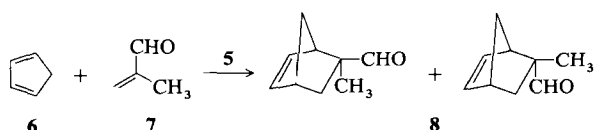


Da bereits ein Acyloxyboran-Katalysator^[8] und ein lediglich borataktiviertes Dienophil^[6] erfolgreich in asymmetrisch induzierten Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt worden waren, haben wir die katalytische Eignung von (+)- und (-)-**5** für die Reaktion von Cyclopentadien **6** mit Methacrolein **7** bei -78 °C untersucht. Während die Cycloaddition unkatalysiert selbst bei 20 °C erst nach 42 h 15% Umsatz erbrachte (*exo*-**8**/*endo*-**8** 86/14), konnte bei Durchführung der Reaktion in Dichlormethan bei -78 °C in Gegenwart von 3 Mol-% (-)-**5** das Cycloaddukt (+)-**8** mit 85% Ausbeute isoliert werden. Die *exo*-Selektivität^[9] ist mit 97.4% ebenso ausgezeichnet wie die Enantioselektivität mit 90%



ee. Durch Einsatz von (+)-**5** ist analog auch der (-)-*exo*-Aldehyd **8** synthetisch zugänglich.

Da der Katalysator aus zwei käuflichen^[10] Reagentien einstufig hergestellt wird, eröffnet diese asymmetrisch induzierte Cycloaddition einen ausgesprochen einfachen Syntheseweg. Soll der Katalysator nicht mehrfach verwendet werden, kann er mit Natriumhydrogencarbonatlösung bei Raumtemperatur gespalten werden; das optisch aktive **3** läßt sich fast quantitativ ohne Racemisierung zurückgewinnen.

Über den Mechanismus der Katalyse kann zur Zeit nur spekuliert werden. Wahrscheinlich wird zuerst die Carbonylgruppe des Methacroleins an einem Boratom komplexiert, was zu einer Verzerrung des Propellermoleküls führen könnte. Die nachfolgende Cycloaddition könnte dann in der Einflußsphäre der Binaphthyleinheiten ablaufen.

Experimentelles

(-)-**5**: Zu einer Lösung von 286.3 mg (1.0 mmol) (S)-(-)-**3** in 25 mL trockenem Dichlormethan werden bei -20 °C unter Stickstoff 154.9 mg (1.0 mmol) **4** per Spritze getropft. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen, destilliert alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab und trocknet den Rückstand bei 50 °C/0.01 Torr. Ausbeute 282.8 mg (97%) (-)-**5**, *Fp* > 350 °C. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, *J* in Hz): δ = 6.64 und 6.68 (AB-System, ³*J* = 8.8, 4 H), 7.06 (d, ³*J* = 8.3, 2 H), 7.22 (ddd, ³*J* = 8.3, 6.7, ⁴*J* = 1.3, 2 H), 7.47 (ddd, ³*J* = 8.1, 6.7, ⁴*J* = 1.1, 2 H), 7.74 (d, ³*J* = 8.1, 2 H) (Anzahl H bezogen auf eine Binaphthyleinheit).

(+)-*exo*-**8**: Eine auf -78 °C gekühlte Lösung von 282.6 mg (0.32 mmol) (-)-**5** in 25 mL trockenem Dichlormethan wurde unter Stickstoff tropfenweise zuerst mit 736 mg (10.5 mmol) Methacrolein und nach 15 min mit 661 mg (10.0 mmol) Cyclopentadien per Spritze versetzt. Man hielt 2 d bei dieser Temperatur, ließ dann langsam auf 0 °C erwärmen, schüttelte zweimal mit je 10 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung aus, destillierte alles Leichtflüchtige im schwachen Vakuum bei Raumtemperatur und darauf das Produkt bei 50 °C/0.01 Torr ab. Ausbeute 1.16 g (85%) eines Gemisches aus 97.4% (+)-*exo*- und 2.6% *endo*-**8** (GC, ¹H-NMR). Der Enantiomerenüberschuß des *exo*-Produktes wurde ¹H-NMR-spektroskopisch nach Zugabe des Verschiebungsreagens Eu(hfc)₃ durch Integration der Aldehydprotonen-Resonanzen zu 90% bestimmt.

