

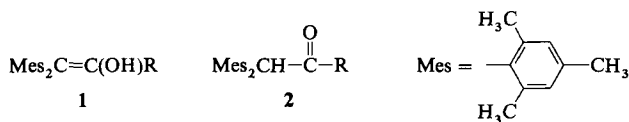
- 1428; H. Schmidbaur, T. Costa, B. Milewski-Mahrla, U. Schubert, *Angew. Chem.* 92 (1980) 557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 555.
- [11] H. Schmidbaur, G. Haßlberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein, A. Frank, *Angew. Chem.* 91 (1979) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 408; 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. 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:  $C_{29}H_{26}P_2$  (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  $P1$ ,  $V = 1181.3$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.227$  g cm<sup>-3</sup>.  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.57$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 460$  e<sup>+</sup>,  $T = -50^\circ\text{C}$ , Syntex P2<sub>1</sub>,  $\omega$ -Scan, Scan-Breite 0.8  $\omega$ ,  $hkl$ -Bereich 8,  $\pm 13$ ,  $\pm 17$ ; 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. 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 $\beta,\beta$ -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<sup>[1]</sup> in der Gasphase und MO-Untersuchungen<sup>[2]</sup> 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<sup>-1</sup> stabiler als das Aceton-Radikalkation<sup>[1]</sup>). Die Chemie der Enol-Radikalkationen in Lösung<sup>[3]</sup> ist dagegen kaum untersucht worden, da nur wenige einfache Enole<sup>[4]</sup> 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.<sup>[5]</sup> und in letzter Zeit ausführlich von Rappoport et al.<sup>[6,7]</sup> 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,  $-40^\circ\text{C}$ ) nur irreversible Oxidationswellen<sup>[8]</sup>, 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<sup>[9]</sup> zu erhalten, schlugen fehl. Selbst bei  $-100^\circ\text{C}$  konnten ESR-spektroskopisch keine paramagnetischen Produkte detektiert werden.

In Einklang mit bekannten Ionisationspotentialen<sup>[7]</sup> sind die anodischen Peakpotentiale der Enole 1 in Acetonitril erheblich niedriger als die der tautomeren Carbonylverbindungen 2. Aus den Peakpotentiale<sup>[8]</sup> und den von Rappoport et al.<sup>[6]</sup> bestimmten Gleichgewichtskonstanten des Keto/Enol-Gleichgewichts können nun die relativen Stabilitäten der tautomeren Radikalkationen 1<sup>•+</sup> und 2<sup>•+</sup> in Acetonitril abgeschätzt werden, nachdem die ursprünglich in Hexan bestimmten  $\Delta G^\circ$ -Werte für  $1 \rightarrow 2$  um  $-1$  kcal mol<sup>-1</sup> korrigiert sind<sup>[10]</sup>, 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<sup>[11]</sup>. Die Freien Reaktionsenthalpien  $\Delta G^\circ$  (1<sup>•+</sup>  $\rightarrow$  2<sup>•+</sup>) 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  $\Delta G^\circ$ .

	R	$E_p$ (1) [V]	$E_p$ (2) [V]	$\Delta G^\circ$ (1 $\rightarrow$ 2) [kcal mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\circ$ (1 <sup>•+</sup> $\rightarrow$ 2 <sup>•+</sup> ) [kcal mol <sup>-1</sup> ]
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.

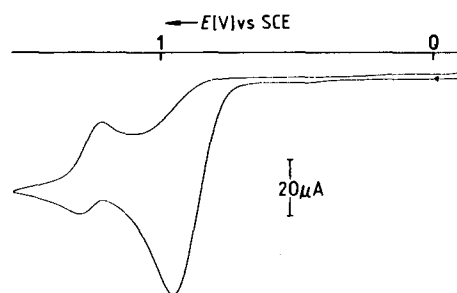
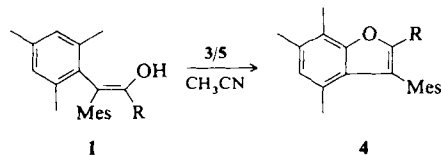


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von 1a in Acetonitril [8].

