

- [9] Z. G. Xu, G. Horowitz, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 335, 123.
- [10] J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreaux, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6555.
- [11] J. Guay, P. Kasai, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, L. H. Dao, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1097.
- [12] M. G. Hill, K. R. Mann, L. L. Miller, J. F. Penneau, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2728.
- [13] M. G. Hill, J. F. Penneau, B. Zinger, K. R. Mann, L. L. Miller, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1106.
- [14] P. Bäuerle, U. Segelbacher, A. Maier, M. Mehring, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10217.
- [15] P. Bäuerle, U. Segelbacher, K.-U. Gaudl, D. Huttenlocher, M. Mehring, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 76.
- [16] U. Segelbacher, N. S. Sariciftci, A. Grupp, P. Bäuerle, M. Mehring, *Synth. Met.* **1993**, 55–57, 4728.
- [17] P. Hapiot, P. Audebert, K. Monnier, J.-M. Pernaut, P. Garcia, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1549.
- [18] P. Audebert, P. Hapiot, J.-M. Pernaut, P. Garcia, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 361, 283.
- [19] J. A. E. H. Haare, L. Groenendaal, E. E. Havinga, R. A. J. Janssen, E. E. Meijer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 638.
- [20] T. Moll, J. Heinze, Macromolecular Symposium, Freiburg, **1995**.
- [21] C. Amatore, J. Pinson, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 137, 143.
- [22] Die Arbeitskurven wurden für eine umkehrbare Dimerisierungsreaktion aus Simulationsrechnungen erstellt. Die meßtechnisch notwendige Verwendung von Elektroden mit unterschiedlichen Radien führte zu Problemen bei der Auswertung, da der Einfluß der Elektrodengröße auf das resultierende Diffusionsfeld (z.B. hemisphärischer Massentransport) und somit auf die Form und Größe des voltammetrischen Signals nicht korrekt berücksichtigt werden konnte. Die Geschwindigkeitskonstanten wie auch die Aktivierungsparameter weisen deshalb eine Fehlerbreite von mindestens $\pm 20\%$ auf.
- [23] a) M. Störzbach, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 342, 1; b) M. Rudolph, *ibid.* **1991**, 314, 13; c) M. Rudolph, *ibid.* **1992**, 338, 85.
- [24] a) T. Inoue, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 985; b) S. Asavapiriyant, G. K. Chandler, G. A. Gunawardena, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 177, 229.
- [25] J. Jähme, C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4011.
- [26] A. I. Burshtein, I. V. Khudyakov, B. I. Yakobson, *Prog. React. Kinet.* **1984**, 13, 221.
- [27] a) V. D. Parker, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6371; b) O. Hammerich, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. B* **1983**, 37, 851; c) M. Svaan, V. D. Parker, *ibid.* **1985**, 39, 445; d) V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. A* **1983**, 37, 423.
- [28] P. Debye, *Trans. Electrochem. Soc.* **1942**, 82, 265.
- [29] K. Uemura, S. Nakayama, Y. Seo, K. Suzuki, Y. Ooshika, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, 39, 1348.
- [30] W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Tetrahedron* **1986**, 42, 1665.
- [31] D. D. Graf, J. P. Campbell, L. L. Miller, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5480.
- [32] Y. Yu, E. Gunic, B. Zinger, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1013.
- [33] In supertrockenem Dichlormethan oder Acetonitril beobachtet man zwei scheinbar reversible Redoxprozesse unter Bildung eines Dikations. Mit Variation der Temperatur, Konzentration und Vorschubgeschwindigkeit wurden analoge voltammetrische Befunde erhalten.
- [34] a) G. Burgbacher, H. J. Schäfer, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7590; b) J. Heinze, H. J. Schäfer, P. Hauser, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [35] a) F. Effenberger, K.-E. Mack, R. Niess, F. Reisinger, A. Steinbach, W.-D. Stohrer, J. J. Stezowski, I. Rommel, A. Maier, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4379; b) F. Effenberger, W.-D. Stohrer, K.-E. Mack, F. Reisinger, W. Seufert, H. E. A. Kramer, R. Föll, E. Vogelmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4850.
- [36] a) V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. B* **1981**, 35, 595; R. M. Crooks, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 240, 253.
- [37] Y. Yu, E. Gunic, L. L. Miller, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 255.
- [38] P. Tschuncky, J. Heinze, G. Kossmehl, G. Engelmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [39] A. Smie, J. Heinze, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [40] P. Hübner, J. Heinze, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [41] J. Heinze, A. Smie, *Proc. Electrochem. Soc.* **1994**, 94–24, 1117.
- [42] A. Smie, J. Heinze, *Phys. Chem. Fullerenes Deriv. Proc. Int. Wintersch. Electron. Prop. Novel Mater.* (Hrsg.: H. Kuzmany), World Scientific, Singapore, **1995**, S. 254.
- [43] Q. Zhu, D. E. Cox, J. E. Fischer, *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 3966.
- [44] K. F. Thier, M. Mehring, F. Rachdi, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, im Druck.

