIP untersucht. Die Entscheidung, maximal drei Äquivalente HFIP zu verwenden, wurde auf Grund von Berichten von Berkessel und Mitarbeitenden getroffen, in denen gezeigt wurde, dass bis zu 3 HFIP-Moleküle einen kumulativen und damit deutlichen Einfluss auf die Stärke der H-Brücken haben können (Schema 3a).^[29] Die entsprechenden NMR-Spektren mit 1–3 Äquivalenten



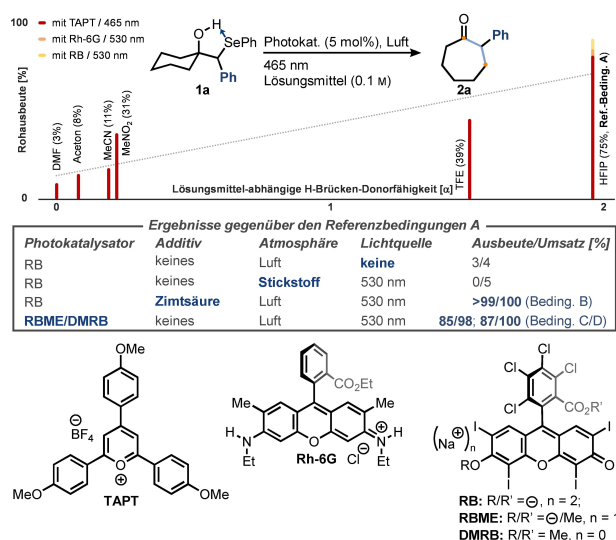
Scheme 3. Magnetisierungstransfer entlang der H-Brücke in 1D- und 2D- ^1H , ^{77}Se -Heteronuklear NMR-Spektren zeigen ein stabiles ^1H ... ^{77}Se -H-Brückenmuster mit deutlich kovalentem Charakter. a) Ohne HFIP (1) und mit HFIP (2) werden ähnliche Kreuzpeaks aufgrund des $^1J_{\text{SeHO}}$ -Magnetisierungstransfers (blaues Signal) beobachtet, was auf eine anomal starke OH...Se H-Brücke hinweist, die nicht durch HFIP (1 equiv) beeinflusst wird. b/c) 1D- ^1H , ^{77}Se HSQC-Spektren zeigen, dass die skalare Kopplung der dominante Ursprung für den Magnetisierungstransfer ist (für weitere Beiträge, siehe Hintergrundinformationen). Ähnliche $^1J_{\text{SeHO}}$ -Übertragungsintensitäten von **1a** und **1a°** deuten auf einen vernachlässigbaren Einfluss von Sterik und Konformationsfreiheit auf den H-Brückenpeak hin. d) Geometrie der OH...Se H-Brücken in **1a** und **1a°** aus MD-Momentaufnahmen. e) Ein stabiles H-Brückenmuster und eine stabile Geometrie wurden mittels NMR für **1b** und **1v** und mittels MD für **1a°** und **1a[†]** beobachtet (für genaue Daten, siehe Hintergrundinformationen).

HFIP zeigten zwar einen engen Lösemittel-Edukt-Kontakt, aber keinen Einfluss auf die O–H...Se H-Brückenstärke an sich (siehe Hintergrundinformationen). Als nächstes wurde untersucht, ob die beobachtete Stabilität der O–H...Se H-Brücke vornehmlich auf eine energetisch stark begünstigte Substratkonformation zurückzuführen sein könnte, die ihrerseits auf Grund sterischer Wechselwirkungen großer Substituenten innerhalb von **1a** erzwungen wird. Jedoch wies auch das konformativ weitaus flexiblere Derivat **1a**^o, das lediglich eine Ethylkette zwischen dem O- und dem Se-Atom besitzt, einen ähnlich starken Magnetisierungs-transfer entlang der O–H...Se H-Bindung auf. Dies deutet darauf hin, dass in Selenhydrinen generell intrinsisch starke O–H...Se H-Brücken vorhanden sind – zumindest in DCM (Schema 3c).

Wie bereits erwähnt, wirken sich bis zu 3 Äquivalente HFIP nicht auf die zentrale H-Brücke zwischen der OH- und Se-Gruppe in den NMR-Spektren aus. Daher war von Interesse, ob und wie sich diese intramolekularen H-Brücken in reinem HFIP verändern. Leider erwies sich HFIP als Medium als ungeeignet, da es stark verbreiterte Signale der OH-Protonen verursachte, und mithin eine direkte NMR-Untersuchung in diesem Lösungsmittel unmöglich machte. Daher wurden Molekuldynamik-Simulationen (MD) durchgeführt, um die Konformationen der Selenhydrine in Abhängigkeit vom jeweiligen Lösungsmittel (also reines HFIP im Vergleich zu CD₂Cl₂) zu überprüfen. Tatsächlich konnte für **1a** eine starre, Briefumschlag-artige Konformation abgeleitet werden, die aus der OH-Gruppe, dem Selenatom und den beiden verbindenden C-Atomen besteht (Schema 3d). Der Abstand zwischen dem Se-Atom und dem OH-Proton sowie der O–H...Se Bindungswinkel ergaben eine für eine Wasserstoffbrücke typische Anordnung und bestätigten damit die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Analyse (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S4). Darüber hinaus wurde eine fixierte Orientierung des OH-Protons zum Se-Zentrum festgestellt,^[30] d.h. eine Rotation der OH-Gruppe ist selbst bei 300 K in reinem HFIP ungünstig (siehe Hintergrundinformationen, Abbildungen S3–S8). Als Nächstes wurde die Rotation um die OH-Brücke für die Selenhydrine **1a**, **1a'**, **1a''** und **1a**^o simuliert, da sie sich in Bezug auf sterische Hinderungen deutlich voneinander unterscheiden – wobei **1a** sterisch am stärksten eingeschränkt und **1a**^o am flexibelsten ist (Schema 3d). Für alle Selenhydrine **1a**, **1a'**, **1a''**, **1a**^o (Schemata 3d,e und Hintergrundinformationen, S8b) wurden ähnliche Energieminima der Ausrichtung des Protons gegenüber dem Se-Atom gefunden. Darüber hinaus gibt es für alle 4 Systeme eine zweite energetisch günstige Orientierung, bei der die OH-Gruppe vom Se-Rest weg zeigt. Die freie Enthalpie der letztgenannten Orientierung ist jedoch für **1a** am höchsten, gefolgt von **1a'** und **1a''**, und scheint lediglich für **1a**^o niedrig genug zu sein, um eingenommen zu werden. Um diesen Sachverhalt besser zu verstehen, sei hervorgehoben, dass die Kraftfeld-MD-Simulationen kovalente Anteile des H...Se Kontakts nicht berücksichtigen. Folglich können die Unterschiede hinsichtlich der konformationellen Stabilität der Selenhydrine beim Vergleich zwischen den MD-Simulationen und den NMR-Experimenten, die für alle