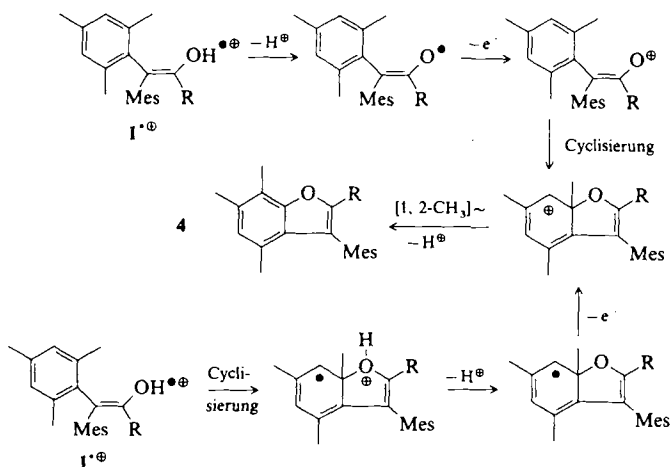
Um die an der Elektrode ablaufenden Reaktionen aufzuklären, wurden die Enole **1a,b** in Acetonitril mit Tris(*p*-bromphenyl)ammoniumhexachloroantimonat **3** als Einelektronenoxidationsmittel umgesetzt<sup>[12]</sup>. Vollständiger Umsatz konnte mit 200 Mol-% **3** erreicht werden, was auf eine formale 2e-Oxidation schließen läßt. In guten Ausbeuten werden bei kurzen Reaktionszeiten (ca. 20 s) die Benzofurane **4**<sup>[13, 14]</sup> gebildet (82% **4a**, 85% **4b**). Auch Tris(*o*-phenanthrolin)eisen(III)-hexafluorophosphat **5**, das als „Outer-



sphere“-Oxidationsmittel<sup>[15]</sup> 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<sup>[16]</sup>. Hiermit liegen genügend Indizien vor, um die Annahme von **1a,b**<sup>•+</sup> 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**<sup>•+</sup> unterscheiden (Schema 1). Nach Mechanismus 1 wird das Enol-Radikalkation schnell deprotoniert<sup>[17]</sup> 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:

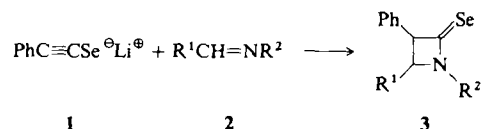
**1a**, 89959-16-0; **1a**<sup>•+</sup>, 126188-87-2; **1b**, 54288-04-9; **1b**<sup>•+</sup>, 126135-11-3; **2a**, 96040-95-8; **2b**, 94203-58-4; **3**, 24964-91-8; **4a**, 126135-09-9; **4b**, 126135-10-2; **5**, 28277-57-8.

- [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. Lecoultré, 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 Oxidationspotentiale (gegen SCE) wurden in Acetonitril (100 mV s<sup>-1</sup>) bestimmt: 3–4 mM Substrat, 0.1 M Tetra-*n*-butyl-ammoniumhexafluorophosphat, Ferrocen als Referenz. Auch bei 50 V s<sup>-1</sup> 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  $10 < k < 10^{10} \text{ s}^{-1}$  für die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Folgereaktion ergibt sich für das Standardoxidationspotential  $E^0$ :  $E_p + 0.01 \text{ V} < E^0 \approx E_{1/2} < E_p + 0.26 \text{ V}$ ; 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 <sup>13</sup>C-NMR-chemischen Verschiebungen plausibel gemacht werden; G. Y. Kuo, S. T. Ross, *J. Heterocycl. Chem.* **15** (1978) 1489; N. Platzer, J.-J. Basselier, P. Demerseman, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 905.
- [14] <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz): **4a** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.29 (s, 9 H, *t*Bu), 1.88 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.05 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6.67 (s, 1 H, Benzofuran-H), 6.78 (s, 2 H, Mes-H); **4b** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.99 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.02 (s, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.34 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6.69 (s, 1 H, 5-H), 6.80 (s, 2 H, Mes-H), 6.99 (s, 1 H, 2-H); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz): **4a** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.44 (7-CH<sub>3</sub>), 17.18 (4-CH<sub>3</sub>), 19.01 (6-CH<sub>3</sub>), 20.96 (2 *o*-CH<sub>3</sub>), 21.26 (*p*-CH<sub>3</sub>), 29.12 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.55 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 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** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.45 (7-CH<sub>3</sub>), 17.27 (4-CH<sub>3</sub>), 19.06 (6-CH<sub>3</sub>), 20.78 (2 *o*-CH<sub>3</sub>), 21.20 (*p*-CH<sub>3</sub>), 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 Trimesitylethenol 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 $\beta$ -Selenolactamen

Von Hideharu Ishihara, Michinari Yoshimi und Shinzi Kato\*

Während in der Chemie von  $\beta$ -Lactamen<sup>[1]</sup> und  $\beta$ -Thio-lactamen<sup>[2]</sup> in den vergangenen vierzig Jahren bedeutende Fortschritte gemacht wurden, ist von den biologisch und spektroskopisch interessanten  $\beta$ -Selenolactamen wegen der Schwierigkeit ihrer Synthese nur wenig bekannt<sup>[3]</sup>. Wir wollen nun die einfache Synthese und die Charakterisierung der  $\beta$ -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)