Asymmetrische Epoxidierung von Chalkonen mit chiraler modifizierten Lithium- und Magnesium-*tert*-butylperoxiden**

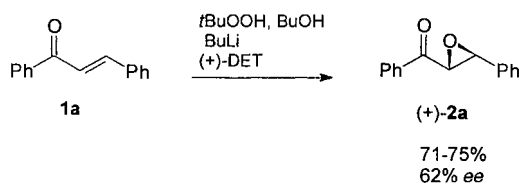
Catherine L. Elston, Richard F. W. Jackson,*
Simon J. F. MacDonald und P. J. Murray

Die asymmetrische Epoxidierung spielt eine zentrale Rolle in den jüngsten Entwicklungen zur stereoselektiven Synthese chiraler Moleküle. Die Entdeckung katalytischer Methoden zur asymmetrischen Epoxidierung von Allylalkoholen^[1] und von Alkenen mit isolierter Doppelbindung^[2] stand am Anfang der Darstellung einer Vielzahl wertvoller enantiomerenangereicherter Intermediate. Die asymmetrische Epoxidierung elektronenarmer Alkene, insbesondere von Chalkonderivaten, wurde ebenfalls untersucht. Die Anwendung von basischem Wasserstoffperoxid in einem Dreiphasensystem, wobei Polypeptide als stereoselektive Katalysatoren^[3] dienten, war die bisher effizienteste Methode. Vor kurzem konnte diese auf weitere Substrate ausgedehnt werden.^[4] Daneben sind Methoden zur asymmetrischen Epoxidierung von ungesättigten Ketonen bekannt,^[5] die aber nicht dieselbe Anwendungsbreite zu haben scheinen wie die auf Polypeptiden basierende Methode. Enders et al.^[6] berichteten erst kürzlich über die effiziente asymmetrische Epoxidierung von elektronenarmen Alkenen mit chiraler modifizierten Zinkalkylperoxiden. Damit wurde erstmals ein chiraler modifiziertes Metallalkylperoxid beschrieben, in welchem das Alkylperoxidfragment als nucleophiles und nicht als elektrophiles Oxidationsmittel wirkt (wie in der Sharpless-Epoxidierung).^[7] Diese Veröffentlichung veranlaßte uns, unsere eigenen Ergebnisse zur asymmetrischen Epoxidierung von Chalkonderivaten unter Verwendung anderer chiraler modifizierter Metallalkylperoxide vorzustellen.