untersuchten Modellverbindungen ein einheitliches Bild lieferten, am besten durch den kovalenten Charakter der O–H...Se H-Brücke erklärt werden. Zusammenfassend lässt sich mithin sagen, dass sowohl die NMR-Untersuchungen als auch die MD-Simulationen zeigen, dass O–H...Se H-Brücken in Lösung bei weitem stärker und im Allgemeinen kovalenter sind als bisher angenommen. Dies deutet darauf hin, dass einen H-Brückenaktivierung von Se-Gruppen in einem breiten Spektrum von Ausgangsverbindungen möglich sein dürfte.

Im weiteren Verlauf dieser Studie lag ein besonderer Fokus auf der Ermittlung geeigneter Reaktionsparameter, um die gewünschte Typ I Semipinacol-Umlagerung auf photoredox-katalytischem Wege mittels H-Brücken-Assistenz zu verwirklichen. In vorausgegangenen Studien konnte gezeigt werden, dass Tris(4-anisyl)pyryliumtetrafluorborat (TAPT) im photochemisch angeregten Zustand ein ausreichend hohes Reduktionspotenzial besitzt (+1.84 V vs. SCE in MeCN), um Alkylaryselane zu oxidieren (1.17–1.70 V vs. SCE in MeCN).^[31,32] Daher wurden **1a** und TAPT (5 mol %) in verschiedenen organischen Lösungsmitteln (0.1 M) bei 465 nm bestrahlt. Die Bildung von **2a** wurde mittels ¹H NMR-Spektroskopie verfolgt und zeigte eine signifikante Korrelation mit der Fähigkeit des Lösungsmittels, Wasserstoffbrücken zu bilden – ausgedrückt durch den Kamlet-Taft α -Parameter (Schema 4, rote Balken, gepunktete Linie).^[33,34] So wurden beispielsweise nur 3 % Rohausbeute in *N,N*-Dimethylformamid ($\alpha=0.0$) als Lösungsmittel erzielt, während HFIP ($\alpha=1.96$) für das Keton **2a** eine Ausbeute von 75 % ergab. Für andere elektronische Lösungsmittelparameter wie die Dielektrizitätskonstante oder das Dipolmoment wurden keine derartigen Korrelationen gefunden. Es wird

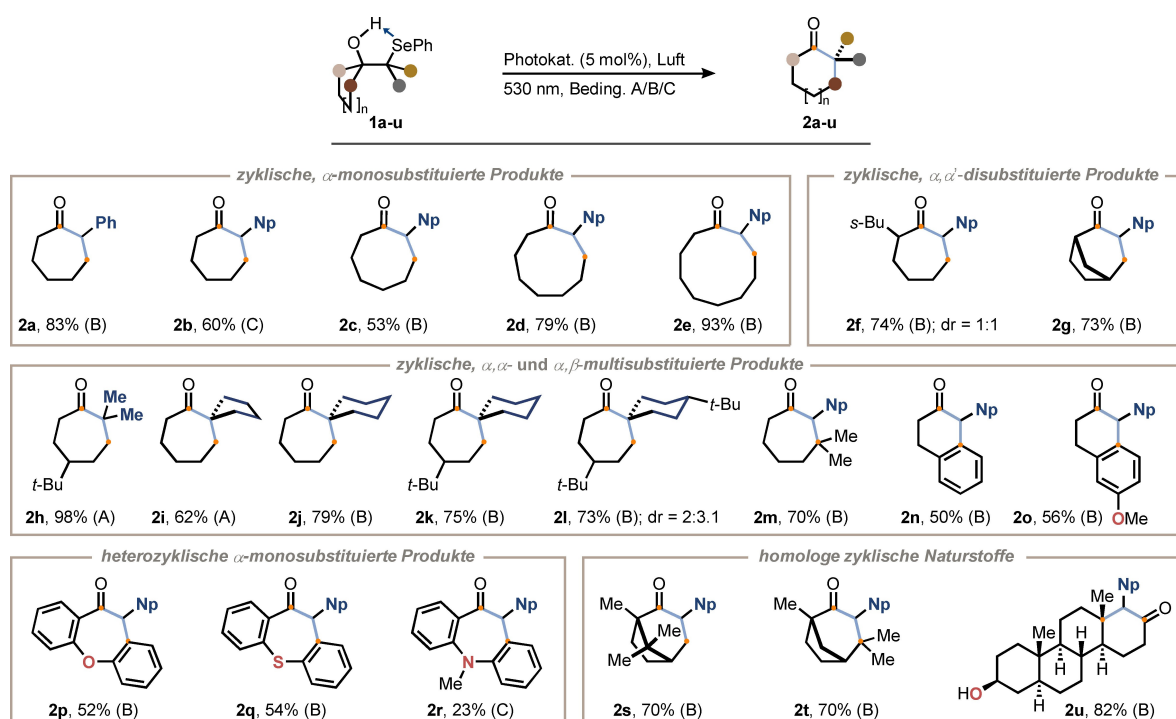


Scheme 4. Reaktionsoptimierung für die H-Brücken-modulierte, photoredox-katalytische Typ I Semipinacol-Umlagerung. Optimierung der Photoredox-Katalysatoren und Lösungsmittel sowie Korrelation der Reaktionsausbeute mit den Kamlet-Taft α -Parametern der verschiedenen Lösungsmittel. Die gepunktete Linie entspricht der Regressionsgeraden ($R^2=0.84$) für alle Experimente mit TAPT als Photoredox-Katalysator.

