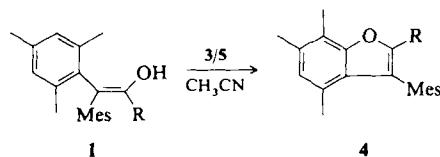


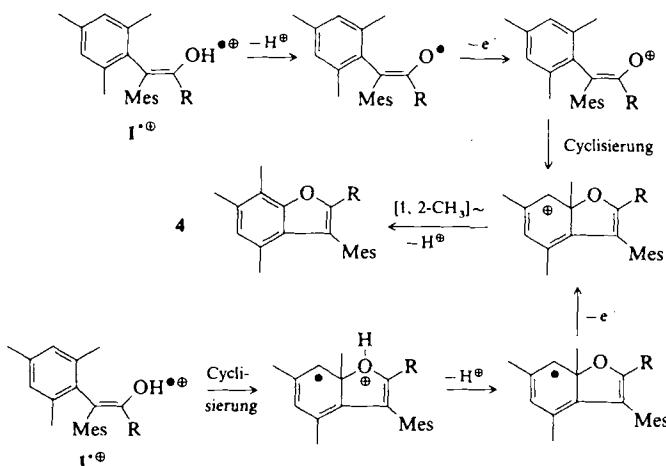
Um die an der Elektrode ablaufenden Reaktionen aufzuklären, wurden die Enole **1a, b** in Acetonitril mit Tris(*p*-bromphenyl)ammoniumhexachloroantimonat **3** als Ein-Elektronenoxidationsmittel umgesetzt^[1,2]. Vollständiger Umsatz konnte mit 200 Mol-% **3** erreicht werden, was auf eine formale 2e-Oxidation 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-Radikalkation-Zwischenstufen umgesetzt werden. Entsprechende Arbeiten sind bereits mit Erfolg angelaufen.

Eingegangen am 13. Oktober 1989 [Z 3590]

CAS-Registry-Nummern:

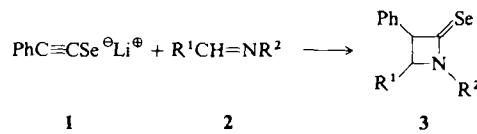
1a, 89959-16-0; **1a**^{•+}, 126188-87-2; **1b**, 54288-04-9; **1b**^{•+}, 126135-11-3; **2a**, 96040-95-8; **2b**, 94203-58-4; **3**, 24964-91-8; **4a**, 126135-09-9; **4b**, 126135-10-2; **5**, 28277-57-8.

- [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 mV s^{-1}) bestimmt: $3-4 \text{ mM}$ 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 $10 < k < 10^{10} \text{ s}^{-1}$ für die Geschwindigkeitskonstante der chemischen Folgereaktion ergibt sich für das Standardoxidationspotential E^\ominus : $E_p + 0.01 \text{ V} < E^\ominus \approx E_{1/2} < E_p + 0.26 \text{ V}$; 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. Dernierseman, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 905.
- [14] ¹H-NMR (250 MHz): **4a** (C_6D_6): $\delta = 1.29$ (s, 9 H, *tBu*), 1.88 (s, 3 H, CH_3), 2.05 (s, 6 H, 2CH_3), 2.14 (s, 3 H, CH_3), 2.16 (s, 3 H, CH_3), 2.33 (s, 3 H, CH_3), 6.67 (s, 1 H, Benzofuran-H), 6.78 (s, 2 H, Mes-H); **4b** (C_6D_6): $\delta = 1.99$ (s, 3 H, CH_3), 2.02 (s, 6 H, 2CH_3), 2.13 (s, 3 H, CH_3), 2.14 (s, 3 H, CH_3), 2.34 (s, 3 H, CH_3), 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** (CDCl_3): $\delta = 11.44$ (7-CH_3), 17.18 (4-CH_3), 19.01 (6-CH_3), 20.96 (2o-CH_3), 21.26 ($p\text{-CH}_3$), 29.12 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.55 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 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** (CDCl_3): $\delta = 11.45$ (7-CH_3), 17.27 (4-CH_3), 19.06 (6-CH_3), 20.78 (2o-CH_3), 21.20 ($p\text{-CH}_3$), 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 ($E_\theta = 1.38 \text{ V}$) 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.