Eingegangen am 23. Dezember 1988 [Z 3103]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

Dichlormethan enthalten: *P*1, *a* = 9.3537(10), *b* = 14.4558(13), *c* = 19.1677(19) Å, α = 111.931(7), β = 91.371(8), γ = 100.487(8)°, *V* = 2352.2(4) Å³, *Z* = 2, ρ_{calc} = 1.335 g cm⁻³; Mo_{Kα}-Strahlung (Graphitmonochromator); Scanbereich 3° ≤ 2θ ≤ 50°; Gesamtzahl der Reflexe: 8272, beobachtete Reflexe: 5749 (*F*_o ≥ 4σ(*F*)), *R* = 0.0526, *R*_w = 0.0612. Nicolet-R3m/V-Röntgenvierkreisdiffraktometer, Daten berechnet mit SHELXTL-PLUS auf MicroVAX II. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320095, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[8] K. Furuta, S. Shimizu, Y. Miwa, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 1483.

[9] Y. Kobuke, T. Fueno, J. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6548.

[10] Fa. Aldrich.

5-Methyl-1,1,3,3-tetraphenyl-1λ⁵,3λ⁵-diphosphabenzol**

Von Hubert Schmidbaur*, Christos Paschalidis,
Oliver Steigelmann und Gerhard Müller

Phosphabenzole (Phosphinine) mit λ⁵-P-Atomen haben seit ihrer ersten Synthese^[1,2] großes Interesse auf sich gezogen. Dabei hat sich insbesondere die Chemie der Monophosphabenzole zu einem bedeutsamen Teilgebiet der Heterocyclenchemie entwickelt^[3,4]. Über Polyphosphabenzole ist hingegen wenig bekannt. Märkl erhielt zwar schon 1963 erste Hinweise auf 1λ⁵,3λ⁵-Diphosphabenzole, die detaillierte Charakterisierung blieb aber zunächst noch aus^[5]. Erst kürzlich konnten Fluck et al. ein weiteres 1,3-Diphosphinin mit allerdings recht speziellem Substitutionsmuster synthetisieren und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisieren^[6]. 1λ⁵,4λ⁵-Diphosphinine wurden erstmals 1970 und 1972 beschrieben^[7,8], blieben aber eine wenig bearbeitete Substanzklasse. 1,3,5-Triphosphabenzole schließlich sind ebenfalls erst in jüngster Zeit erhalten worden, wobei jeweils noch mindestens ein λ³-P-Atom im Molekül enthalten ist^[9].

Im Anschluß an Untersuchungen über offenkettige und cyclische Doppelylide („Carbodiphosphorane“)^[10,11] sowie Phosphoniopropenide^[12,13] berichten wir nun über eine einfache und ergiebige Synthese der Titelverbindung **4**, die viele neue präparative Möglichkeiten eröffnet.

Das durch cyclisierende doppelte Quaternisierung von 1,1-Bis[(diphenylphosphino)methyl]ethen **1**^[12] mit Dihalogennmethanen zugängliche Dikation von **2** liefert für den Fall X = I bei der Behandlung mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium oder Triethylethylidenphosphoran (als Umylidierungs-Reagens) zunächst das „Semiylid-Quartärsalz“ **3**. Mit einem weiteren Äquivalent Base entsteht überraschenderweise nicht das konjugierte (**5**) oder cumulierte Doppelylid (**5'**), sondern direkt und in hohen Ausbeuten die Titelverbindung **4** (neben LiI bzw. Et₄PI), obwohl zahlreiche Analoga von **5** und **5'** mit gesättigtem Ringsystem schon früher charakterisiert werden konnten^[10,11].