vermutet, dass lösungsmittelbasierte H-Brücken neben den analogen intramolekularen Wechselwirkungen (vgl. Schema 3a) einen entscheidenden komplementären Einfluss auf die Geschwindigkeit der Produktbildung haben. Diese Hypothese wird durch den Umstand gestützt, dass bei 465 nm in Abwesenheit eines Photoredox-Katalysators eine signifikante Hintergrundreaktivität (81 % Umsetzung) zu beobachten ist, was darauf hindeutet, dass der produktive Reaktionspfad mit zunehmender H-Brücken-Donorfähigkeit des Lösungsmittels dominanter wird. Um etwaige Hintergrundreaktionen zu unterdrücken, wurde nach alternativen Photoredox-Katalysatoren gesucht, die relativ zu TAPT zwar bathochrom absorbieren aber dennoch die Titelreaktion aufrechterhalten können. Hierbei erwiesen sich Bengalrosa (RB, engl. rose bengal, mit oder ohne Zimtsäure-Additiv, Schema 4) sowie dessen mono- (RBME) und dimethylierten (DMRB) Derivate als effizienteste Photoredox-Katalysatoren (Schema 4). Die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts wurde hierzu auf 530 nm angepasst, was zu einer Ausbeute der Zielverbindung **2a** von bis zu 87 % führte. Bemerkenswerterweise sanken trotz Bestrahlung bei 530 nm sowohl der Umsatz als auch die Ausbeute in Abwesenheit der Photoredox-Katalysatoren auf 4 % bzw. 3 %. Zudem wurde die Umlagerung im Dunkeln oder unter Luftausschluss unterdrückt, was darauf hinweist, dass beide Parameter für den katalytischen Prozess entscheidend sind.

Als nächstes wurde die Anwendungsbreite der Titelmethodik hinsichtlich der Selenhydrine untersucht (Schemata 5 und 6). Insgesamt erwies sich das Verfahren für die Darstel-

lung einer breiten Palette an zyklischen und azyklischen Ketonen **2** als äußerst effektiv (Schema 5). So wurden beispielsweise α -monoarylierte Cycloalkanone **2a–e** mit 7- bis 10-gliedrigen Ringen in Ausbeuten zwischen 53 % und 93 % erhalten. Auch aliphatische Ketone **2f–m** mit α,α -, α,α' - und α,β -Disubstitution waren in bis zu 98 % Ausbeute zugänglich. Diese Beobachtungen sind aus zwei Gründen besonders bemerkenswert: 1) Krief und Mitarbeiter stellten in einer ihrer Studien fest, dass die 1,2-Umlagerung von Selenhydrinen nur bei Edukten auftritt, deren Selenrest an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist.^[19] Im Gegensatz zu dem hier vorgestellten photo-aeroben Verfahren sind mit artverwandten klassischen Methoden nur Ketone mit geminaler Disubstitution an der α -Position zugänglich.^[21,22] 2) Bei den Selenhydrinen **2f**, **2g** und **2s** war die Wanderungsneigung der Methylengruppe höher als die der tertiären und quaternären Kohlenstofffragmente. Diese Selektivität steht im Einklang mit analogen Semipinacol-Umlagerungen vom Typ I,^[18] bei denen die Migrationspräferenz durch stereoelektronische Faktoren bestimmt wird. Angesichts dieser Analogie wurde der Schluss gezogen, dass die beobachtete Selektivität das Ergebnis einer H-Brücken-vermittelten Vorzugskonformation der betreffenden Edukte sein könnte, bei der die C-Se- σ -Bindung in einem Diederwinkel von etwa 180° relativ zum wandernden Fragment ausgerichtet ist.^[35,36] Folglich ist trotz der erhöhten Reaktivität der Selenhydrine unter photo-aeroben Bedingungen kein Verlust an Stereospezifität zu beobachten. Des Weiteren zeichnete sich das Verfahren durch eine hohe



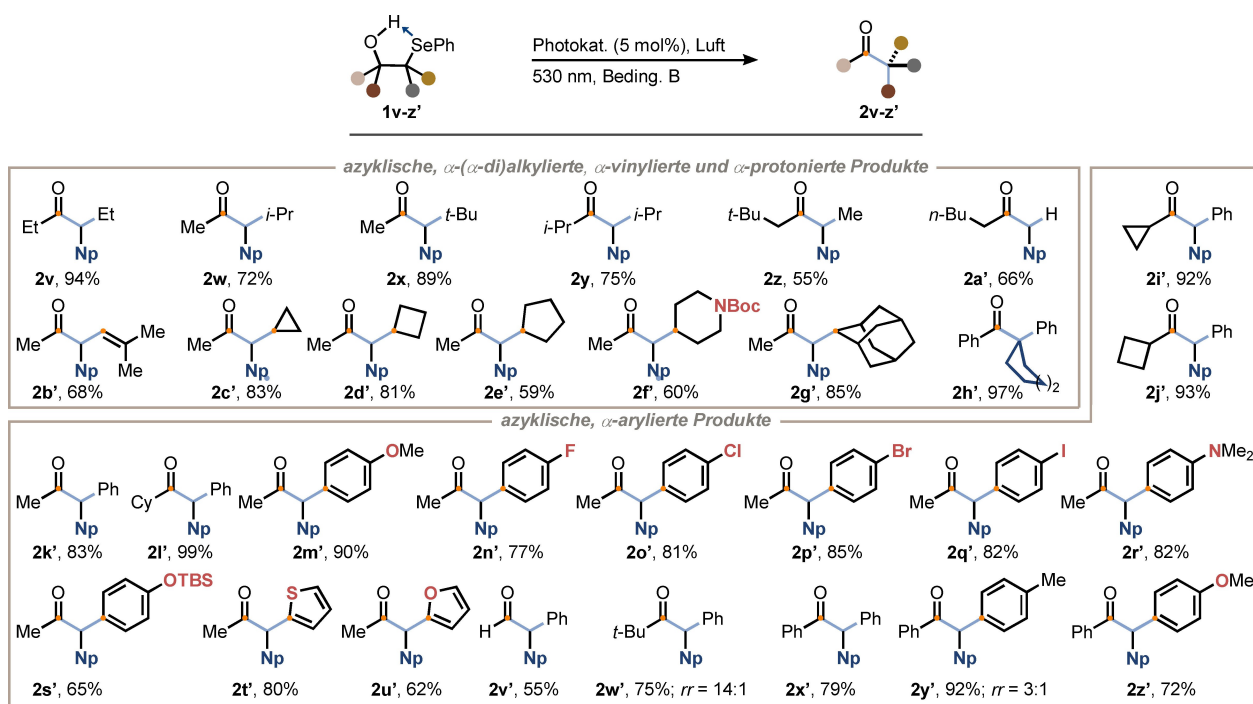
Schema 5. Anwendungsbreite bzgl. zyklischer Ketone. Alle Reaktionen erfolgten mit **1** (1.0 mmol) in HFIP (0.1 M) unter Bestrahlung (530 nm) für 2 h bei Temperaturen zwischen 19 °C und 23 °C. Produkte **2** wurden mit folgenden Katalysatoren und Additiven dargestellt: Bedingungen A (Photokat. = RB (5 mol %)), Bedingungen B (Photokat. = RB (5 mol %), Zimtsäure (50 mol %)), Bedingungen C (Photokat. = RBME (5 mol %)). Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte Verbindungen. Np = 2-Naphthyl.