Da die Epoxidierung von elektronenarmen Alkenen mit Lithium-*tert*-butylperoxid (das leicht durch Zugabe einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zu einer Lösung von *tert*-Butylhydroperoxid in Toluol hergestellt werden kann) stereospezifisch ist,^[8] waren wir zunächst an der Entwicklung eines in stöchiometrischen Mengen zu verwendenden asymmetrischen Epoxidierungsmittels interessiert, das durch Zugabe chiraler Modifikatoren hergestellt werden kann. Wir verwendeten Chalkon **1a** als Substrat, das sich für solche Anwendungen^[3–5] bereits bewährt hat. In Abwesenheit chiraler Modifikatoren verlief die Epoxidierung von **1a** mit Lithium-*tert*-butylperoxid in Toluol schnell und in hoher Ausbeute (90%, 1 h). Nach Reihenversuchen mit einer Vielzahl von Liganden (Weinsäureester, (*S,S*)-1,2-Diphenylethandiol, (–)-Ephedrin, (–)-*N*-Methylephedrin und einfache chirale Alkohole) war klar, daß sich in guter Ausbeute und mit guter Enantioselektion das Epoxid (+)-**2a** herstellen ließ. Die besten Ergebnisse wurden unter Verwendung von (+)-Diethyltartrat (1.1 Äquiv.) als chiralem Modifikator in Toluol (Schema 1) erzielt. Dabei fiel das Chalkonepoxid (+)-**2a**

* Prof. Dr. R. F. W. Jackson, Dr. C. L. Elston
Department of Chemistry
Bedson Building, University of Newcastle
GB-Newcastle upon Tyne, NE1 7RU (Großbritannien)
Telefax: Int. +191/2226929
E-mail: r.f.w.jackson@ncl.ac.uk
Dr. S. J. F. MacDonald
Glaxo-Wellcome Research and Development, Stevenage
Dr. P. J. Murray
Glaxo-Wellcome Cambridge Chemistry Laboratory

** Diese Arbeit wurde von Glaxo-Wellcome im Rahmen des EPSRC/DTI LINK Asymmetric Synthesis Programm unterstützt. Wir danken C. S. Dexter für zusätzliche experimentelle Arbeiten, der FMC Corporation (Großbritannien) für eine Spende von Butyllithium und Prof. Dr. D. Enders, Aachen, für die Mitteilung noch unveröffentlichter Ergebnisse.



Schema 1. Stöchiometrische asymmetrische Epoxidierung von Chalkon mit Lithium-*tert*-butylperoxid in Gegenwart von (+)-Diethyltartrat ((+)-DET).

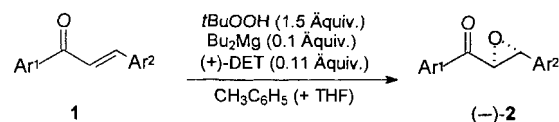
nach zweitägiger Reaktion in 71–75% Ausbeute und mit 62% *ee* an. Die unter Zugabe eines chiralen Liganden, insbesondere (+)-Diethyltartrat, durchgeführten Reaktionen zeigten in Abwesenheit eines zusätzlichen Äquivalents Lithiumbutoxid (oder eines anderen Lithiumalkoxids) allerdings keinen Umsatz. Letzteres Reagens konnte durch Zugabe von Butanol (1 Äquiv.) zur Toluollösung von *tert*-Butylhydroperoxid (1.5 Äquiv.) vor der Zugabe von *n*-Butyllithium (2.1 Äquiv.) leicht in die Reaktionsmischung eingeschleust werden. Die Zugabe eines koordinierenden Solvens wie THF verlangsamte die Reaktion erheblich. Trotz zahlreicher Versuche konnte weder ein besserer Ligand gefunden werden noch war es möglich, die Reaktion mit einer substöchiometrischen Menge Reagens durchzuführen.