Im Zuge der Reaktion kommt es offenbar zu einer Protonenverschiebung von einer *endo*- zur *exocyclischen* Methylengruppe. Auf diese Weise entsteht eine Methallyl-Anion-Einheit [CHC(Me)CH][⊖], die mit den P-Atomen der

[1] K. Krohn, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **35** (1987) 836.

[2] G. Bir, D. Kaufmann, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 777.

[3] U.-M. Gross, M. Bartels, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **344** (1988) 277.

[4] F. Toda, K. Tanaka, L. Nassimbeni, M. Niven, *Chem. Lett.* **1988**, 1371.

[5] H. C. Brown, N. Ravindran, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2938.

[6] T. R. Kelly, A. Whiting, N. S. Chandrakumar, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3510.

[7] Röntgenstrukturanalyse von **5** bei Raumtemperatur, Kristallzucht bei 0 °C aus Pentan/Dichlormethan (2/1); in der Elementarzelle war ein Molekül

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dr. C. Paschalidis,

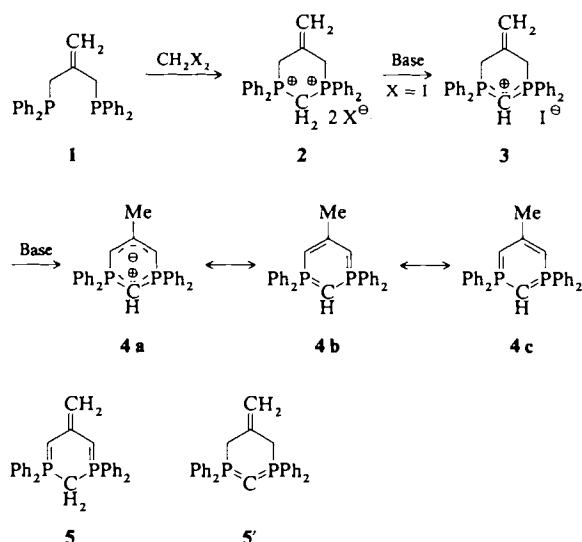
Dipl.-Chem. O. Steigelmann^[+], Priv.-Doz. Dr. G. Müller^[+]

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[+] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG gefördert. Wir danken Herrn J. Riede für den kristallographischen Datensatz.

$[\text{Ph}_2\text{PCHPPH}_2]^\oplus$ -Einheit verknüpft ist. Formel **4a** gibt diese Grenzform wieder, während in **4b, c** die cyclischen „Ylen-Formen“^[(14)] herausgestellt sind.



Schema 1. X = Cl, Br, I.

Elementaranalyse und Massenspektrum bestätigen die Zusammensetzung von **4**. Die NMR-Daten sind mit einer C_{2v} -Symmetrie des Gerüsts in Lösung vereinbar. Die chemischen Verschiebungen der jeweils äquivalenten P-, C- und H-Atome der (MeC)-CH-P-Gruppen und die zugehörigen Kopplungskonstanten weisen diesen Einheiten Ylid-Charakter zu. Gleiches gilt für die Struktureinheit PCHP, für die es viele Präzedenzfälle gibt^[10, 11]. Die gelbe Farbe von **4** stimmt mit Märkls Beobachtungen gut überein^[5].