Toleranz gegenüber verschiedenen heteroatomaren Funktionen wie Ethern, ungeschützten Hydroxy-, Amino- und Sulfidgruppen (d.h. **2o-r**, **2u**) aus und war zudem auch für die Bildung des sterisch stark überfrachteten Fenchonhomologs **2t** geeignet.

Zur weiteren Ermittlung der Spezifika der Titelmethodik hinsichtlich ihrer Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und Migrationspräferenzen, wurde eine Reihe strukturell variierender Selenhydrine **1v-z'** den empirisch optimierten Reaktionsbedingungen unterworfen (Schema 6). Die Selenhydrine **1v-z**, welche jeweils zwei aliphatische Gruppen mit sterisch unterschiedlichem Anspruch am carbinolischen C-Atom aufwiesen, ließen sich problemlos in die entsprechenden Zielverbindungen **2v-z** überführen, wobei die Ausbeuten zwischen 55 % und 94 % lagen. In all diesen Fällen wurde eine typische Wanderungstendenz für die jeweils sterisch anspruchsvollere Alkylgruppe beobachtet. Dieses Ergebnis war unabhängig von jeglicher Torsionsspannung innerhalb der migrierenden Gruppen, wie bei einer repräsentativen Reihe der cycloalkylierten Selenhydrine **1c'-e'** beobachtet wurde. Der Vergleich der Migrationsneigung zwischen Alkyl- und Arylgruppen (d.h. **2i'-u'**) zeigte, dass Arylreste erwartungsgemäß eine höhere Migrationspräferenz aufweisen, selbst gegenüber einem *tert*-Butylrest als konkurrierendem Migranten (**2w'**, Migrationsverhältnis 14:1 Ph:Bu). Das einzige Produkt mit einer kontraintuitiven Migrationsneigung ist das Keton **2z**, bei dem die Methylgruppe bevorzugt migriert, was vermutlich auf eine Vorzugskonformation innerhalb von **1z** zurückzuführen ist. Die bis-arylierten Edukte **1x'-z'** zeigten eine

starke Migrationspräferenz zugunsten der elektronenreicheren Arylgruppen (**2x'-z'**). Abschließend wurden die 1,2-disubstituierten Selenhydrine **1a'** und **1v'** getestet. Es zeigte sich, dass die Wanderung des Wasserstoffatoms zwar gegenüber dem Alkylrest bevorzugt war, jedoch im Falle einer Phenylgruppe der Aromat schneller wandert (vgl. **2a'** und **2v'**). Betrachtet man die synthetischen Ergebnisse in ihrer Gesamtheit, so zeigt sich, dass die Titelmethode sowohl für tetra- und tri- als auch für disubstituierte Selenhydrine, die leicht aus Ketonen und Aldehyden dargestellt werden können, geeignet ist und einen einfachen Zugang zu umgelagerten α -mono- und α,α -disubstituierten Ketonen bietet. Darüber hinaus ist das Verfahren mit gängigen funktionellen Gruppen wie Halogenen, Aminen, Carbamaten, (Silyl)ethern und Heterozyklen kompatibel und bietet somit einen sehr breiten synthetischen Nutzen.

Um die Rolle von HFIP genauer zu verstehen, wurde eine Studie mittels breitbandiger transients Absorptionsspektroskopie im Bereich von ns- bis ms-Zeitskalen durchgeführt.^[37] Die Anregung des Selenhydrins **1a''** (siehe Hintergrundinformationen, Abbildungen S23–S26) mit Laserpulsen bei 355 nm offenbarte eine stark lösungsmittelabhängige Photolyse. In DCM wurde ein Intermediat detektiert, das zwischen 400 nm und 500 nm absorbiert, wohingegen in HFIP ein Signal oberhalb von 650 nm beobachtet wurde. Diese Beobachtung ließ vermuten, dass zwar in beiden Lösungsmitteln eine Radikalbildung stattfindet, jedoch über unterschiedliche Mechanismen bzgl. der Spaltung der C-Se-Bindung. Folglich wurde zunächst versucht, die vermuteten Selenintermediate durch Photolyse von (PhSe)₂

