

- den (Siemens-SHELXTL-PLUS-Programmpaket (PC-Version)) [16]. Kamerateaufnahmen zeigten Laue-Symmetrie $2/m$, systematische Auslöschungen bestätigten die Raumgruppe $P2_1/n$; Verfeinerung mit SHELXTL-PLUS; alle Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme der der Cyclohexylringe wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, H-Atome wurden mit fixierten isotropen Auslenkungsparametern ($d(\text{CH}) = 0.960 \text{ \AA}$, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 0.0800 \text{ \AA}^2$) miteinbezogen. $R(\text{w}R) = 0.0788$ (0.0831). In der Elementarzelle befinden sich drei Moleküle Dichlormethan [18].
- [15] a) N. Kitajima, K. Fujisawa, T. Koda, S. Hikichi, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1357–1358; b) N. Kitajima, S. Hikichi, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5496–5508.
- [16] Siemens-SHELXTL-Plus (PC Version) 4.21, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, **1990**.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXTL-93, Program for Refinement of Crystal Structures, Göttingen, **1993**.
- [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Erste spektroskopische Identifizierung eines Enol-Radikalkations in Lösung: das Anisylidimesitylethenol-Radikalkation**

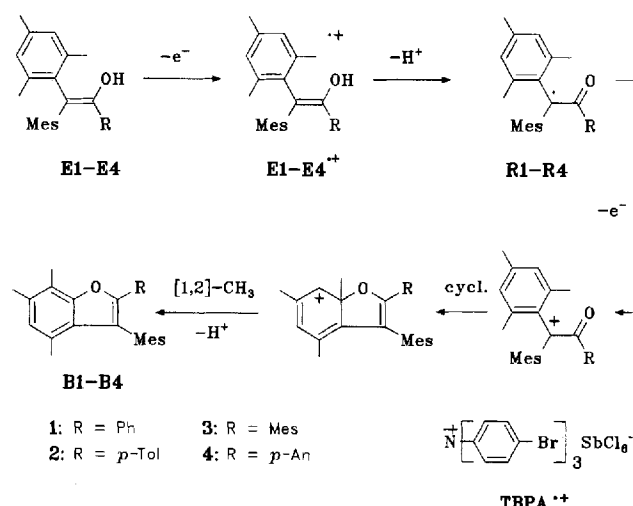
Michael Schmittle*, Georg Gescheidt* und Maik Röck

Professor Christoph Rüchardt zum 65. Geburtstag gewidmet

Während die vielfältig nutzbaren Umsetzungen von Ketonen und ihren tautomeren Enolen schon seit langer Zeit einen bedeutenden Platz in der präparativen Organischen Chemie innehaben, ist über Reaktionen der entsprechenden Keto-^[1] und Enol-Radikalkationen in Lösung^[2] erst kürzlich berichtet worden. So spielen Enol-Radikalkationen vermutlich eine wichtige Rolle bei Umsetzungen mit der Ribonucleotid-Reduktase^[3] und der Diol-Dehydratase^[4], und sie sind höchstwahrscheinlich auch bei der durch Einelektronentransfer induzierten α -Umpolung von Ketonen^[5] und bei der Synthese von Benzofuranen^[6] durch Oxidation von stabilen Enolen beteiligt. Dennoch konnten diese reaktiven Spezies bislang nur in der Matrix^[7] und in der Gasphase direkt nachgewiesen werden^[8].

Ergebnisse mechanistischer Untersuchungen^[6] zur Reaktivität von Enol-Radikalkationen deuten darauf hin, daß in Einklang mit der hohen Acidität und analog wie bei Phenol-Radikalkationen eine schnelle Deprotonierung der Hauptreaktionsweg ist. Da aus thermochemischen Kreisprozessen^[9] abgeleitet werden kann, daß die Deprotonierungsneigung der Enol-Radikalkationen mit abnehmendem Oxidationspotential des Enols sinken sollte, haben wir elektronenreiche Enole des Fuson-Typs, ausführlich untersucht von Rappoport^[10], synthetisiert. Diese Systeme können unter Einelektronenoxidiationsbe-

dingungen zu den entsprechenden Benzofuranen umgesetzt werden^[6], wobei jedoch der in Schema 1 gezeigte Mechanismus bislang nur indirekt bestätigt werden konnte.



Schema 1. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, *p*-An = 4-Methoxyphenyl.

