

$a = 1734.4(8)$, $b = 930.8(3)$, $c = 1327.8(6)$ pm, $\beta = 96.49(4)^\circ$, $V = 2130(2) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.149$ g cm⁻³; 4880 unabhängige Reflexe, 2419 beobachtete Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, $F_o/\text{Parameter-Verhältnis} = 9.52$; $R = 0.069$, $R_w = 0.053$. – **8**: C₂₈H₃₂, $M_r = 368.56$, monoklin, Raumgruppe C₂/c, $a = 1700.3(9)$, $b = 932.8(6)$, $c = 2728(1)$ pm, $\beta = 95.06(2)^\circ$, $V = 4311(6) \times 10^6$ pm³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.136$ g cm⁻³; 4966 unabhängige Reflexe, 2040 beobachtete Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, $F_o/\text{Parameter-Verhältnis} = 7.76$; $R = 0.126$, $R_w = 0.081$. – **13**: C₃₂H₃₂N₄, $M_r = 496.65$, orthorhombisch, Raumgruppe Pca₂, $a = 1562.5(3)$, $b = 1345.7(1)$, $c = 1302.9(2)$ pm, $V = 2739.6(6) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.204$ g cm⁻³; 3568 unabhängige Reflexe, 3198 beobachtete Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, $F_o/\text{Parameter-Verhältnis} = 9.35$; $R = 0.048$, $R_w = 0.047$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-401984 (**8**), -401985 (**7**) und -404222 (**13**) angefordert werden.

- [10] W. R. Moore, R. D. Bach, T. M. Ozretich, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5918–5919.
 [11] E. Weber, W. Seichter, I. Goldberg, G. Will, H.-J. Dasting, *J. Incl. Phenom.* **1991**, *10*, 267–282.
 [12] G. Wittig, H.-L. Dorsch, J. Meske-Schüller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *711*, 55–64; G. Wittig, J. Meske-Schüller, *ibid.* **1968**, *711*, 76–81; G. Wittig, P. Fritze, *ibid.* **1968**, *711*, 82–87.
 [13] H. H. Freedman, G. A. Doorakian, V. R. Sandel, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3019–3020; J. I. Brauman, W. C. Archie, Jr., *Tetrahedron* **1971**, *27*, 1275–1280.

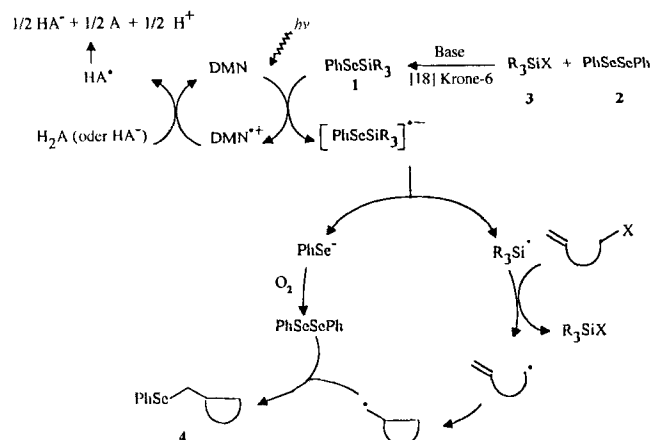
Eine neue Strategie für Radikalketten-Gruppenübertragungsreaktionen: reduktive Aktivierung von PhSeSiR₃ durch photoinduzierten Elektronentransfer (PET)**

Ganesh Pandey* und K. S. Sessa Poleshwar Rao

Professor U. R. Ghatak zum 65. Geburtstag gewidmet

Trotz der Nachteile^[1] von Zinnhydriden basieren die meisten der in letzter Zeit publizierten Anwendungen von Radikalreaktionen in der organischen Synthese^[2] auf diesen Reagentien. Zwar haben alternative Methoden, die Silylradikale beinhalten^[3], infolge der gegenüber Zinnradikalen besseren Halophilie^[4] die mit dem Einsatz von Zinnreagentien verbundenen Einschränkungen teilweise überwunden, doch stehen die hohen Kosten des Edukts Tris(trimethylsilyl)silan (TMSS) und der Verlust der Funktionalität während des letzten Kettenfortpflanzungsschrittes einer weiten Verbreitung dieser Methoden entgegen. Um alle Nachteile dieser beiden Reagentien zu vermeiden und dem Bedarf nach einem besseren Reagens für Radikalkettenreaktionen in der organischen Synthese Rechnung zu tragen, stellen wir nun PhSeSiR₃^[5, 6] **1** (R₃ = Ph₂tBu) vor, das unter PET-reduktiven Reaktionsbedingungen (PET = photosensitized electron transfer) Radikalketten-Gruppenübertragungsreaktionen einleitet (Schema 1).

