

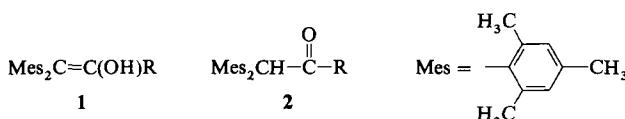
- 1428; H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahlra, U. Schubert, *Angew. Chem.* 92 (1980) 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 555.
- [11] H. Schmidbaur, G. Haßberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein, A. Frank, *Angew. Chem.* 91 (1979) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 408; U. Schubert, C. Kappenstein, B. Milewski-Mahlra, 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. Steigelmann, 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: $C_{25}H_{26}P_2$ (436.48), triklin, $a = 7.557(1)$, $b = 11.354(2)$, $c = 15.306(2)$ Å, $\alpha = 113.83(1)$, $\beta = 94.96(1)$, $\gamma = 96.39(1)$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $V = 1181.3$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.227$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.57$ cm $^{-1}$, $F(000) = 460$ e $^{\oplus}$, $T = -50$ °C, Syntex P2 $_1$, 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; $R/R_w = 0.046/0.046$; $\Delta\varphi_{\text{av.}}(\text{max/min}) = +0.33/-0.32$. 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. Steigelmann, 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 Schmittel* und Ulrich Baumann

Die Umkehrung der Thermodynamik des Keto/Enol-Gleichgewichts beim Übergang von den Neutralmolekülen 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 Modellsubstanzen 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 tautomer-



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

[*] Dr. M. Schmittel, 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 Fr. 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 Peakpotentialen^[8] und den von *Rappoport* et al.^[6] bestimmten Gleichgewichtskonstanten des Keto/Enol-Gleichgewichts können nun die relativen Stabilitäten der tautomeren Radikalkationen $1^{\cdot+}$ und $2^{\cdot+}$ in Acetonitril abgeschätzt werden, nachdem die ursprünglich in Hexan bestimmten ΔG^0 -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 Peakpotentialen 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 Peakpotentialen ab^[11]. Die Freien Reaktionsenthalpien ΔG^0 ($1^{\cdot+} \rightarrow 2^{\cdot+}$) 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^0 .

R	E_p (1) [V]	E_p (2) [V]	ΔG^0 (1 \rightarrow 2) [kcal mol $^{-1}$]	ΔG^0 ($1^{\cdot+}$ \rightarrow $2^{\cdot+}$) [kcal mol $^{-1}$]
a	<i>t</i> Bu	0.97	1.85	2.6
b	H	1.00	1.98	-3.1

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.

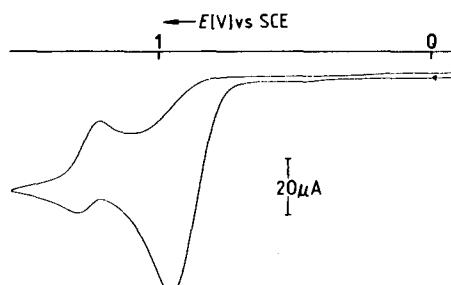
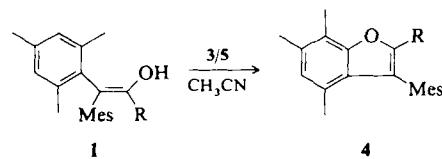


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **1a** in Acetonitril [8].

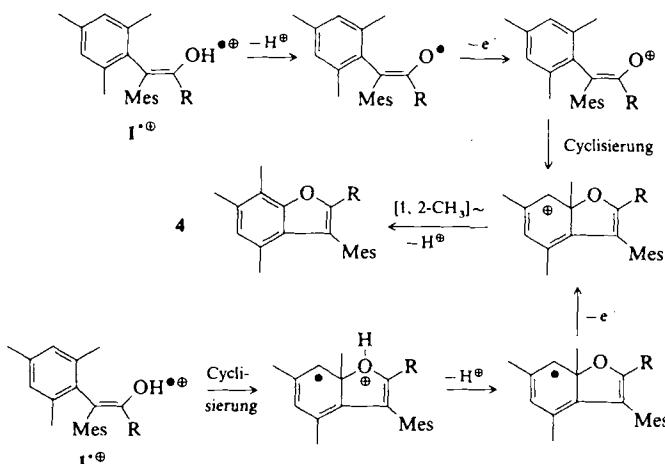
Um die an der Elektrode ablaufenden Reaktionen aufzuklären, wurden die Enole **1a, b** in Acetonitril mit Tris(*p*-bromphenyl)ammoniumhexachloroantimonat **3** als Ein-Elektronenoxidationsmittel umgesetzt^[1,2]. Vollständiger Umsatz konnte mit 200 Mol-% **3** erreicht werden, was auf eine formale 2e-Oxidation schließen lässt. In guten Ausbeuten werden bei kurzen Reaktionszeiten (ca. 20 s) die Benzofurane **4**^[13, 14] gebildet (82% **4a**, 85% **4b**). Auch Tris(*o*-phenanthrolin)eisen(III)-hexafluorophosphat **5**, das als „Outer-