Während die Cyclovoltammogramme zu den Enolen **E1–E4** in Acetonitril bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten irreversible Oxidationswellen aufwiesen, zeigte sich bei Geschwindigkeiten^[11] ab 1000 Vs^{-1} eine zunehmend stärker werdende partielle Reduktionswelle, die wir der Reduktion der Enol-Radikalkationen zuschreiben (Abb. 1). Hierbei erwies sich das

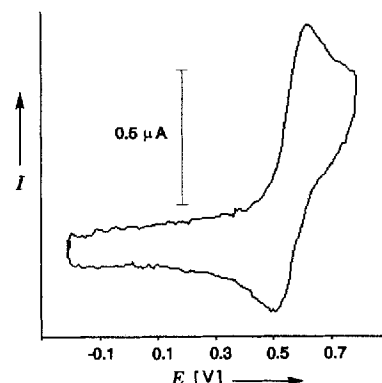


Abb. 1. Cyclovoltammogramm (Raumtemperatur, gegen Ferrocen/Ferrocenium) der Oxidation von Enol **E4** bei 2000 Vs^{-1} in Acetonitril.

Enol-Radikalkation **E4**^{•+} mit einer Lebensdauer (bei Raumtemperatur) von $4 \times 10^{-4} \text{ s}$ in Acetonitril (Tabelle 1) und $1.9 \times 10^{-2} \text{ s}$ in Dichlormethan als das langlebigste System, so daß wir uns auf die Untersuchung von **E4** in Dichlormethan konzentriert haben.

Tatsächlich konnte durch vergleichende cyclovoltammetrische Untersuchungen^[11] an **E4** und **[D₁]E4** in Dichlormethan erhärtet werden, daß hier tatsächlich erstmals Enol-Radikalkationen in Lösung nachweisbar sind. Hierzu wurden zunächst die Cyclovoltammogramme von **E4** in Gegenwart von 0–10 Äquivalenten Trifluoressigsäure untersucht. Innerhalb der Nachweisgrenze wird hierbei weder der Oxidations- noch der Reduktionsstrom bei den angewendeten Vorschubgeschwindigkeiten

[*] Prof. Dr. M. Schmittle, Dipl.-Chem. M. Röck
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4606

Dr. G. Gescheidt
Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Enol Cation Radicals in Solution, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF (Stipendium an M.R.) und der Freiwilligen Akademischen Gesellschaft, Basel (Treubel-Stipendium an G.G.) gefördert. – 5. Mitteilung: [2].

Tabelle 1. Ergebnisse der Hochgeschwindigkeitscyclovoltammetrie-Untersuchungen der Enole **E1**–**E4** in Acetonitril oder Dichlormethan bei Raumtemperatur. Die Potentiale sind auf das Ferrocen/Ferrocenium-System bezogen.

Enol	$E_{1/2}$ [V]	pK_a [a]	ΔE_p [V]	ν [Vs ⁻¹]	i_{pc}/i_{pa} [b]	τ [b, c] [s]	τ [c, d] [s]
E1	0.67	7.4	0.20	14000	0.20	6×10^{-5}	
E2	0.64	7.9	0.21	10000	0.21	8×10^{-5}	
E3	0.76	5.9	0.19	8000	0.25	6×10^{-5}	
E4	0.57	9.1	0.12	4000	0.47	4×10^{-4}	1.9×10^{-2} [e]

[a] pK_a -Werte der Enol-Radikalkationen in Acetonitril, bestimmt über thermochemischen Kreisprozeß [9]. [b] In Acetonitril. [c] Lebensdauer. [d] In Dichlormethan. [e] $i_{pc}/i_{pa} = 0.50$ bei $\nu = 200$ Vs⁻¹.

beeinflusst. Dies ist in Einklang mit der hohen Acidität von **E4**⁺, so daß eine Protonierung des Radikals **R4** unter Bildung von **E4**⁺ nicht gelingen kann. Sobald der Versuch jedoch in Gegenwart von 7.5 Äquivalenten^[12] deuterierter Trifluoressigsäure ausgeführt wird, steigt der Reduktionsstrom deutlich an. Dieser Befund ist nur durch Bildung von [D₁]**E4** zu erklären, das nach Einelektronenoxidation aufgrund eines primären kinetischen Isotopeneffekts langsamer dedeutert. Über eine Simulation der Cyclovoltammogramme^[13] bei Vorschubgeschwindigkeiten um 14–500 Vs⁻¹ konnte k_H/k_D zu 2.7 ± 0.5 bestimmt werden. Im nachhinein erklärt der primäre Isotopeneffekt auch überzeugend den Effekt des Lösungsmittels auf τ , da Acetonitril basischer ist als Dichlormethan.