Die Vorstellung, **1** könne die gezeigte Radikalkettenreaktionssequenz starten, erwuchs aus der zu erwartenden Dissoziation des Radikalanions **1**^{•-} in ein den Start der Kettenreaktion ermöglichendes Silylradikal und PhSeSePh **2**. Letzteres wird durch oxidative Dimerisierung aus dem entsprechenden Anion PhSe⁻ gebildet und ist am Radikalkettenabbruch beteiligt^[7].



Schema 1. Mechanismus der PET-gesteuerten Reduktion von **1** und der Radikalkettenreaktionssequenzen. DMN = 1,5-Dimethoxynaphthalin; H₂A = Ascorbinsäure; HA⁻ = Ascorbat; A = Dehydroascorbinsäure; PhSeSiR₃ = PhSeSiPh₂tBu.

1^{•-} sollte sich durch Einelektronen-PET-Reduktion unter Verwendung von 1,5-Dimethoxynaphthalin (DMN) als Licht-absorbierender Elektronendonator (> 300 nm) und Ascorbinsäure (H₂A) als Coreduktionsmittel erzeugen lassen^[8]. Thermodynamisch ist der Elektronentransfer (ET) zwischen DMN* und **1** möglich: Der ΔG_{et} -Wert, abgeschätzt nach der Weller-Gleichung^[9, 10], ist negativ (-210 kJ mol⁻¹)^[13]. Weiter sprach für einen ET zwischen DMN* und **1** die Auswertung der Geschwindigkeitskonstante der diffusionskontrollierten (1.09×10^{10} m⁻¹s⁻¹) Fluoreszenzlöschung ($\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 344$ nm) von DMN bei wechselnden Konzentrationen von **1**. Eine Grundzustandsassoziation zwischen **1** und DMN konnte ausgeschlossen werden, da sich die spektroskopischen Absorptionseigenschaften nicht änderten. Die Exciplexemission trat weder in polaren noch in unpolaren Lösungen auf, und deshalb könnte die Charge-Transfer(CT)-stabilisierte Zwischenstufe zwischen ¹DMN* und **1** dazu herangezogen werden, die photophysikalischen Beobachtungen zu erklären. Ähnlich wurde die Durchführbarkeit des ET zwischen DMN*⁺ und H₂A durch Abschätzen der Änderung der Freien Enthalpie eingestuft; der Wert war ebenfalls negativ ($\Delta G_{\text{et}} = -18$ kJ mol⁻¹)^[12, 13]. Die Umwandlung des Ascorbat-Ions (HA⁻) in Dehydroascorbinsäure (A) und ein Proton (Schema 1) ist bekannt^[14].

Die präparative Photolyse (> 300 nm, das gesamte Licht wurde nur durch DMN absorbiert) einer Mischung aus DMN (0.1 mmol), **1** (0.3 mmol) und H₂A (0.3 mmol) in CH₃CN führte ohne Entfernen des gelösten Sauerstoffes zum raschen Verschwinden ($\Phi_{\text{disapp}} = 0.0423$)^[15] von **1** unter Bildung von **2** und dem Disilan (R₃Si)₂. Nach der Reaktion lag das gesamte DMN unverändert vor. Die Bildung der Produkte könnte durch eine heterolytische Spaltung des Primärproduktes **1**^{•-} und nachfolgende Dimerisierung des gebildeten Phenylselenylanions sowie der Silylradikale jeweils erklärt werden. Die Beziehung zwischen den beobachteten photophysikalischen Prozessen und der photochemischen Spaltung von **1** konnte durch eine doppelt reziproke Auftragung (Φ^{-1} vs. $[Q]^{-1}$) zwischen Φ_{disapp} und der DMN-Konzentration quantifiziert werden. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen ergab sich eine lineare Beziehung mit einem identischen $K_{\text{q}\tau}$ -Wert (0.993×10^{10} m⁻¹s⁻¹, Achsenabschnitt/Steigung), wie Messungen der Fluoreszenzlöschung (1.023×10^{10} m⁻¹s⁻¹) ergaben. Die Grenzquantenausbeute ($\Phi_{\text{lim}} = 1/\text{Achsenabschnitt}$) wurde auf 0.034 geschätzt.