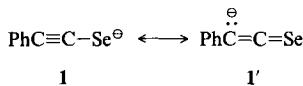
[*] Prof. Dr. S. Kato, Dr. H. Ishihara, M. Yoshimi
Department of Chemistry, Faculty of Engineering
Gifu University
1-1 Yanagido, Gifu 501-11 (Japan)

Tabelle 1. Ausbeuten und einige spektroskopische Daten der β -Selenolactame 3.

R ¹	R ²	Reaktionsbedingungen [a]	Ausbeute [%]	Fp [c] [°]	¹³ C-NMR [d] δ (C=Se)	⁷⁷ Se-NMR [e] δ	¹ H-NMR [f] $J(^3\text{CH}-^4\text{CH})$ [Hz]
3a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	B	89 (<i>cis</i>)	180–181	202.0	664.4 5.49
3b	4-CH ₃ C ₆ H ₄	<i>i</i> -C ₃ H ₇	A	59 (<i>cis</i>) [b]	Öl	204.9	442.7 4.70
3b'				10 (<i>trans</i>) [b]	Öl	206.1	— 0.70
3c	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	B	77 (<i>cis</i>)	186–188	200.9	632.5 5.50
3d	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ CH ₃	B	70 (<i>cis</i>)	115–116	206.3	432.8 4.77
3e	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	B	86 (<i>cis</i>)	184–185	203.0	679.9 5.50

[a] A: Molverhältnis 1/2/AcOH = 1/1/0.5, Tetrahydrofuran, –20 °C, 3 h; B: Molverhältnis 1/2/AcOH = 1/1/1.2, Tetrahydrofuran, –20 °C, 1 h. [b] Gereinigt durch präparative Dünnschichtchromatographie (Hexan/Ether = 5/1; 3b: R_f = 0.2, 3b': R_f = 0.3). [c] Befriedigend genaue Massendaten für 3b und 3b' sowie Elementaranalysen für 3a, 3c–e (C ± 0.33, H ± 0.16%) wurden erhalten. [d] Relativ zu Me₄Si in CDCl₃. [e] Relativ zu Me₂Se in CDCl₃ (60%). [f] In CDCl₃.

Die Selenolactame 3 wurden aus dem Lithiumalkinselenolat 1 und den Alkyldenaminen 2 unterhalb –20 °C erhalten und durch ¹H-, ¹³C- und ⁷⁷Se-NMR-, IR- und Massenspektren sowie durch Elementaranalysen identifiziert. Die Anordnung von R¹ und R² zueinander wurde auf der Basis der vicinalen Kopplungskonstanten J_{HH} zwischen 4 und 6 Hz als *cis* bestimmt^[4]. Mit allen Aminen 2 außer mit 2b wurde praktisch ausschließlich das *cis*-Isomer von 3 gebildet. Zur Erklärung dieser [2 + 2]-Cycloaddition zu 3 schlagen wir in Analogie zu den Reaktionen der entsprechenden Schwefelverbindungen^[5] die Beteiligung der kanonischen Grenzstruktur 1' vor.



Die hier beschriebene Synthese von β -Selenolactamen ist interessant, obwohl sie bisher nur für ein 1-Alkin untersucht wurde, da sie Schwierigkeiten vermeidet, die bei anderen Methoden auftreten: 1) Die Reaktionsbedingungen sind mild und die Verfahren sehr einfach. 2) Die Ausbeuten an 3 sind hoch, und zudem werden meist ausschließlich die *cis*-Isomere erhalten. 3) Die Ausgangsverbindungen sind leicht erhältlich. 4) Da die Reaktion in Lösung durchgeführt wird, gibt es bei Synthesen in kleinem Maßstab keines der Probleme, auf die man bei der heterogenen Reaktion mit Phosphor-pentaselenid stößt^[3a].

Experimentelles

3a: Zu einer Lösung von 1 (1 mmol), erhalten aus Phenylethinyllithium (1 mmol) und Selen (Pulver) in Tetrahydrofuran (10 mL), wird bei –20 °C unter Argon 2a (181 mg, 1 mmol) gegeben. Anschließend wird die Reaktion mit Essigsäure (72 mg, 1.2 mmol) quenched und das Gemisch 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von Ether (20 mL) wird mit Wasser gewaschen (3 × 5 mL) und die organische Phase mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Umkristallisation des Rückstands aus Ether/Hexan (5/1) ergibt 3a in 89% Ausbeute. — Fp = 180–181 °C. Befriedigende C,H-Analyse. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.59 (d, J = 5.49 Hz, 1H, ³CH), 6.10 (d, J = 5.49 Hz, 1H, ⁴CH), 7.0–7.4 (m, 13 H, H_{Aryl}), 8.23 (d, 2 H, H_{Aryl}). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 63.3 (³CH), 71.1 (⁴CH), 118.2, 126.8–138.9 (C_{Aryl}), 202.0 (C=Se).