Zur Entwicklung eines katalytischen Systems verwendeten wir anstelle von *n*-Butyllithium käufliches Dibutylmagnesium. In einem Vorversuch stellten wir sicher, daß die Epoxidierung von Chalkon mit *tert*-Butylhydroperoxid und katalytischen Mengen Dibutylmagnesium (0.2 Äquiv., Lösung in Heptan) in Toluol zur Bildung von racemischem Chalkonepoxid **2a** in hoher Ausbeute führte (90%). Zugabe von Dibutylmagnesium (1 Äquiv.) zu einer Lösung von *tert*-Butylhydroperoxid (1.5 Äquiv., 3.7 M in Toluol) in zusätzlichem Toluol (10 mL bei einem Ansatz von 2 mmol) führte zur Bildung eines Gels, das sich nach Zugabe von (+)-Diethyltartrat (1 Äquiv.) auflöste. Nach Zugabe von Chalkon zu dieser Lösung setzte eine langsame Epoxidierung ein, die nach zwei Tagen das Chalkonepoxid (–)-**2a** in zufriedenstellender Ausbeute (51%) und mit verbesserter Enantioselektion (78% *ee*) lieferte. Das Produkt hatte überraschenderweise die umgekehrte absolute Konfiguration wie das mit dem Lithiumalkylperoxid erhaltene, obwohl derselbe chirale Ligand verwendet worden war. Diese Beobachtung deutete an, daß zwischen den beiden Reaktionen deutliche Unterschiede bestehen.

Eine Verringerung der Menge an zugesetztem Dibutylmagnesium (relativ zur Menge an (+)-Diethyltartrat) führte zu einer Zunahme des Enantiomerenüberschusses im Produkt (bis auf 93% *ee* im Falle von 0.2 Äquiv. Bu_2Mg). Damit verbunden war aber auch eine drastische Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit und der Ausbeute. Da die Anwendung eines katalytischen Systems voraussetzt, daß die Konzentration an Katalysator-Substrat-Komplex kleiner ist als in der stöchiometrischen Reaktion, verzichteten wir einfach auf die Zugabe von zusätzlichem Toluol, und setzten Chalkon **1a** als Feststoff zu. Das verwendete Lösungsmittel wurde deshalb nur durch die beiden Reagentien Dibutylmagnesium und *tert*-Butylhydroperoxid eingebracht. Unter diesen Konzentrationsbedingungen können die Mengen an Dibutylmagnesium und (+)-Diethyltartrat bis auf jeweils 5 bzw. 6 Mol-% reduziert werden. Vorausgesetzt, daß (+)-Diethyltartrat in geringem Überschuß gegenüber Dibutylmagnesium vorliegt, erhält man zufriedenstellende Ausbeuten (40 bis 60%) und gute Enantiomerenüberschüsse (> 90% *ee*). Den besten Kompromiß zwischen Katalysatormenge und Ausbeute bot die Verwendung von 10 Mol-% Dibutylmagnesium und 11 Mol-% (+)-Diethyltartrat.

Nachdem wir so eine neue katalytische asymmetrische Epoxidierung von Chalkon entwickelt hatten, untersuchten wir die

Übertragbarkeit der Methode auf die verwandten ungesättigten Ketone **1**. Eine praktische Schwierigkeit ist die schlechte Löslichkeit vieler Substrate in den zur Epoxidierung verwendeten, kleinen Mengen Toluol und Heptan. Zwar hatten sich polare Solventien (insbesondere THF) bei der asymmetrischen Epoxidierung mit Lithium-*tert*-butylperoxid als nachteilig erwiesen, doch führte in diesen Fällen die Zugabe von kleinen Mengen THF zur vollständigen Auflösung der Substrate und beeinträchtigte die Enantioselektivität nicht (Schema 2, Tabelle 1).



Schema 2. Katalytische asymmetrische Epoxidierung von Chalkonderivaten mit Magnesium-*tert*-butylperoxid in Gegenwart von (+)-DET.

Tabelle 1. Asymmetrische Epoxidierung der Chalkonderivate **1** mit *tert*-Butylhydroperoxid unter Verwendung von Dibutylmagnesium (10 Mol-%) und Diethyltartrat (11 Mol-%) im 10-mmol-Maßstab.

| Ar ¹ | Ar ² | THF | Produkt | Ausb. [%] | <i>ee</i> [a] | [α] _D [b] | t [d] |
|-----------------|-----------------|------|--------------------|-----------|---------------|----------------------|-------|
| Ph | Ph | – | (–)- 2a | 61 | 94 | –229 | 1 |
| Ph | Ph | – | (+)- 2a [c] | 53 | 89 | +218 | 1 |
| Ph | <i>p</i> -ClPh | 2 mL | (–)- 2b | 54 | 81 | –195 | 1 |
| Ph | <i>p</i> -MePh | 2 mL | (–)- 2c | 36 | 84 | –210 | 3 |
| <i>p</i> -MePh | Ph | 2 mL | (–)- 2d | 36 | 87 | –198 | 1 |
| 2-Naphthyl | Ph | 2 mL | (–)- 2e | 46 | 92 | –125 | 1 |