Die effiziente Generierung von R₃Si[•] und **2** durch die Spaltung von **1**^{•-} sollte die Möglichkeit eröffnen, diese Verbindung

[*] Dr. G. Pandey, K. S. P. Rao
 Division of Organic Chemistry (Synthesis)
 National Chemical Laboratory
 Pune 411 009 (Indien)
 Telefax: Int. + 0212/330233

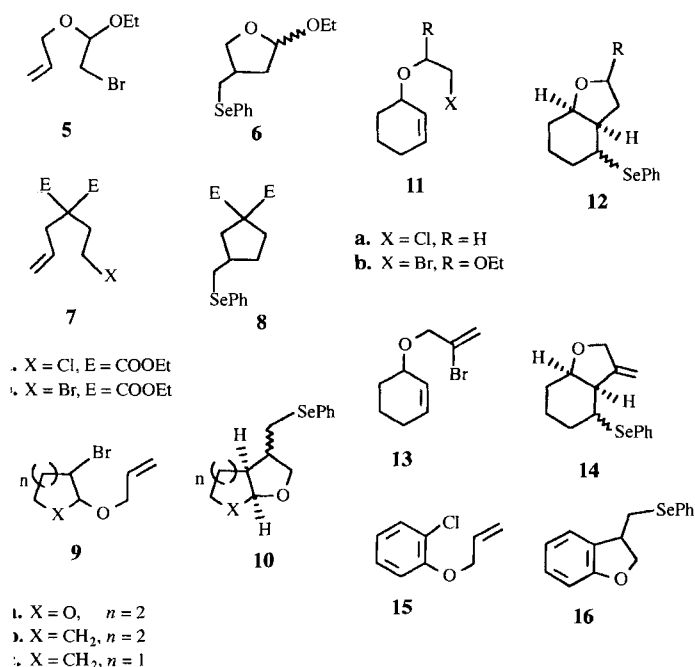
[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Atomic Energy (DAE, Dr.-K.-S.-Krishnan-Stipendium für K. S. S. P. R.) und teilweise vom Department of Science and Technology (DST), Neu Delhi, gefördert. Wir danken Dr. K. Vijay Mohan und M. P. Vinod für die Messung der Reduktionspotentiale von **1** und H₂A.

für den Start von Radikalketten-Gruppenübertragungsreaktionen einzusetzen. Diese Erwartung wurde in der Praxis durch glatten Ringschluß von **5** zu **6** (81 % Ausbeute) bei 7 h Belichten von **5** unter Verwendung von DMN, H₂A und **1** bestätigt. Weitere Umsetzungen zeigen die Effizienz und Allgemeingültigkeit dieser Methode (Tabelle 1, Schema 2). Die Regio- und Stereo-

Tabelle 1. Radikalketten-Gruppenübertragungsreaktionen mit PhSeSiR₃ **1**.

Edukt [a]	Produkt (E) [b, c]	cis/trans-Verh. [d]	Ausbeute [%] [e]	exo/endo-Verh. [d]
5	6	16/84	81	–
7a	8a	–	68	95/5
7b	8b	–	77	94/6
9a	10a	73/27	87	94/6
9b	10b	81/19	82	95/5
9c	10c	82/18	77	–
11a	12a	77/23	72	97/3
11b	12b	88/12	84	–
13	14	–	63	–
15	16	–	55	–

[a] Belichtung des Edukts bis zu einem Umsatz von 70%. [b] Durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie bestimmt. [c] Die Belichtungszeit variierte zwischen 7 und 12 h. [d] Die Mengenverhältnisse wurden ¹H-NMR-spektrometrisch und mit HPLC-Analyse bestimmt. [e] Isolierte, jedoch nicht optimierte Ausbeuten, Berechnung anhand des Eduktumsatzes.



Schema 2. Formeln der in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen.

chemie der Cyclisierungsprodukte (Tabelle 1) folgt jeweils den Beckwith-Regeln^[16]. Radikalkettenreaktionen ließen sich sowohl mit C-Cl- (**7a**, **11a**, **15**) als auch mit C-Br-Verbindungen starten, wenngleich die Reaktionsgeschwindigkeiten mit C-Br-Verbindungen geringfügig höher waren. Eine Photolyse unter den Bedingungen, unter denen **1** Licht (254 nm) absorbierte, startete keine Radikalkettenreaktionen; es entstand eine sehr komplexe, nicht zu charakterisierende Reaktionsmischung.

Die hier vorgestellte, konzeptionell neue Strategie für Radikalketten-Gruppenübertragungsreaktionen ist nicht mit den Einschränkungen früherer Methoden behaftet. Weitere Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode bei intermolekularen Reaktionen werden untersucht und die Ergebnisse in einer ausführlichen Originalmitteilung präsentiert werden.

Experimentelles

Eine Lösung aus **5** (0.261 g, 1.25 mmol), **1** (0.55 g, 1.4 mmol), DMN (0.094 g, 0.5 mmol) und H₂A (0.246 g, 1.4 mmol) in CH₃CN (250 mL) wurde, ohne den gelösten Sauerstoff aus der Lösung zu entfernen, mit einer Pyrex-ummantelten 450-W-Hanovia-Quecksilberdampf-Mitteldrucktauchlampe bei Raumtemperatur belichtet. Der Umsatz wurde durch HPLC-Analyse kontrolliert. Nach einer Belichtungszeit von 7 h, als 70% **5** verbraucht waren, wurde die Photolyse beendet und das Lösungsmittel unter verringertem Druck entfernt. Das Rohphotolysat wurde über Kieselgel chromatographiert und **6** in 81% Ausbeute (0.201 g) als blaßgelbe Flüssigkeit erhalten. DMN konnte zu 99% zurückgewonnen werden. Das Produkt **6** wurde durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch charakterisiert.