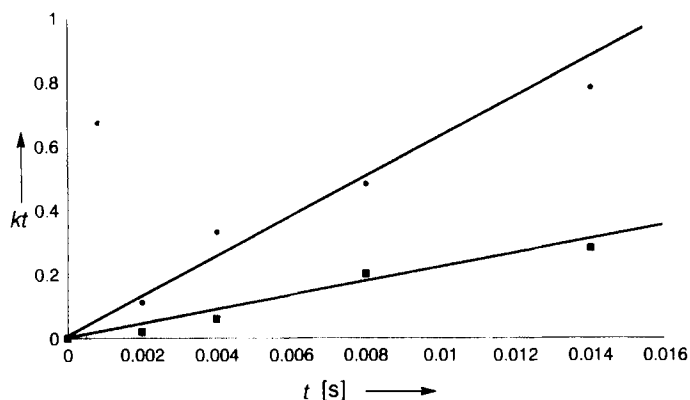


Abb. 2. Auftragung des kinetischen Parameters kt [13] gegen t für **E4** (● k_H) und [D₁]**E4** (■ k_D) bei Raumtemperatur.

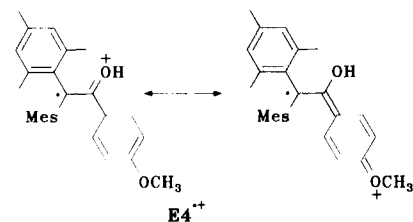
Die ESR- und ENDOR-spektroskopische Detektion (ENDOR = Electron Nuclear Double Resonance) des Enol-Radikalkations **E4**⁺ wurde durch Einelektronenoxidation von **E4** mit Tris(*p*-bromphenyl)aminiumhexachloroantimonat bei -78 °C in Dichlormethan möglich (Persistenz ca. 20 min). Als entscheidend für den Nachweis erwies sich dabei, daß weder das Radikal **R4** noch das Benzofuran-Radikalkation **B4**⁺ als Folgeprodukte der Enoloxidation in nachweisbaren Konzentrationen vorlagen. Während das ESR-Spektrum aus einem nicht aufgelösten Signal bestand, konnten mit der ENDOR-Technik die Hyperfeinkopplungskonstanten a_H der Protonen ermittelt werden. Obwohl die a_H -Multiplizitäten wegen der nicht aufgelösten ESR-Signale nicht bestimmbar sind^[14], ist es dennoch möglich, Strukturinformationen über **E4**⁺ zu erhalten. Die größten a_H -Werte stimmen sehr gut mit denen des Dimesitylmethylradikals **R5**^[14, 15] überein (Tabelle 2). Damit kann man die

Tabelle 2. ENDOR- und VIS-spektroskopische Daten der Radikalkationen **E4**⁺ und [D₁]**E4**⁺ im Vergleich zu **R4** und dem Dimesitylmethylradikal **R5**. Die a_H -Werte sind der Größe nach geordnet.

Radikal	a_H [mT]						λ [nm]
E4 ⁺	0.307	0.226	0.151	0.109	0.080	0.052	520, 404
[D ₁] E4 ⁺	0.308	0.229	0.150	0.107	0.076	-	520, 404
R5 [a]	0.338	0.215	0.145	-	-	-	
R4	0.227	0.203	0.170	0.111	0.088	-	572 (sh), 427

[a] Siehe Lit. [15], S. 636; a_H für das einzelne Proton beträgt 1.157 mT.