[a] *ee*-Werte wurden mit HPLC an einer chiralen Phase (Daicel Ciracel OD-Säule) mit Heptan/Ethanol 95:5 (Flußgeschwindigkeit 1.0 mL min^{–1}) als Eluens bestimmt. [b] Spezifische Drehwerte wurden in CH₂Cl₂ (c = 1) gemessen. [c] Anstelle von (+)-Diethyltartrat wurde (–)-Diethyltartrat verwendet.

Die Ergebnisse, die für Chalkone als Substrate erzielt wurden, ähneln denen, die mit dem auf Polypeptiden basierenden Katalysatorsystem erzielt wurden, oder sind sogar besser. Momentan gehen wir von einem Magnesiumbis(alkoxid) als katalytisch aktiver Spezies aus, die (+)-Diethyltartrat als Ligand enthält. Der chirale Ligand scheint das Magnesiumkation so fest zu binden, daß eine katalytische asymmetrische Induktion möglich wird, obwohl die Reaktivität des Magnesiumperoxids durch die Anbindung des Liganden deutlich reduziert wird.

Da alle bei dieser Methode verwendeten Komponenten relativ preiswert sind, könnte sie sich als präparativ wertvoll erweisen. Weitere Untersuchungen, die zu einer allgemein anwendbaren Methode für die katalytische asymmetrische Epoxidierung von elektronenarmen Alkenen führen könnten, sind im Gange.

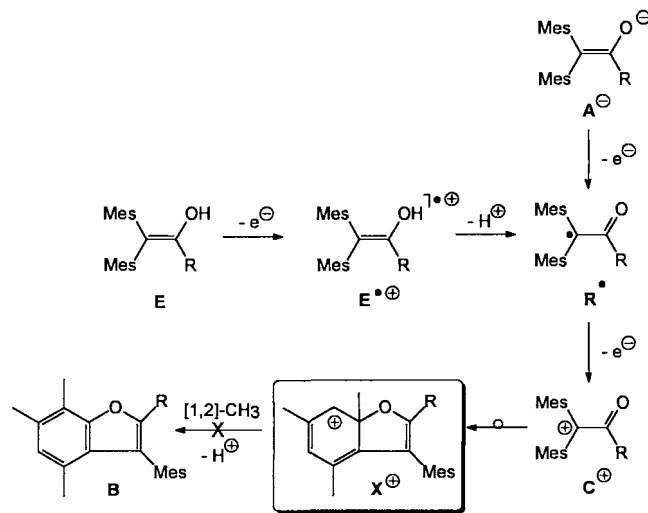
Experimentelles

Zu einer wasserfreien Lösung von *tert*-Butylhydroperoxid (3.7 M in Toluol [9], 4.05 mL, 15 mmol) in einem 50-mL-Kolben mit seitlichem Ansatz (Septum) wurde mit einer Spritze bei Raumtemperatur unter Stickstoff Dibutylmagnesium (1 M in Heptan, 1.0 mL, 1 mmol) [10] getropft. Nach der Butanenentwicklung bildete sich ein farbloses Gel, das eine Stunde gerührt wurde, bevor (+)-Diethyltartrat (0.19 mL, 1.1 mmol) auf einmal zugegeben wurde. Die Mischung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, worauf sich eine farblose Lösung bildete. Chalkon **1a** (2.08 g, 10 mmol) wurde als Feststoff auf einmal zugegeben (mit frisch destilliertem THF im Falle der weniger löslichen Substrate, wie in Tabelle 1 angegeben). Nach 24 h bei Raumtemperatur (DC-Kontrolle) wurde die Reaktion durch Zugabe von 10 mL gesättigter, wäßriger NH₄Cl-Lösung abgebrochen und 10proz. wäßrige Na₂SO₃-Lösung (15 mL) sowie Et₂O (10 mL) zugegeben. Die wäßrige Phase wurde mit Ether (3 × 10 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte mit gesättigter wäßriger NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Petrolether (40/60)/EtOAc 20:1) erhielt man das α,β-Epoxyketon (–)-**2a**. Das (+)-Diethyltartrat konnte ohne meßbare Änderung der Enantiomerenreinheit quantitativ wiedergewonnen werden, indem man den Anteil EtOAc am Eluens erhöhte.