Eingegangen am 25. April,
veränderte Fassung am 28. August 1995 [Z 7930]

Stichworte: Elektronentransfer · Naphthalin-Derivate · Photochemie · Radikale · Selenverbindungen

- [1] S. Z. Zard, J. Boivin, J. Camara, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7909–7910, zit. Lit.
- [2] A. L. J. Beckwith, S. W. Westwood, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 5269–5282; D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 417–439, *ibid.* **1988**, 489–513; B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon, Oxford, **1986**; M. Ramaiah, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3541.
- [3] C. Chatgililoglu, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 188–194; C. Chatgililoglu, K. U. Ingold, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5123–5127.
- [4] C. Chatgililoglu, D. Griller, M. Lesage, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3641–3642; C. Chatgililoglu, J. Dickhaut, B. Giese, *ibid.* **1991**, *56*, 6399–6403.
- [5] Verbindung **1** wurde in einem modifizierten Verfahren [M. R. Detty, M. D. Seidler, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1283–1292] unter Verwendung von [18]Krone-6 in 82% Ausbeute synthetisiert.
- [6] Mehrere Verbindungen vom Typ PhSeSiR₃ (R₃ = Me₃, Et₃, Me₂Ph, Me₂tBu, Ph₂tBu) wurden zu diesem Zweck überprüft, jedoch war die Verbindung **1** wegen ihrer Hydrolysebeständigkeit am besten für die Radikalketten-Gruppenübertragungsreaktion geeignet [4].
- [7] M. Newcomb, D. J. Marquardt, M. U. Kumar, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2345–2352; J. H. Byers, T. G. Gleason, K. S. Knight, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 354–356.
- [8] T. Hamada, A. Nishida, O. Yonemitsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 140–145; T. Hamada, A. Nishida, O. Yonemitsu, *ibid.* **1980**, *102*, 3978–3980.
- [9] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259.
- [10] Das Oxidationspotential ($E_{1/2}^{[ox]}$) = 1.28 eV/SCE und der Anregungsenergiewert ($E_{0,0}$ = 367.37 kJ) für DMN wurden Lit. [8] entnommen, während $E_{1/2}^{[red]}$ von **1** cyclovoltammetrisch bestimmt wurde [11].
- [11] $E_{1/2}^{[red]}$ von **1** und $E_{1/2}^{[ox]}$ von H₂A wurden cyclovoltammetrisch unter Benutzung eines mit einer PAR-175-Universalprogrammireinheit gekoppelten PAR-173-Potentiostaten bestimmt und die Daten auf einem RE0091-x-y-Schreiber aufgezeichnet; Pt-UME (Ultramikroelektrode) als Arbeitselektrode, Pt-Folie als Gegenelektrode; Tetrabutylammoniumhexafluoroborat (TBABF₄) als Leitsalz in wasserfreiem CH₃CN. Die CH₃CN-Lösung wurde durch 10 min Durchleiten von Argon vor der Messung entgast. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 500 mVsec⁻¹, und die Werte beziehen sich auf SCE.
- [12] Die Freie Enthalpie wurde mit der Gleichung $\Delta G_{et} = E_{1/2}^{[ox]} - E_{1/2}^{[red]}$ bestimmt. Als $E_{1/2}^{[ox]}$ von H₂A wurde der cyclovoltammetrisch [10] geschätzte Wert 1.084 eV/SCE und als $E_{1/2}^{[red]}$ von DMN^{•+} der Wert 1.28 eV/SCE [8] eingesetzt.
- [13] Da die Reduktionspotentiale quasireversibel sind, können die erhaltenen ΔG_{et} -Werte nur Näherungen sein; diese stimmen jedoch im allgemeinen gut mit den experimentellen Daten überein.
- [14] G. M. Brown, B. S. Brunschwig, C. Creutz, J. F. Endicott, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1298–1300; B. H. J. Bielski, D. A. Comstock, R. A. Bowen, *ibid.* **1971**, *93*, 5624–5629.
- [15] Die Quantenausbeuten wurden mit einem Gerät von Applied Photophysics bestimmt; die Lichtintensitäten wurden mit einem Uranyloxalat-Aktinometer abgeschätzt. Der Schwund an **1** wurde durch HPLC (Perkin Elmer 135C, Diodenarraydetektor, C₈-Umkehrphase) bestimmt.
- [16] A. L. J. Beckwith, C. J. Easton, A. K. Serelis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 482–483; A. L. J. Beckwith, T. Lawrence, A. K. Serelis, *ibid.* **1980**, 484–485.