Die Röntgenstrukturanalyse^[15] ergab zwar, daß **4** im Festkörper keine kristallographische Symmetrie hat, jedoch ist die Punktgruppe C_{2v} (oder C_2) bei Vernachlässigung der Methylwasserstoffatome wenigstens annähernd verwirklicht (Abb. 1). Das Ringsystem ist praktisch planar (maximale Abweichung von der besten Ebene für C4 = 0.03 Å). Die

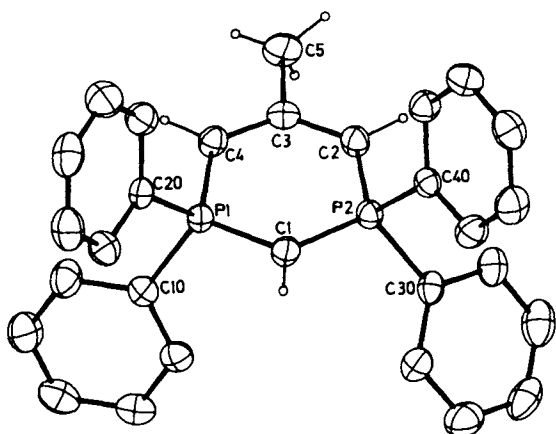


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, Phenyl-H-Atome nicht gezeichnet); die Atomnummerierung stimmt nicht mit der für die Nomenklatur verwendeten überein. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1-C1 1.699(3), P2-C1 1.695(3), P1-C4 1.729(3), P2-C2 1.724(3), C2-C3 1.393(4), C3-C4 1.387(4), C3-C5 1.516(4); P1-C1-P2 123.1(2), C1-P1-C4 110.2(1), C1-P2-C2 110.4(1), P2-C2-C3 124.2(2), C2-C3-C4 127.8(3), P1-C4-C3 124.2(2), C2-C3-C5 116.0(2), C4-C3-C5 116.2(2), C10-P1-C20 102.4(1), C30-P2-C40 101.3(1). – Die Ringe an C10, C20, C30 und C40 sind um 70.1, 106.7, 130.2 bzw. 71.0° gegen die Ebene des Heterocyclus geneigt.

Winkelsumme an C3 beträgt entsprechend 360.0°, die Summe der ringinternen Winkel 719.9° (die Winkel an C1–C4 sind wesentlich größer als 120°, jene an P1 und P2 aber wesentlich kleiner). Die Abstände P1-C1 und P2-C1 (Mittelwert 1.697 Å) belegen ebenso den Ylid-Charakter wie die Abstände P1-C4 und P2-C2 (Mittelwert 1.726 Å). Dieser zeigt sich auch im Vergleich mit den Abständen P-Phenyl, die im Mittel 1.827 Å betragen.

Der Abstand C3-C5 (1.516(4) Å) entspricht in der Tat einer C-C-Einfachbindung; der Vergleichswert für die Bindung zur exoständigen CH_2 -Gruppe in **1** beträgt 1.307(5) Å^[16]. Die einzelnen Wasserstoffatome wurden kristallographisch lokalisiert (und auch im ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum nachgewiesen). Die Abstände C2-C3 und C3-C4 mit im Mittel 1.390 Å bestätigen den Methallyl-Anion-Charakter der betreffenden Struktureinheit.

Theoretische Arbeiten über λ^5 -Phosphabenzole^[2, 17] und verwandte Phosphazene haben gezeigt, daß dem vierfach koordinierten λ^5 -Phosphoratom hier die Rolle einer Konjugationssperre zukommt. Dieses Modell kann auch auf $1\lambda^5, 3\lambda^5$ -Diphosphabenzole übertragen werden. **4** wäre demnach am besten mit der zwitterionischen Grenzformel **4a** mit zwei „Konjugationsinseln“ zu beschreiben. Die Entstehung der π -Systeme des Methallyl-Anions und des Diphosphonio-methanid-Kations und nicht die eines aromatischen Systems begründet die hohe Bildungstendenz von **4**.