Eingegangen am 6. August 1996 [Z 9427]

Stichworte: Asymmetrische Katalyse · Epoxidierung · Ketone · Lithium · Magnesium

- [1] R. A. Johnson, K. B. Sharpless in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**, S. 103.
 [2] a) E. N. Jacobsen in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**, S. 159; b) T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 189–214. Eine kürzlich erschienene Publikation stammt von A. Kumar, V. Bhakuni, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4751.
 [3] a) S. Julia, J. Masana, J. C. Vega, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 968; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 929; b) S. Itsuno, M. Sakakura, K. Ito, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6047; c) P. W. Baures, D. S. Eggleston, J. R. Flisak, K. Gombatz, I. Lantos, W. Mendelson, J. R. Remich, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6501, zit. Lit.
 [4] a) M. E. Lasterra-Sánchez, S. M. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 1467; b) M. E. Lasterra-Sánchez, U. Felfer, P. Mayon, S. M. Roberts, S. R. Thornton, C. J. Todd, *ibid.* **1996**, 343; c) W. Kroutil, P. Mayon, M. E. Lasterra-Sánchez, S. J. Maddrell, S. M. Roberts, S. R. Thornton, C. J. Todd, M. Tüter, *Chem. Commun.* **1996**, 845.
 [5] a) R. Helder, J. C. Hummelen, R. W. P. M. Laane, J. S. Wiering, H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1831; b) S. Colonna, A. Manfredi, R. Annunziata, N. Gaggero, L. Casella, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5862; c) S. Colonna, N. Gaggero, A. Manfredi, A. M. Spadoni, L. Casella, G. Carrea, P. Pasta, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5169; d) C. Baccin, A. Gusso, F. Pinna, G. Strukul, *Organometallics* **1995**, *14*, 1161.
 [6] D. Enders, J. Zhu, G. Raabe, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1827; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1725.
 [7] Strukturuntersuchungen an Metallalkylperoxiden: a) G. Boche, K. Möbus, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, M. Marsch, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 604; b) G. Boche, K. Möbus, K. Harms, M. Marsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2770, zit. Lit.
 [8] O. Meth-Cohn, C. Moore, H. C. Taljaard, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 2663.
 [9] J. G. Hill, B. E. Rossiter, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3607.
 [10] Dibutylmagnesium in Heptan wurde von Aldrich bezogen.



Schema 1. Mes = Mesityl, R = *p*-*N,N*-Dimethylaminophenyl.

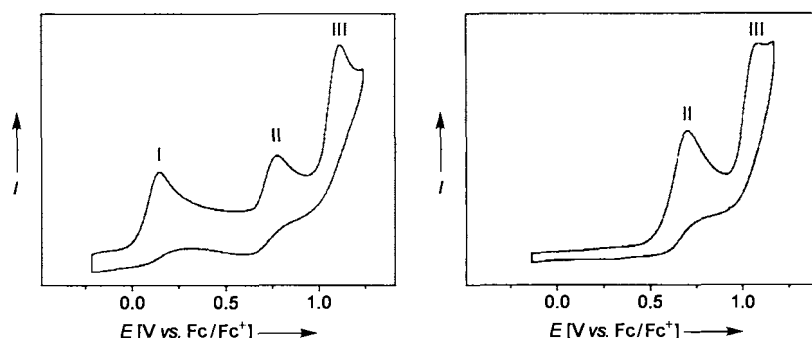


Abb. 1. Cyclovoltammogramme von **E** (links) und **E-H⁺** (rechts); $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 1 \text{ mM}$ in Acetonitril, Arbeitselektrode = 1-mm-Platinscheibenelektrode, Gegenelektrode = Platindraht, Referenzelektrode = Silberdraht.