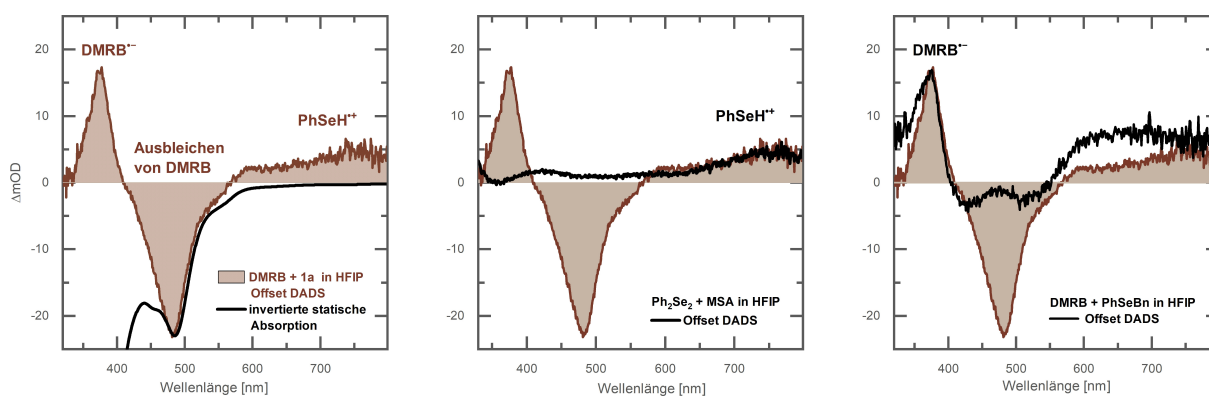


Schema 6. Anwendungsbreite bzgl. azyklischer Ketone. Alle Reaktionen erfolgten mit **1** (1.0 mmol) in HFIP (0.1 M) unter Bestrahlung (530 nm) für 2 h bei Temperaturen zwischen 19 °C und 23 °C. Produkte **2** wurden unter den Bedingungen B (Photokat. = RB (5 mol %), Zimtsäure (50 mol %)) dargestellt. Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte Verbindungen. Np = 2-Naphthyl, *rr* = Regioisomerenverhältnis (nur das Hauptregioisomer ist dargestellt).

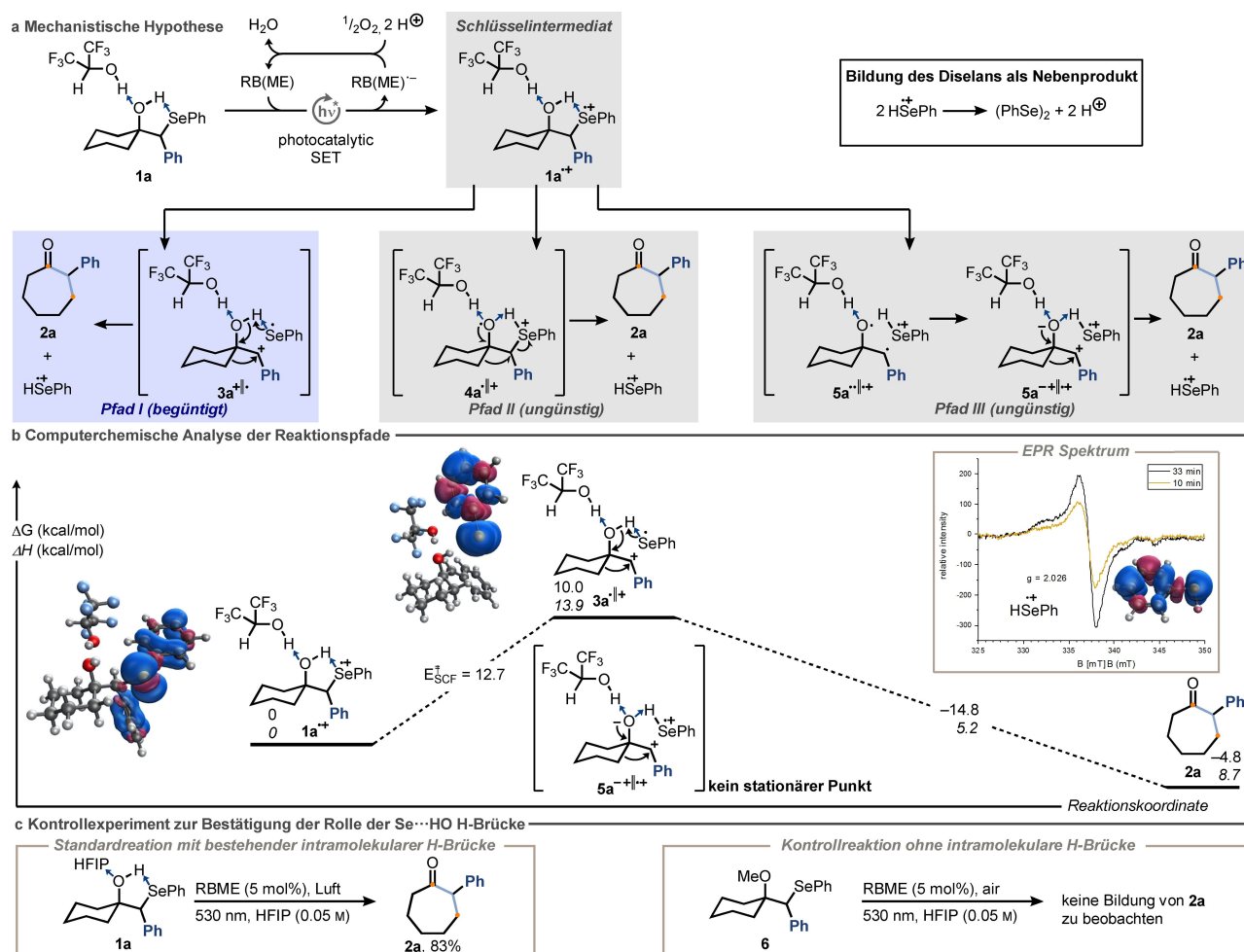
zu identifizieren. Die Spektren der entstehenden Phenylselenanyl-Radikale^[37,38] waren mit ihrer charakteristischen Absorption unterhalb von 500 nm in verschiedenen Lösungsmitteln bereits literaturbekannt,^[39–42] jedoch nicht in HFIP. Nach Anregung von (PhSe)₂ sowohl in DCM als auch in HFIP klang das Absorptionssignal von PhSe• mit einer Kinetik zweiter Ordnung auf einer sub-ms-Zeitskala ab, wobei (PhSe)₂ regeneriert wurde (siehe Hintergrundinformationen, Schemata S27–29). In Gegenwart von Methansulfonsäure (MSA) als Protonenquelle in einer Lösung von (PhSe)₂ in HFIP, bildete sich aus dem PhSe• Radikal das protonierte Radikalion PhSeH^{•+}, wie aus den identischen Abkling- und Anstiegszeiten der jeweiligen Spektren hervorgeht (siehe Hintergrundinformationen, Schema S33). Hierbei stimmte das Signal oberhalb von 650 nm (Schema 7, Mitte) sehr gut mit den von Brede und Mitarbeitenden berichteten transienten Absorptionsspektren von PhSeH^{•+} überein, welche durch gepulste Radiolyse ermittelt wurden.^[41] Folglich konnte die bei der Anregung von **1a**'' in HFIP gebildete Spezies eindeutig als das PhSeH^{•+} Radikalkation identifiziert werden. Anschließend wurde die Umlagerung von **1a** (108 mM) mittels transienter Absorptionsspektroskopie bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm in Gegenwart eines 6000-fachen Unterschusses an DMRB (*c* = 18 μM) analysiert. Während weder das Edukt **1a** noch das Produkt **2a** oberhalb von 300 nm absorbieren, erwiesen sich drei charakteristische transiente Signale (ockerne Spektren, Schema 7) als besonders informativ hinsichtlich des Mechanismus der Titelreaktion: 1) Das Ausbleichen des DMRB-Grundzustandes erholte sich auf der beobachteten Zeitskala nicht wieder, da die angeregten DMRB-Moleküle nicht direkt in den Grundzustand zurückkehren, sondern ein Elektron aus dem Edukt aufnehmen. 2) Eine scharfe Absorptionssignatur bei 375 nm konnte dem resultierenden DMRB-Radikalanion zugewiesen werden,^[43] dessen Identität unabhängig durch Reduktion von DMRB mit Benzylphenylselenid bestätigt wurde (Schema 7, rechts). 3) Die Absorption oberhalb von 650 nm ist identisch mit der von PhSeH^{•+} (Schema 7, Mitte und Lit. [41]), was das Auftreten