sphere“-Oxidationsmittel^[15] bekannt ist, ermöglicht die Synthese von **4** in guten Ausbeuten (91% **4a**, 81% **4b**).

Nach Isolierung der Benzofurane **4** konnte durch cyclovoltammetrische Messungen gezeigt werden, daß die zweite Oxidationswelle bei der Enol-Oxidation (Abb. 1) von den an der Elektrode gebildeten Benzofuranen herrührt^[16]. Hiermit liegen genügend Indizien vor, um die Annahme von **1a, b**^{•+} als reaktiven Zwischenstufen der Benzofuranbildung zu rechtfertigen.

Für die Bildung der Benzofurane sind zwei Reaktionsmechanismen denkbar, die sich im wesentlichen in der Primärreaktion von **1**^{•+} unterscheiden (Schema 1). Nach Mechanismus 1 wird das Enol-Radikalkation schnell deprotoniert^[17] und dann sofort weiteroxidiert, während nach Mechanismus 2 das Enol-Radikalkation zuerst cyclisiert und dann deprotoniert wird.



Schema 1. Mögliche Mechanismen der Bildung von **4**. Oben: Mechanismus 1; unten: Mechanismus 2.

Die Umkehrung der Thermodynamik des Keto/Enol-Gleichgewichts durch Einelektronenoxidation in Lösung eröffnet interessante Perspektiven für die Synthese. Durch geeignete Wahl des Oxidationsmittels sollte selektive Oxidation des im Gleichgewicht mit einem Keton vorliegenden Enols möglich sein. Da das Enol ständig aus dem Keton nachgebildet wird, kann die Carbonylverbindung auf diese Weise über Enol-Radikalkationen-Zwischenstufen umgesetzt werden. Entsprechende Arbeiten sind bereits mit Erfolg angelaufen.

Eingegangen am 13. Oktober 1989 [Z 3590]

CAS-Registry-Nummern:

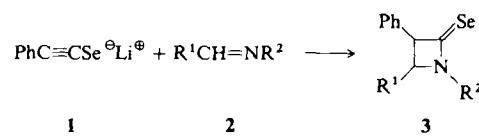
1a, 89959-16-0; **1a**^{•+}, 126188-87-2; **1b**, 54288-04-9; **1b**^{•+}, 126135-11-3; **2a**, 96040-95-8; **2b**, 94203-58-4; **3**, 24964-91-8; **4a**, 126135-09-9; **4b**, 126135-10-2; **5**, 28277-57-8.