Ein kurzlebiges Radikaldikation als wichtige Zwischenstufe in der Umlagerung eines persistenten Kations: oxidative Cyclisierung von 2,2-Dimesityl-1-(4-*N,N*-dimethylaminophenyl)ethenol**

Michael Schmitt* und Anja Langels

Bei unseren Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Enolradikalkationen in Lösung^[1] haben wir den seltenen Fall einer selektiven Aktivierung eines kationischen Intermediats über das entsprechende Radikaldikation entdeckt. Da Radikaldikationen durch Einelektronenoxidation von elektronenarmen, kationischen Vorstufen entstehen, sind diese hochreaktiven Spezies schwierig darzustellen und nahezu unbekannt. Tatsächlich existieren bis heute nur einige wenige Arbeiten, die sich mit der Reaktivität^[2] und Charakterisierung^[3] von Radikaldikationen beschäftigen.

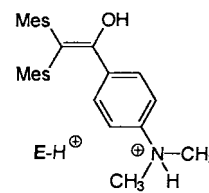
Wir berichten nun über die ¹H-NMR-spektroskopische und cyclovoltammetrische Charakterisierung des Kations **X⁺** (Schema 1), eines neuen, bei Raumtemperatur persistenten

($t_{1/2} = 4.6 \text{ min}$; $k = 2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) Kations. Nach der Einelektronenoxidation von **X⁺** zu **X²⁺** findet augenblicklich eine Umlagerung des Radikaldikations ($k > 1 \text{ s}^{-1}$) statt, die in einer glatten Reaktion **B⁺** liefert. Die gleiche Umlagerung kann analog über das protonierte Kation **X⁺-H⁺** initiiert werden.

In Übereinstimmung mit anderen Enoloxidationen^[1,4] liefert die präparative Oxidation des neuen Enols **E**^[5] mit 200 Mol-% Tris(*p*-tolyl)aminiumhexachloroantimonat ($E_{1/2} = 0.39 \text{ V}^{[6]}$) in Acetonitril das reine Benzofuran **B** in 71 % Ausbeute.^[7] Anfangs ließ sich die Bildung von **B** leicht mit den Ergebnissen unserer früheren mechanistischen Untersuchungen vereinbaren, die einen ECECC-Mechanismus (E = Elektronentransfer, C = chemische Reaktion), wie in Schema 1 gezeigt, für alle β,β -Dimesitylenol-Oxidationen^[4a] belegen. Jedoch lieferten Cyclovoltammetrie (CV) und unabhängige Darstellung von **X⁺** unzweifelhaft den Beweis (siehe unten), daß die erwartete [1,2]-Methylwanderung und die abschließende Deprotonierung zu **B** nicht stattfinden.

Das Cyclovoltammogramm von Enol **E** in Acetonitril zeigt drei irreversible Oxidationswellen bei $E_{pa} = 0.13, 0.76$ und 1.10 V (Abb. 1, links). Die Zuordnung der Wellen I und II ist einfach: Die erste Oxidationswelle stellt die Oxidation des Enols **E** und die zweite die Oxidation des protonierten Enols **E-H⁺** dar.

Die Zuordnung gründet in der Beobachtung, daß sich bei Zugabe von Trifluormethansulfonsäure ($pK_a = 2.6$ in



[*] Prof. Dr. M. Schmitt, Dipl.-Chem. A. Langels
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-97074 Würzburg
 Telefax: Int. + 931/888 4606
 E-mail: mjs@chemie.uni-wuerzburg.de

[**] Enolradikalkationen in Lösung, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Degussa AG und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347: Selektive Reaktionen metallaktivierter Moleküle) gefördert. – 9. Mitteilung: [4d].