dieses speziellen Radikalkations unter katalytischen Bedingungen bestätigt. Da PhSe• in reinem HFIP nicht protoniert wird, wohl aber in Gegenwart einer zusätzlichen Protonenquelle (z.B. Methansulfonsäure, s.o.), ergibt sich der Schluss, dass im Verlauf der Titelreaktion das Proton der OH-Gruppe des Selenhydrins intramolekular auf das benachbarte, H-Brücken-gebundene Se-Atom während der C-Se-Bindungsspaltung übertragen wird. Dieser Prozess wird mit zunehmender Fähigkeit des Lösungsmittels, als H-Brücken-Donor zu fungieren, zunehmend begünstigt und ist in HFIP optimal. Zusätzliche EPR-Studien zur direkten Anregung von **1b**'' in HFIP führten zu der in Schema 8b gezeigten Resonanzsignatur. Der g-Wert von 2.026 stimmt gut mit verwandten ArSeR^{•+} Spezies überein,^[44] ist aber deutlich größer als die für PhSe• berichteten g-Werte (2.003 und 2.016).^[45,46] Dieser Sachverhalt lässt darauf schließen, dass die Rolle des Lösungsmittels darin besteht, die negative Ladung am O-Atom während des Protonentransfers vom Sauerstoff auf das Selen durch intermolekulare H-Brücke zu kompensieren. Folglich sprechen die zeitaufgelösten Ergebnisse, in Kombination mit den oben erwähnten NMR-Experimenten, stark für einen protonengekoppelten Elektronentransfer (PCET)^[47,48].

Abschließend wurde mittels DFT-Rechnungen (siehe Hintergrundinformationen) der vermutete Reaktionsmechanismus auf folgende Fragen hin untersucht: 1) Findet die C-Se-Bindungsspaltung mesolytisch (Schema 8, Pfad I) oder homolytisch (Pfade II und III) infolge des photokatalytischen Eielektronentransfers statt? 2) Finden die O-H- und C-Se-Bindungsspaltungen zeitversetzt (Pfade I und II) oder konzertiert (Pfad III) statt? 3) Sofern ein sequenzieller Mechanismus vorliegen sollte, geht die C–Se Bindungsspaltung dem Protonentransfer voraus (Pfad I) oder findet zuerst ein Wasserstoffatomtransfer (HAT) von der OH-Gruppe auf das Se-zentrierte Radikalkation statt (Pfad II, d.h. invertiert sequenziell)? Die Antworten auf jede dieser Fragen sollte es ermöglichen, die maßgebende Rolle der protisch-polaren Umgebung und der intramolekularen O–H...Se H-Brücke genauer zu verstehen. Mithin wurde



Schema 7. Laserspektroskopische Untersuchung der Umlagerungsreaktion. Zerfallsassoziiertes Differenzspektrum (DADS) aus transienten Absorptionsexperimenten, die Signalen entsprechen, welche weit über 10 μs hinaus anhalten (für vollständigen Datenbereich, siehe Hintergrundinformationen). Die Daten für angeregtes DMRB (18 μM) in Gegenwart von **1a** (108 mM) sind in allen drei Diagrammen in ocker dargestellt. Der Vergleich mit drei separaten Experimenten (skalierte schwarze Spektren) offenbart die Signalbeiträge des DMRB-Grundzustandsausbleichens, von PhSeH^{•+} und DMRB^{•-}.



Schema 8. Mechanistische Hypothese auf der Grundlage experimenteller und rechnerischer Daten. a) Vergleich der möglichen Reaktionswege, die von **1** zu **2** führen. b) Thermodynamische Betrachtung der reaktiven Zwischenprodukte durch DFT-Berechnungen. c) Kontrollversuch zur Bestätigung der Schlüsselrolle der intramolekularen O–H...Se H-Brücke.

zunächst eine Unterscheidung zwischen der mesolytischen und der homolytischen C–Se-Bindungsspaltung vorgenommen. Im Prinzip kann jeder der beiden Bindungsspaltungswege zu dem spektroskopisch charakterisierten $\text{PhSeH}^{\bullet+}$ Radikation und dem Produkt **2a** führen (vgl. Schemata 7a und 8b). Ein relaxierter Scan der Potenzialhyperfläche, die durch stete Aufweitung der C–Se-Bindungslänge im $[\text{HFIP}\cdots\mathbf{1a}^{\bullet+}]$ -Komplex erzeugt wurde,^[49] ergab, dass die Energiebarriere der C–Se Dissoziation gering ist ($E_{\text{SCF}}^{\ddagger} = 12.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die NBO-Analyse entlang des gescannten Pfades sowie jene der vollständig optimierten und bestätigten Anfangs- und Endpunkte der Minimumenergiestrukturen von $[\text{HFIP}\cdots\mathbf{1a}^{\bullet+}]$ und $[\text{HFIP}\cdots\mathbf{3a}^{\bullet+}]$ ($\Delta_{\text{RG}} = 10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) deuten auf eine mesolytische Bindungsspaltung hin. Folglich sind die in diesem Schritt zunächst gebildeten Zwischenprodukte das Carbokation $\mathbf{3a}^+$ und PhSe^{\bullet} , welche allerdings über eine H-Brücke weiterhin miteinander verbunden bleiben. Der Komplex $[\text{HFIP}\cdots\mathbf{3a}^{\bullet+}]$ zeigt zu Beginn keine O–H-Bindungsverlängerung (Pfad I, Schema 8a), aber mit kontinuierlich zunehmender Separation des Spins und der Ladung (siehe Spindichten in Sche-