Experimentelles

3: Zu einer Suspension von 1.18 g (1.70 mmol) **2** (X = I) in 70 mL Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei -78°C unter Rühren 0.42 mL einer 4.02 m *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan. Nach 6 h wird die gelbliche Suspension filtriert und der Niederschlag zunächst mit kaltem Wasser, dann mit THF gewaschen. Ausbeute 0.90 g (94%) **3**, Fp = 205°C , korrekte Elementaranalyse. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = 15.5; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): δ = -3.49 (t, $J(\text{PC})$ = 107.9 Hz, CHP_2), 33.18 (d, $J(\text{PC})$ = 58.7, CH_2P), 121.0 (t, $J(\text{PC})$ = 9.9, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$), 128.6 (t, $J(\text{PC})$ = 9.5, C=), 127.6, 132.0, 129.3, 133.0 (m, Phenyl-C); ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.35 (t, $J(\text{PH})$ = 3.8 Hz, 1 H, CHP_2), 3.87 (AXX', N = 16.8 Hz, 4 H, CH_2), 5.03 (t, $J(\text{PH})$ = 3.8, 2 H, $=\text{CH}_2$), 7.48–7.79 (m, 20 H, Phenyl-H).

4: Eine Suspension von 0.58 g (0.84 mmol) **2** (X = I) in 50 mL THF wird bei -78°C unter Rühren langsam mit einer Lösung von 0.25 g (1.68 mmol) $\text{Et}_3\text{P}=\text{CHMe}$ in 25 mL THF versetzt. Anschließend läßt man auf 20°C erwärmen und rührt 10 min nach. Der Niederschlag wird abfiltriert (0.40 g Et_3P) und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Beim Abkühlen auf -25°C fällt **4** in gelben Kristallen aus. Ausbeute: 0.32 g (87%), Fp = 115°C (Zers.). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = 7.1; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ = -3.0 (t, $J(\text{PC})$ = 109.1 Hz, PCHP), 30.46 (t, $J(\text{PC})$ = 17.9, CH_3), 51.79 (AXX', N = 120.54 Hz, CHP), 159.52 (t, $J(\text{PC})$ = 6.9, CCH_3), 139.3, 131.2, 128.0, 129.7 (m, Phenyl-C); ^1H -NMR (C_6D_6): δ = 1.15 (br. s, 1 H, PCHP), 2.26 (t, $J(\text{PH})$ = 1.5 Hz, 3 H, CH_3), 3.40 (br. s, 2 H, CHP), 7.0–7.7 (m, 20 H, Phenyl-H).

Eingegangen am 4. Januar 1990 [Z 3722]

CAS-Registry-Nummern:

2 (X = I), 123775-77-9; **3**, 125995-75-7; **4**, 125995-74-6.

- [1] G. Märkl, *Angew. Chem.* 75 (1963) 669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 479.
- [2] K. Dimroth, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 58.
- [3] K. Dimroth in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, Bd. E1, Thieme, Stuttgart 1982, S. 783.
- [4] J. Emsley, D. Hall: *The Chemistry of Phosphorus*, Harper & Row, London 1976.
- [5] G. Märkl, *Z. Naturforsch. B* 15 (1963) 1136.
- [6] E. Fluck, B. Neumüller, G. Heckmann, *Chem.-Ztg.* 111 (1987) 309; E. Fluck, G. Heckmann, W. Plass, P. G. Jones, *New J. Chem.* 13 (1989) 383.
- [7] M. A. Shaw, J. C. Tebb, R. S. Ward, D. H. Williams, *J. Chem. Soc. C* 1970, 504.
- [8] M. Davies, A. N. Hughes, S. W. S. Jafry, *Can. J. Chem.* 50 (1972) 3625.
- [9] E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1002; *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 1213; A. R. Barron, A. H. Cowley, *Angew. Chem.* 99 (1987) 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 907.
- [10] H. Schmidbaur, T. Costa, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3063; *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 677; H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, *ibid.* 114 (1981)