- [1] J. L. Holmes, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1591; *ibid.* **104** (1982) 2648.
- [2] N. Heinrich, W. Koch, G. Frenking, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 593; W. J. Bouma, J. K. MacLeod, L. Radom, *ibid.* **101** (1979) 5540.
- [3] J. Yoshida, K. Sakaguchi, S. Isoe, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 2525.
- [4] H. Hart, *Chem. Rev.* **79** (1979) 515.
- [5] R. C. Fuson, S. P. Rowland, *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 992.
- [6] D. A. Nugiel, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3669; Z. Rappoport, S. E. Biali, *Acc. Chem. Res.* **21** (1988) 442.
- [7] J. Lecoultrre, E. Heilbronner, S. E. Biali, Z. Rappoport, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 2108; I. Rabin, S. E. Biali, Z. Rappoport, C. Lifshitz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **70** (1986) 301.
- [8] Die Oxidationspotentialen (gegen SCE) wurden in Acetonitril (100 mVs⁻¹) bestimmt: 3–4 mM Substrat, 0,1 M Tetra-*n*-butyl-ammoniumhexafluorophosphat, Ferrocen als Referenz. Auch bei 50 Vs⁻¹ wurde **1b** noch irreversibel oxidiert.
- [9] J. P. Dinnocenzo, T. E. Banach, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6063.
- [10] E. M. Arnett, E. J. Mitchell, T. S. S. R. Murty, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 3875.
- [11] Unter Benutzung von $10 < k < 10^{10}$ s⁻¹ für die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Folgereaktion ergibt sich für das Standardoxidationspotential E° : $E_p + 0.01 \text{ V} < E^{\circ} \approx E_{1/2} < E_p + 0.26 \text{ V}$; vgl. R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **36** (1964) 706.
- [12] W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **113** (1980) 577.
- [13] Die spektroskopischen Daten sind mit den vorgeschlagenen Strukturen in Einklang. Das Substitutionsmuster der Benzofurane **4** konnte durch Inkrementberechnungen der ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen plausibel gemacht werden; G. Y. Kuo, S. T. Ross, *J. Heterocycl. Chem.* **15** (1978) 1489; N. Platzer, J.-J. Basselier, P. Dernersman, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 905.
- [14] ¹H-NMR (250 MHz): **4a** (C₆D₆): $\delta = 1.29$ (s, 9 H, *t*Bu), 1.88 (s, 3 H, CH₃), 2.05 (s, 6 H, 2 CH₃), 2.14 (s, 3 H, CH₃), 2.16 (s, 3 H, CH₃), 2.33 (s, 3 H, CH₃), 6.67 (s, 1 H, Benzofuran-H), 6.78 (s, 2 H, Mes-H); **4b** (C₆D₆): $\delta = 1.99$ (s, 3 H, CH₃), 2.02 (s, 6 H, 2 CH₃), 2.13 (s, 3 H, CH₃), 2.14 (s, 3 H, CH₃), 2.34 (s, 3 H, CH₃), 6.69 (s, 1 H, 5-H), 6.80 (s, 2 H, Mes-H), 6.99 (s, 1 H, 2-H); ¹³C-NMR (100 MHz): **4a** (CDCl₃): $\delta = 11.44$ (7-CH₃), 17.18 (4-CH₃), 19.01 (6-CH₃), 20.96 (2 *o*-CH₃), 21.26 (*p*-CH₃), 29.12 (C(CH₃)₃), 34.55 (C(CH₃)₃), 112.80, 116.70, 124.92, 125.57, 127.64, 128.06, 131.46, 131.94, 136.72, 137.71, 153.18, 157.61; **4b** (CDCl₃): $\delta = 11.45$ (7-CH₃), 17.27 (4-CH₃), 19.06 (6-CH₃), 20.78 (2 *o*-CH₃), 21.20 (*p*-CH₃), 117.52, 120.24, 123.61, 126.03, 127.87, 128.46, 129.32, 132.56, 137.31, 138.10, 140.63, 155.10; hochauflösende MS (70 eV): **4a**: *m/z* 334.2288 (ber. 334.2297); **4b**: *m/z* 278.1671 (ber. 278.1671).
- [15] J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1227.
- [16] In Einklang mit den Beobachtungen bei der Oxidation der Enole **1a, b** werden bei den angegebenen Potentialen **4a** reversibel ($E_{1/2} = 1.23 \text{ V}$) und **4b** irreversibel ($E_p = 1.38 \text{ V}$) oxidiert.
- [17] Dieser Mechanismus wurde ursprünglich von Bailey et al. postuliert, als er bei der Ozonolyse von Trimesitylenol die Bildung des entsprechenden Benzofurans in 3% Ausbeute beobachtete: P. S. Bailey, F. E. Potts III, J. W. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 230.

Eine einfache Synthese von β -Selenolactamen

Von Hideharu Ishihara, Michinari Yoshimi und Shinzi Kato*

Während in der Chemie von β -Lactamen^[1] und β -Thiolactamen^[2] in den vergangenen vierzig Jahren bedeutende Fortschritte gemacht wurden, ist von den biologisch und spektroskopisch interessanten β -Selenolactamen wegen der Schwierigkeit ihrer Synthese nur wenig bekannt^[3]. Wir wollen nun die einfache Synthese und die Charakterisierung der β -Selenolactame **3a–3e** (siehe Tabelle 1) vorstellen.



[*] Prof. Dr. S. Kato, Dr. H. Ishihara, M. Yoshimi
Department of Chemistry, Faculty of Engineering
Gifu University
1-1 Yanagido, Gifu 501-11 (Japan)