ma 8b; für eine partielle Ladungsanalyse, siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S39) nehmen die intramolekularen H-Brücken-Wechselwirkungen zum Se-Atom zu, was zu einer Netto-Stabilisierung von $2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ im Vergleich zu den getrennten Spezies PhSe^{\bullet} und $\mathbf{3a}^+$ führt. Der anschließende Schritt zum Zielprodukt **2a** erfordert einen Protonentransfer von $\mathbf{3a}^+$ zu PhSe^{\bullet} , was formal zu der zwitterionischen Struktur $[\text{HFIP}\cdots\mathbf{5a}^{\bullet+}]$ führen würde. Dieses Zwitterion ist jedoch kein stationärer Punkt auf der Potenzialhyperfläche. Stattdessen führt der Reaktionspfad über den Protonentransfer exotherm direkt zum Zielprodukt **2a** und PhSeH^+ . Diese Analyse stimmt mit der Hypothese überein, dass HFIP den Aufbau einer negativen Ladung am O-Atom des Fragmentes $\mathbf{3a}^+$ kompensieren kann. Ein entsprechender 2D-Potentialenergieflächenscan, erzeugt durch die gleichzeitige Aufweitung der O–H- und C–Se-Bindungslängen, lieferte zusätzliche Informationen über die alternativen Reaktionspfade II und III. Beide alternativen Wege weisen eine deutlich höhere Energie auf, mit Barrieren jenseits von 35 kcal mol^{-1} (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S40), was hauptsäch-

lich auf die Endothermie des HAT zurückzuführen ist. Ein interessanter Aspekt des 2D-Potentialenergieflächenscans ergab sich in Bezug auf den Beginn der Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts. Die Analyse der geometrischen Parameter (siehe Hintergrundinformationen) entlang der verschiedenen gescannten Strukturen zeigte, dass weder die O-H- noch die C-Se-Bindungsspaltung allein ausreicht, um Konformationsänderungen innerhalb des Kohlenstoffgerüsts zu bewirken. Mit anderen Worten, nach der mesolytischen C-Se-Bindungsspaltung wird der Protonentransfer von der 1,2-Kohlenstoffverschiebung konzertiert begleitet. Diese Vorstellung impliziert, dass in Abwesenheit eines übertragbaren Protons zwischen dem O- und dem Se-Atom die 1,2-Migration nicht auftreten sollte. Um diese theoretische Vorhersage zu belegen, wurde das *O*-methylierte Analogon **6** (Schema 8c, rechts) synthetisiert und den Reaktionsbedingungen unterworfen. Bemerkenswerterweise fanden sich nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden keinerlei Hinweise auf die Bildung des Ketons **2a**, was im Einklang mit der Vorhersage steht. Stattdessen wurde das Selenid **6** in sein entsprechendes Selenoxid überführt (siehe Hintergrundinformationen, Verbindung **S4**, Abbildung S2b). Um zu überprüfen, ob entsprechende Selenhydrinoxide, die allfällig in situ aus den Selenhydrinen **1** gebildet werden, eine Rolle im katalytischen Zyklus spielen, wurde das Selenhydrinoxid **S6** (siehe Hintergrundinformationen, Abbildungen S2c und S2d) aus Selenhydrin **1a** synthetisiert. Die Umsetzung der Verbindung **S6** wurde anschließend unter Standardbedingungen analysiert. Hierbei stellte sich heraus, dass das Selenhydrinoxid **S6** tatsächlich auch zum Keton **2a** reagieren kann, wenn auch mit deutlich veränderter Kinetik, wie aus ¹H-NMR-spektroskopischen Messungen der anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeiten ersichtlich wurde (Hintergrundinformationen, Abbildungen S2c–h). Aus der Gesamtheit dieser Beobachtungen in Kombination mit den Daten der transienten Absorptionsspektroskopie (Schema 7, linkes und mittleres Spektrum) und den computerchemischen Ergebnissen lässt sich schließen, dass die Titelreaktion höchstwahrscheinlich über den Katalysepfad I abläuft.

Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass erstmals die Nukleofugalität von Selenresten durch die Kombination von Einelektronenoxidation und OH[•]-Se H-Brücken-Wechselwirkung in der Weise moduliert werden konnte, dass anstelle der üblichen Eliminierung es zu einer nucleophilen Substitution kommt. Dieses Aktivierungsprinzip konnte erfolgreich in einer neuartigen photoredox-katalytischen Typ I Semipinacol-Umlagerung von Selenhydrinen **1** etabliert werden. Die resultierenden Ketone **2** wurden in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten, mit hervorragender Selektivität und großer struktureller Vielfalt erhalten. Die photophysikalischen und bindungstheoretischen Aspekte dieser Form der C-Se-Bindungsaktivierung sowie ihre Auswirkungen auf den Katalysezyklus wurden durch NMR-, EPR- und transiente Absorptionsspektroskopie sowie mit Hilfe von DFT-Rechnungen aufgeklärt. Auf lange Sicht gesehen ist davon

auszugehen, dass die vorgestellten Ergebnisse einen erheblichen Einfluss auf die synthetische Anwendung von Wasserstoffbrückenwechselwirkungen unter Beteiligung von schweren, weniger elektronegativen Akzeptor-Atomen wie Selen und verwandten Elementen und allfälliger Einbeziehung photochemischer Methoden zur Erzeugung von – z. T. bislang unbekannten – Reaktivitätsprofilen haben werden.