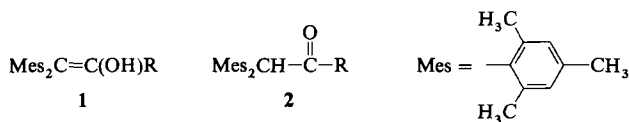
- 1428; H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, U. Schubert, *Angew. Chem.* 92 (1980) 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 555.
- [11] H. Schmidbaur, G. Haßlberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein, A. Frank, *Angew. Chem.* 91 (1979) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 408; U. Schubert, C. Kappenstein, B. Milewski-Mahrla, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3070; H. Schmidbaur, U. Deschler, *ibid.* 114 (1981) 2491; *ibid.* 116 (1983) 1388.
- [12] H. Schmidbaur, C. Paschalidis, O. Steigemann, G. Müller, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1700; *Chem. Ber.* 122 (1989) 1851.
- [13] H. Schmidbaur, W. Malisch, D. W. H. Rankin, *Chem. Ber.* 104 (1971) 145.
- [14] G. Wittig, *Angew. Chem.* 68 (1956) 505.
- [15] Verbindung 4: $C_{29}H_{26}P_2$ (436.48), triklin, $a = 7.557(1)$, $b = 11.354(2)$, $c = 15.306(2)$ Å, $\alpha = 113.83(1)$, $\beta = 94.96(1)$, $\gamma = 96.39(1)^\circ$, Raumgruppe $P1$, $V = 1181.3$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc.}} = 1.227$ g cm⁻³. $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.57$ cm⁻¹, $F(000) = 460$ e⁺, $T = -50^\circ\text{C}$, Syntex P2₁, ω -Scan, Scan-Breite 0.8 ω , hkl -Bereich 8, ± 13 , ± 17 ; 3909 gemessene Reflexe, davon 3909 unabhängig und 3204 beobachtet. Strukturlösung mit direkten Methoden ($R_{\text{int}} = 0.00$); 295 Parameter; 25 H-Atome lokalisiert, eines berechnet; $R/R_w = 0.046/0.046$; $\Delta\rho_{\text{min}}$ (max/min) = $+0.33/-0.32$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54502, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] H. Schmidbaur, C. Paschalidis, O. Steigemann, G. Müller, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1851.
- [17] W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth, H. Kanter, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4410, zit. Lit.

Stabilität und Cyclisierung von Enol-Radikalkationen, eine mechanistische Studie zur Einelektronenoxidation von β,β -Dimesitylenolen**

Von Michael Schmitt* und Ulrich Baumann

Die Umkehrung der Thermodynamik des Keto/Enol-Gleichgewichts beim Übergang von den Neutralkmolekülen zu den Radikalkationen ist durch thermochemische Studien^[1] in der Gasphase und MO-Untersuchungen^[2] übereinstimmend belegt. Enol-Radikalkationen sind in der Gasphase durchweg erheblich stabiler als die tautomeren Keto-Radikalkationen (z. B. ist das Propen-2-ol-Radikalkation ca. 14 kcal mol⁻¹ stabiler als das Aceton-Radikalkation^[1]). Die Chemie der Enol-Radikalkationen in Lösung^[3] ist dagegen kaum untersucht worden, da nur wenige einfache Enole^[4] als stabile Ausgangsmaterialien zur Verfügung stehen.

Für erste direkte Untersuchungen zur Stabilität und Reaktivität von Enol-Radikalkationen in Lösung wurden als Modellspezies zwei Enole des Typs 1 gewählt, die ursprünglich von Fuson et al.^[5] und in letzter Zeit ausführlich von Rappoport et al.^[6,7] untersucht worden sind. Die Enole 1 und ihre tautomeren Ketone/Aldehyde 2 können tautome-



a, R = *t*Bu; b, R = H

[*] Dr. M. Schmitt, Dipl.-Chem. U. Baumann
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Enol-Radikalkationen in Lösung, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, vom Land Baden-Württemberg und von der Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg gefördert. Wir danken Frl. D. Morat für ihre geschickte Mitarbeit sowie Prof. J. Heinze und Dipl.-Chem. M. Diedrich für Hilfe bei den elektroanalytischen Untersuchungen.

renrein hergestellt werden und ermöglichen so die direkte Bestimmung der Oxidationspotentiale in Lösung.