a_H -Werte von 0.306 und 0.226 mT den *para*- und *ortho*-Methylgruppen eines Mesitylsubstituenten zuordnen, während die nächstkleineren a_H -Werte^[14] den entsprechenden Positionen des anderen Mesitylsubstituenten zuzuordnen sind. Dies spiegelt einen starken „Diphenylmethylradikal-Charakter“ von **E4**⁺ wider. Auf einen wesentlich geringeren Anteil der Spinpopulation im restlichen Molekülteil weist die ESR/ENDOR-Untersuchung des deuterierten Derivats [D₁]**E4**⁺ hin. Alle a_H -Werte bleiben nahezu unverändert, wobei aber die kleinste Kopplungskonstante von 0.052 mT wegfällt. Diese kann daher dem Enolproton zugeordnet werden^[16]. Diese Ergebnisse sprechen für eine entlang der C(1)-C(2)-Doppelbindung verdrehte Geometrie von **E4**⁺, die auch mit AM1-Geometrieoptimierungen in Einklang steht^[17]. Danach beträgt der Winkel zwischen der Dimesitylmethyl- und der Hydroxy(*p*-methoxybenzyl)-Einheit etwa 30° und der C(1)-C(2)-Abstand 1.45 Å. Die positive Ladung wird im letztgenannten Molekülteil stabilisiert, während die Spinpopulation in der Dimesitylmethyl-Einheit überwiegt. Dieser Befund steht in Einklang mit der wesentlich höheren Persistenz von **E4**⁺ gegenüber **E1**⁺–**E3**⁺, da der Anisylsubstituent die positive Ladung am effektivsten stabilisieren kann (Schema 2).



Schema 2.

Dieser Strukturvorschlag wird zusätzlich durch den Vergleich mit Radikal **R4** gestützt, welches durch Einelektronenoxidation des Enolats zugänglich wurde^[18]. Die der Dimesitylmethyl-Einheit zugeordneten a_H -Werte von **R4** (Tabelle 2) sind eindeutig kleiner als diejenigen von **E4**⁺ und weisen dadurch auf eine stärkere Spindelokalisation im α -Carbonylradikal **R4** hin^[19]. Die klare Unterscheidbarkeit der Radikale **E4**⁺ und **R4** geht ferner aus den simultan zu den ESR-Spektren aufgenommenen Absorptionsspektren^[20] hervor (Tabelle 2). In dieser Hinsicht entspricht die Spindichteverteilung der in Enolether^[21] und Silylketenacetal-Radikalkationen^[22].

Über die vorliegenden Daten kann zum ersten Mal definitiv auf die Existenz von Enol-Radikalkationen in Lösung geschlossen werden. Die hohe Acidität und der primäre kinetische Isotopeneffekt belegen zudem, daß diese Spezies bevorzugt unter Deprotonierung abreagieren. Im Hinblick auf den weithin akzeptierten Wirkmechanismus der Ribonucleotid-Reduktase^[3] wird daher von Interesse sein, ob auch in wässrigem Me-

dium die Deprotonierung der Hauptreaktionsweg für Enol-Radikalkationen ist.

Eingegangen am 10. Mai 1994 [Z 6917]