Danksagung

Wir danken R. J. Kutta, E. Harrer, D. Grenda (Universität Regensburg) für die technische und operative Unterstützung. Finanzierung: Wir danken dem Europäischen Forschungsrat (ERC Starting Grant “ELDORADO”, Grant Agreement No. 803426), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, RTG 426795949) und der Studienstiftung des deutschen Volkes für die finanzielle Unterstützung. Zudem wurde das Projekt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, TRR 325-444632635) gefördert. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

Stichwörter: Nukleofugalität · Photoredox-Katalyse · Selen(III) · Umlagerungen · Wasserstoffbrückenbindungen

- [1] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2382–2426; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2446–2492.
- [2] A. G. Doyle, E. N. Jacobsen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5713–5743.
- [3] P. R. Schreiner, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 289–296.
- [4] M. S. Taylor, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1520–1543; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1550–1573.
- [5] X. Yu, W. Wang, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 516–532.
- [6] T. Nakamura, K. Okuno, R. Nishiyori, S. Shirakawa, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 463–472.
- [7] V. R. Mundlapati, D. K. Sahoo, S. Ghosh, U. K. Purame, S. Pande, R. Acharya, N. Pal, P. Tiwari, H. S. Biswal, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 794–800.
- [8] A. Chand, D. K. Sahoo, A. Rana, S. Jena, H. S. Biswal, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 1580–1592.
- [9] A. Chand, H. S. Biswal, *J. Indian Inst. Sci.* **2020**, *100*, 77–100.
- [10] M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4463–4464.
- [11] L. Engman, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4086–4094.
- [12] A. M. Morella, A. D. Ward, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1197–1200.

- [13] A. M. Morella, A. D. Ward, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2899–2900.
- [14] A. J. Cresswell, S. T.-C. Eey, S. E. Denmark, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 146–152.
- [15] Z. Tao, B. B. Gilbert, S. E. Denmark, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19161–19170.
- [16] E. M. Mumford, B. N. Hemric, S. E. Denmark, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13408–13417.
- [17] J. R. Tabor, D. C. Obenshain, F. E. Michael, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1677–1682.
- [18] Z.-L. Song, C.-A. Fan, Y.-Q. Tu, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7523–7556.
- [19] J. L. Laboureur, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2713–2716.
- [20] D. Labar, J. L. Laboureur, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 983–986.
- [21] L. A. Paquette, J. R. Peterson, R. J. Ross, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5200–5204.
- [22] F. Löhr, S. G. Mayhew, H. Rüterjans, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9289–9295.
- [23] H.-J. Sass, F. Fang-Fang Schmid, S. Grzesiek, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5898–5903.
- [24] N. Sorgenfrei, J. Hioe, J. Greindl, K. Rothermel, F. Morana, N. Lokesh, R. M. Gschwind, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16345–16354.
- [25] S. Sharif, G. S. Denisov, M. D. Toney, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6313–6327.
- [26] R. M. Gschwind, M. Armbrüster, I. Z. Zubrzycki, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10228–10229.
- [27] G. Federwisch, R. Kleinmaier, D. Drettwan, R. M. Gschwind, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16846–16847.
- [28] R. Kleinmaier, M. Keller, P. Igel, A. Buschauer, R. M. Gschwind, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11223–11233.
- [29] A. Berkessel, J. A. Adrio, D. Hüttenhain, J. M. Neudörfl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8421–8426.
- [30] Aufgrund von Konformationsproblemen des nicht planaren fünfgliedrigen Rings zeigte die Simulation zwei sehr ähnliche Ausrichtungen der OH-Gruppe, die beiden Seiten des Rings entsprechen. Für eine neuere, thematisch überarbeitete Konformationsstudie siehe: L. D. Mena, M. T. Baumgartner, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 15922–15927.
- [31] M. Martiny, E. Steckhan, T. Esch, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1671–1683.
- [32] M. Wilken, S. Ortgies, A. Breder, I. Siewert, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10901–10912.
- [33] M. J. Kamlet, J.-L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877–2887.
- [34] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [35] J. L. Laboureur, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1545–1548.
- [36] A. Krief, J. L. Laboureur, G. Evrard, B. Norberg, E. Guittet, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 575–576.
- [37] R.-J. Kutta, T. Langenbacher, U. Kency, B. Dick, *Appl. Phys. B* **2013**, *111*, 203–216.
- [38] E. N. Deryagina, M. G. Voronkov, N. A. Korchevin, *Russ. Chem. Rev.* **1993**, *62*, 1107–1117.
- [39] O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 850–853.
- [40] P. Beletskaya, A. S. Sigeev, V. A. Kuzmin, A. S. Tatikolov, L. Hevesi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 107–109.
- [41] O. Brede, R. Hermann, S. Naumov, H. S. Mahal, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *350*, 165–172.
- [42] S. Tojo, M. Fujitsuka, A. Ouchi, T. Majima, *ChemPlusChem* **2015**, *80*, 68–73.
- [43] C. Lambert, T. Sarna, T. G. Truscott, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 3879–3882.
- [44] S. Zhang, X. Wang, Y. Su, Y. Qiu, Z. Zhang, X. Wang, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4127.
- [45] J. J. Windle, A. K. Wiersema, A. L. Tappel, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1996–2002.
- [46] E. N. Deryagina, M. G. Voronkov, *Sulfur Rep.* **1995**, *17*, 89–123.
- [47] J. J. Warren, T. A. Tronic, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6961–7001.
- [48] D. C. Miller, K. T. Tarantino, R. R. Knowles, *Top. Curr. Chem. (Z)* **2016**, *374*, 30.
- [49] Radikale Kationen 1^{++} werden durch einen SET mit photoangeregtem (DM)RB(ME) erzeugt (Schema 8a), wodurch der entsprechende reduzierte Photoredox-Katalysator entsteht. Letztere Spezies wird vermutlich durch O_2 an der Luft reoxidiert, um seinen ursprünglichen Oxidationszustand zu erreichen und in den katalytischen Zyklus zurückzukehren. Für eine mechanistische Studie über verwandte photo-aerobe Selen- π -Säure-katalysierte Alkenfunktionalisierungen, siehe: S. Ortgies, R. Rieger, K. Rode, K. Koszinowski, J. Kind, C. M. Thiele, J. Rehbein, A. Breder, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7578–7586.

Manuskript erhalten: 12. Juni 2022

Akzeptierte Fassung online: 16. September 2022

Endgültige Fassung online: 9. November 2022