Allerdings zeigten cyclovoltammetrische Messungen in Acetonitril und in Dichlormethan bei mehreren Temperaturen (Raumtemperatur, -40°C) nur irreversible Oxidationswellen^[8], was auf schnelle Abreaktionen der Radikalkationen an der Elektrode schließen läßt. Auch mehrere Versuche, durch Oxidation der Enole mit Dioxygen(1+) -hexafluoroarsenat bei tiefen Temperaturen stabile Radikalkationen^[9] zu erhalten, schlugen fehl. Selbst bei -100°C konnten ESR-spektroskopisch keine paramagnetischen Produkte detektiert werden.

In Einklang mit bekannten Ionisationspotentialen^[7] sind die anodischen Peakpotentiale der Enole 1 in Acetonitril erheblich niedriger als die der tautomeren Carbonylverbindungen 2. Aus den Peakpotentiale^[8] und den von Rappoport et al.^[6] bestimmten Gleichgewichtskonstanten des Keto/Enol-Gleichgewichts können nun die relativen Stabilitäten der tautomeren Radikalkationen 1^{•+} und 2^{•+} in Acetonitril abgeschätzt werden, nachdem die ursprünglich in Hexan bestimmten ΔG° -Werte für $1 \rightarrow 2$ um -1 kcal mol⁻¹ korrigiert sind^[10], um die größere Stabilisierung der Enole durch Wasserstoffbrückenbindungen in Acetonitril zu berücksichtigen. Allerdings können aus den kinetisch kontrollierten Peakpotentiale E_p thermochemische Daten nicht direkt abgeleitet werden. Für aromatische Verbindungen gilt jedoch allgemein, daß der heterogene Elektronentransfer schnell und reversibel ist. Folglich weichen die Standardpotentiale nur wenig von den Peakpotentiale ab^[11]. Die Freien Reaktionsenthalpien ΔG° (1^{•+} \rightarrow 2^{•+}) werden daher unter Verwendung der Peakpotentiale über einen thermochemischen Kreisprozeß abgeschätzt. Auch in der kondensierten Phase ergibt sich dabei eine deutliche thermodynamische Präferenz für das Enol-Radikalkation (Tabelle 1).

Tabelle 1. Peakpotentiale E_p [8] von 1 und 2 sowie Freie Reaktionsenthalpien ΔG° .

| | R | E_p (1) [V] | E_p (2) [V] | ΔG° (1 \rightarrow 2) [kcal mol ⁻¹] | ΔG° (1 ^{•+} \rightarrow 2 ^{•+}) [kcal mol ⁻¹] |
|---|-------------|------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a | <i>t</i> Bu | 0.97 | 1.85 | 2.6 | -17.7 |
| b | H | 1.00 | 1.98 | -3.1 | -25.7 |

Welche Reaktionen gehen die kurzlebigen Enol-Radikalkationen ein? Bereits das Cyclovoltammogramm von 1a in Acetonitril (Abb. 1) gibt einen Hinweis auf die Folgechemie des Enol-Radikalkations. Es weist neben der irreversiblen Oxidationswelle von 1a eine ca. 300 mV zu anodischem Potential verschobene reversible Welle ($E_{1/2} = 1.25$ V, $\Delta E_p = 60$ mV) auf. Analog wird mit 1b eine zweite Oxidationswelle bei $E_p = 1.39$ V beobachtet, die hier jedoch irreversibel ist.

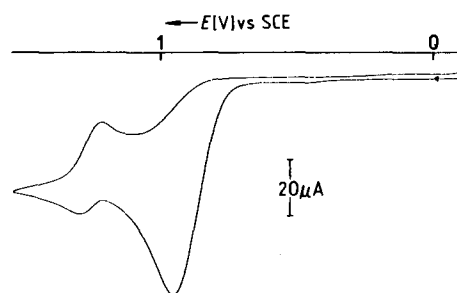


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von 1a in Acetonitril [8].