- [1] a) M. M. Green, G. J. Mayotte, L. Meites, D. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1464; b) J. Y. Becker, L. R. Byrd, L. L. Miller, Y. H. So, *ibid.* **1975**, 97, 853; c) J. Y. Becker, L. L. Miller, T. M. Siegel, *ibid.* **1975**, 97, 849; d) B. Danieli, G. Palmisano, *Chem. Ind. (London)* **1976**, 565.
- [2] Enol Cation Radicals in Solution, 6. For part 5 see: M. Röck, M. Schmittel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1739.
- [3] J. A. Stubbe, *Annu. Rev. Biochem.* **1989**, 58, 257.
- [4] G. Zubay, *Biochemistry*, Macmillan, New York, **1988**, S. 381.
- [5] a) M. Schmittel, A. Abufarag, O. Luche, M. Levis, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1144; b) M. Schmittel, *Top. Curr. Chem.* **1994**, 169, 183.
- [6] a) M. Schmittel, U. Baumann, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 541; b) M. Schmittel, M. Röck, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1611; c) M. Röck, M. Schmittel, *J. Prakt. Chem.* **1994**, 336, 325.
- [7] a) J. Gebicki, A. Marcinek, J. Michalak, J. Rogowski, T. Bally, W. Tang, *J. Mol. Struct.* **1992**, 275, 249; b) A. Marcinek, J. Michalak, J. Rogowski, W. Tang, T. Bally, J. Gebicki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1353.
- [8] G. Bouchoux, *Mass Spectrom. Rev.* **1988**, 7, 1, 203.
- [9] A. M. de P. Nicolas, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 2165.
- [10] H. Hart, Z. Rappoport, S. E. Biali in *The Chemistry of Enols* (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, New York, **1990**, S. 481.
- [11] Cyclovoltammetrie: Funktionsgenerator HP 3314A, Speicheroszilloskop HP 54510A, Potentiostat nach C. Amatore; siehe C. Amatore, C. Lefrou, F. Pflüger, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, 270, 43–59, Goldmikroelektroden mit Durchmessern von 5, 10 und 25 μm , Elektrolyt: 0.1 M Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat, Enol: 7 mM.
- [12] Bei Zugabe von mehr als 7.5 Äquivalenten deuterierter Trifluoressigsäure steigt der Reduktionsstrom nicht weiter an, was darauf hindeutet, daß E4 vollständig in [D]₄E4 umgewandelt wurde. ¹H-NMR-Untersuchungen belegen unabhängig den leichten H/D-Austausch des Hydroxyprotons von E4 in Gegenwart von CF₃COOD.
- [13] Für die Simulation mit dem Programm von D. Gosser wurde ein E_{ad}C_{irr}-Mechanismus mit $k_{\text{rel}} = 0.1 \text{ cm s}^{-1}$ angenommen; D. K. Gosser, *Cyclic Voltammetry*, VCH, New York, **1993**. Aus den simulierten Kurven wurde über das Spitzenstromverhältnis (bestimmt nach der Methode von Bellamy: A. J. Bellamy, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, 151, 263) eine Arbeitskurve ($i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$ gegen kt) erstellt, wobei dann die Auftragung von kt gegen die Zeit t (r: Vorschubzeit von E_{1/2} bis E₂) die Geschwindigkeitskonstanten k_{H} bzw. k_{D} lieferte (R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 706).
- [14] Die Bestimmung der a_{H} -Multiplizitäten durch den Vergleich der Spektrenhöhen von simulierten und experimentellen ESR-Spektren liefert keine eindeutige Aussage, zumal aufgrund der zu erwartenden hohen Multiplizitäten (z.B. zwei oder vier fast äquivalente *ortho*-Methylgruppen in den Mesitylsubstituenten) die Flanken des ESR-Signals sehr flach auslaufen. Eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und simulierten Spektrum ist zu erreichen, wenn folgende Multiplizitäten eingesetzt werden (E4⁺, a_{H} [mT]): 0.307 (3H), 0.226 (6H), 0.151 (3H), 0.108 (6H), 0.080 (2H), 0.052 (1H). Dies weist auf eine ungleichmäßige Verteilung der Spinpopulation in den zwei Mesitylgruppen sowie auf eine sehr geringe Spinpopulation in der OH- und der Anisylgruppe hin. Dieser Befund steht in Einklang mit der INDO-berechneten Spinverteilung, basierend auf AM1-optimierter Geometrie (vgl. Lit. [17]).
- [15] A. Berndt, *Carbon Radicals with Conjugated π -Systems in Landolt-Börnstein, Magnetische Eigenschaften freier Radikale*, Springer, Berlin, **1977**, Kap. 4.
- [16] Die Detektion des ²H-ENDOR-Signals ist wegen der kleinen a_{H} -Werte von ca. 0.007 mT nicht möglich.
- [17] Nach UHF-AM1-Rechnungen (M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902–3909) ist das Energieminimum von E4⁺ sehr flach, was aufgrund der freien Drehbarkeit der MeO- und HO-Gruppen sowie den vielen Rotameren der Mesitylgruppen nicht überrascht. Unabhängig von diesen Konformationen findet man immer die im Text beschriebene Abweichung des Ethen-Fragments von der Planarität sowie die deutlich verlängerte C(1)=C(2)-Bindung. Die auf diesen Geometrien basierenden INDO-Rechnungen bestätigen einen hohen Anteil der Spindichte im Dimesitylmethylteil: die a_{H} -Werte der *o*-Methylgruppen in einem Mesitylteil werden z.B. im Durchschnitt mit 0.32 mT vorausgesagt, im anderen mit 0.15 mT. Für die *p*-Mesitylgruppen ergeben sich die a_{H} -Werte zu 0.32 bzw. 0.17 mT. Die a_{H} -Werte im Anisyl-Rest und in der OH-Gruppe liegen nach INDO < 0.12 mT, wobei die a_{H} -Werte des OH-Protons je nach Konformation der frei drehbaren Hydroxygruppe zwischen ca. 0.04 und 0.12 mT liegt. In Anbetracht der Größe und der geringen Symmetrie von E4⁺ ist die Übereinstimmung der theoretischen und der experimentellen Werte sehr befriedigend.
- [18] M. Schmittel, M. Röck, G. Gescheidt, unveröffentlicht.
- [19] Die Spindelokalisation von ähnlichen α -Carbonylradikalen wird berichtet in:

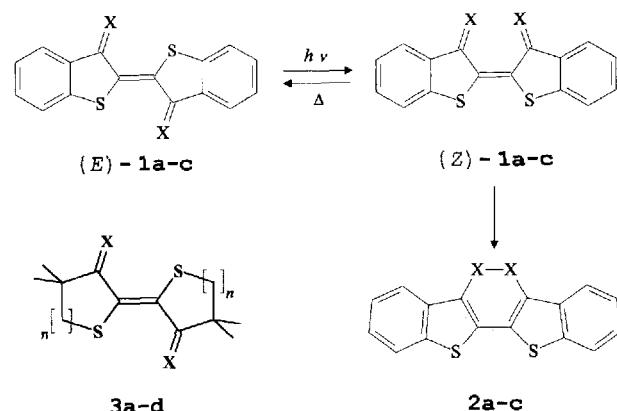
- B. Kubiak, M. Lehnig, W. P. Neumann, U. Pentling, A. K. Zarkadis, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1443; weitere Beispiele: siehe Lit. [15].
- [20] G. Gescheidt, *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, 65, 2145.
- [21] a) L. Lopez, L. Troisi, *Tetrahedron* **1992**, 48, 7321; b) M. C. R. Symons, B. W. Wren, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 511; c) G. Behrens, E. Bothe, G. Koltzenburg, D. Schulte-Frohlinde, *ibid.* **1980**, 883; d) G. Behrens, E. Bothe, J. Eibenberger, G. Koltzenburg, D. Schulte-Frohlinde, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 604.
- [22] S. Fukuzumi, M. Fujita, J. Otera, Y. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 114, 10271.

3,3'-Bis(dicyanmethylen)-4,4',4'-tetramethyl-2,2'-bithiolanylidene, eine Verbindung mit dem Grundchromophor von Thioindigo: *E/Z*- und Valenzisomerie, Thermo- und Photochromie**

Andreas Pawlik, Walter Grahn*, Axel Reisner, Peter G. Jones und Ludger Ernst

Professor Christian Reichardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Die gegenseitige Umwandlung der (*E/Z*)-Isomere von Thioindigo **1a** (X = Sauerstoff, Schema 1) ist in Lösung und auch in adsorbiertem Zustand eingehend untersucht worden^[1,2]. Dabei haben die Anwendungsmöglichkeiten der Photochromie von **1a** – insbesondere in der optischen Datenspeicherung und Sonnenenergiekonversion – stimulierend gewirkt^[2]. Eine viel ausgeprägtere Photochromie als die (*E/Z*)-Isomere **1** sollte das Valenzisomerenpaar (*Z*)-**1/2** zeigen. *cis*-Thioindigo (*Z*)-**1a** kann aber nicht in das zugehörige heteroanaloge Cyclohexadien **2a** über-



Schema 1. Thioindigo-Farbstoffe **1** [**1a**: X = O; **1b** [**3**]: X = S; **1c** [**4**]: X = C(CN)₂], ihre Valenzisomere **2** [**2a**: X = O; **2b** [**3**]: X = S; **2c** [**4**]: X = C(CN)₂] und korrespondierenden Thioindigo-Grundchromophor-Systeme **3** [**3a** [**6**]: X = O, $n = 1$; **3b**: X = S, $n = 1$; **3c** [**8**]: X = C(CN)₂, $n = 1$; **3d** [**9**]: X = O, $n = 2$].

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Grahn, Dipl.-Chem. A. Pawlik, Dipl.-Chem. A. Reisner
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/391-5388
Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität Braunschweig
Prof. Dr. L. Ernst
NMR-Laboratorium der Chemischen Institute
Technische Universität Braunschweig

[**] Wir danken Herrn Prof. W. Lüttke, Universität Göttingen, für wichtige Diskussionen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A. P. dankt dem Land Niedersachsen für ein Graduiertenstipendium.