Eingegangen am 17. November 1989 [Z 3640]

CAS-Registry-Nummern:

1, 78531-03-0; 2a, 538-51-2; 2b, 80275-06-5; 2c, 16979-20-7; 2d, 24431-15-0; 2e, 29574-09-2; 3a, 126134-17-6; 3b, 126134-18-7; 3b', 126134-19-8; 3c, 126134-20-1; 3d, 126134-21-2; 3e, 126134-22-3.

[1] M. S. Manhas, A. K. Bose: *Synthesis of Penicillin, Cephalosporin C and Analogs*, Dekker, New York 1969; *β -Lactams, Natural and Synthetic, Part I*, Wiley-Interscience, New York 1971; D. A. Koppel, *Chem. Heterocycl.*

Cmpd. 42 (1983) 219; J. G. Gleason, *Org. Compd. Sulphur Selenium Tellurium* 3 (1975) 190; R. Mecke, Jr., R. Mecke, *Chem. Ber.* 89 (1956) 343.

[2] Die CAS-on-line-Recherche (1968 bis Oktober 1989) nach β -Thiolactamen ergab 220 β -Lactame und 52 Literaturstellen zur Synthese von Thiolactamen.

[3] Nur über die Synthese zweier β -Selenolactame ist bisher berichtet worden, entweder ohne Angabe der Ausbeute oder mit relativ geringer Ausbeute: a) durch Erhitzen eines β -Lactams mit stöchiometrischen Mengen von rotem Phosphor und Selen in Xylo: H. E. Hallam, C. M. Jones, *J. Chem. Soc. A* 1969 1033; b) durch Cycloaddition eines bestimmten Selenoketens an 3,4-Dihydroisoquinolin: E. Schaumann, F.-F. Grabley, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4251.

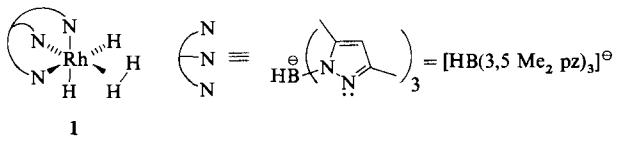
[4] Die Kopplungskonstanten J(H,H) von *cis*- und *trans*- β -Lactamen betragen 4–6 bzw. 2–3 Hz: H. B. Kagan, J. J. Bassettier, J. L. Luche, *Tetrahedron Lett.* 1964 941; K. D. Barrow, T. M. Spotswood, *ibid.* 1965, 3325; R. H. Cox, S. L. Smith, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 1809. *cis*- und *trans*- β -Thiolactame haben ähnliche Kopplungskonstanten: A. Vigerani, G. G. Gallo, *J. Heterocycl. Chem.* 4 (1967) 583.

[5] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Chem. Lett.* 1979, 535.

Synthese und 2D-(¹H, ¹⁰³Rh)-NMR-Studie des ersten „nichtklassischen“, mit Stickstoffdonorliganden stabilisierten Polyhydridokomplexes **

Von Urs E. Bucher, Thomas Lengweiler, Daniel Nanz, Wolfgang von Philipsborn und Luigi M. Venanzi*

„Nichtklassische“ Übergangsmetallhydride, d. h. solche mit koordiniertem molekularem Wasserstoff, sind seit einigen Jahren Gegenstand intensiver Untersuchungen^[1–3]. Die meisten bisher beschriebenen Komplexe dieses Typs enthielten Phosphan- oder Arsanliganden. Wir berichten hier über die Synthese und NMR-spektroskopische Charakterisierung des neuen nichtklassischen Rhodiumhydrids 1.



[*] Prof. Dr. L. M. Venanzi, Dipl.-Chem. U. E. Bucher, Dipl.-Chem. T. Lengweiler, Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum, Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz); Dipl.-Chem. D. Nanz, Prof. Dr. W. von Philipsborn, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich (Schweiz).

[**] U. E. B., T. L. und L. M. V. danken für die Unterstützung durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.