

jedoch der thermisch induzierte Ringschluß, der praktisch quantitativ zu α -Tocopherol (Vitamin E) **6** führt.

Eingegangen am 5. April,
ergänzt am 4. Juli 1983 [Z 384]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1045–1052

- [1] K. H. Dötz, W. Kuhn, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
[3] K. H. Dötz, R. Dietz, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2517.
[5] K. H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlemeier, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1278.
[10] J. F. W. McOmie, D. E. West, *Org. Synth. Coll. Vol. V* 1973, 412.
[11] P. Karrer, H. Fritzsche, B. H. Ringier, H. Salomon, *Helv. Chim. Acta* 21 (1938) 520.

[4 + 2]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an 2,5-Dimethylfuran: Isolierung und Reaktionen des monomeren und dimeren Endoperoxids**

Von Klaus Gollnick* und Axel Griesbeck

Professor Günther O. Schenck zum 70. Geburtstag gewidmet

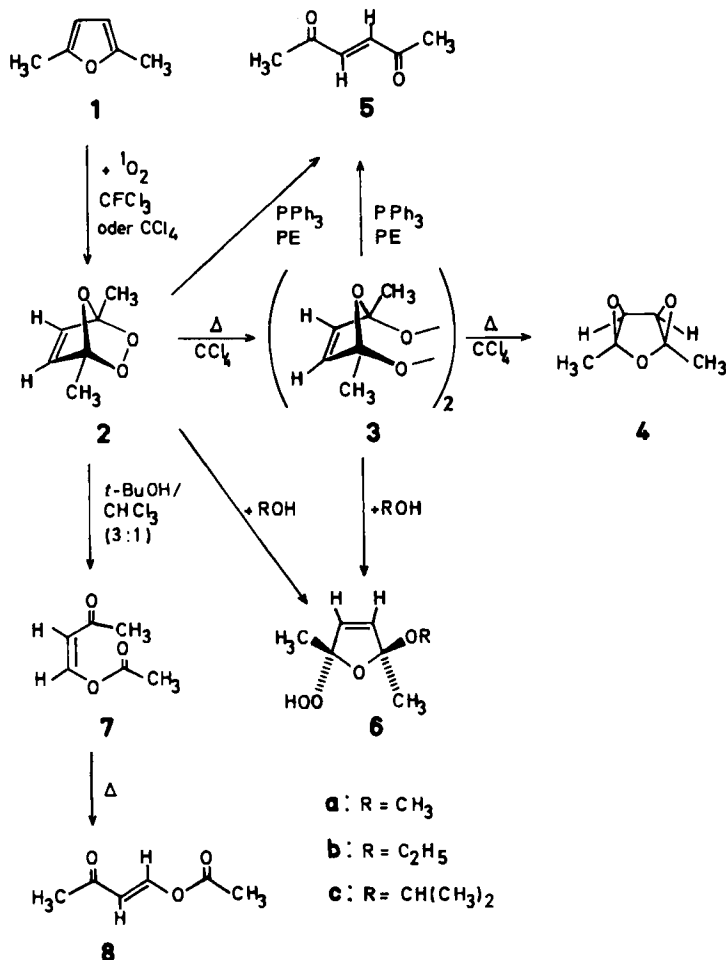
G. O. Schenck et al.^[1] postulierten als Primärprodukt der photosensibilisierten Oxygenierung von 2,5-Dimethylfuran **1** das Endoperoxid **2**. Wir berichten nun über die erstmalige Isolierung von monomerem **2**. Durch mit Tetraphenylporphyrin photosensibilisierte Oxygenierung (Singulett-Sauerstoff-Reaktion) von **1** in Freon 11 (CFC_3) bei Raumtemperatur, Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum und anschließende Destillation des Rückstands bei

$5^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr in eine auf -78°C gekühlte Falle erhielten wir das monomere Endoperoxid **2**^[2a, b]. Während lösungsmittelfreies **2** in Mengen über etwa 100 mg stets explodiert, wandelt es sich in inerten Lösungsmitteln wie Benzol oder CCl_4 bei Raumtemperatur langsam, bei $55\text{--}60^\circ\text{C}$ schnell und quantitativ in das schon früher nachgewiesene^[1] dimere Endoperoxid **3**^[2c] um^[3]. Weitere Temperaturerhöhung führt zum bisher nur in Lösung beobachteten^[4b] cis-Bis-epoxid **4**^[2d] und zu Polymeren (ca. 4 : 1).

2, aber auch **3**, läßt sich in Benzol oder CCl_4 durch eine Lösung von Triphenylphosphan in Petrolether (PE) zum bekannten Diketon **5**^[2e] reduzieren. Löst man **2** in Methanol, Ethanol oder Isopropylalkohol, so entsteht jeweils nur eines der beiden cis-trans-isomeren Alkoxyhydroperoxide (vermutlich jeweils das trans-Isomer) **6a–c**^[2f], wie wir aus den protonenentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren von **6a** und **6b** schließen. **6a–c** können, wie für **6a** lange bekannt^[1], auch direkt durch $^1\text{O}_2$ -Reaktion von **1** im entsprechenden Alkohol hergestellt werden. Interessanterweise werden die gleichen Alkoxyhydroperoxide auch durch Auflösen des dimeren Endoperoxids **3** in diesen Alkoholen erhalten. Eventuell handelt es sich hierbei um ein Abfangen des monomeren Endoperoxids **2**, das in den Alkoholen im Gleichgewicht mit **3** vorliegt.

tert-Butylalkohol addiert sich nicht an **2**; vielmehr entsteht sowohl beim Auflösen von **2** als auch bei der $^1\text{O}_2$ -Reaktion mit **1** in $t\text{BuOH}/\text{CHCl}_3$ (3 : 1) das bisher nicht bekannte cis-3-Oxo-1-butenylacetat **7**^[2g], das thermisch in das trans-Isomer **8**^[2h, 5] umgelagert werden kann. Statt tert-Butylalkohol zu addieren, was sterisch nicht möglich ist, lagert sich **2** nach dem Baeyer-Villiger-Typ um; dabei ist die Vinyl-Wanderung zu **7** vor der CH_3 -Wanderung bevorzugt^[6].

Eingegangen am 2. Mai,
ergänzt am 10. Juni 1983. [Z 374]



[*] Prof. Dr. K. Gollnick, A. Griesbeck
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [1] C. S. Foote, M. T. Wuesthoff, S. Wexler, I. G. Burstain, R. Denny, G. O. Schenck, K. H. Schulte-Elte, *Tetrahedron* 23 (1967) 2583.
[2] a) Elementaranalytische und spektroskopische Daten sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen. – b) **2**: gelbliches Öl; MG: 128.1 (ber.), 144 (osmometrisch in Benzol); ^1H -NMR (CCl_4 , 80 MHz): $\delta = 1.70$ (s, 2 CH_3), 6.25 (s, 2 olef. H); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 80 MHz): $\delta = 13.478$ (q, 2 CH_3), 112.342 (s, 2 C_2CO_2), 124.119 (d, $-\text{CH}=\text{}$). – c) **3**: gelblicher Feststoff, Fp = 143°C (Zers.) (aus Ether/Petrolether 1 : 1); MG: 256.2 (ber.), 254 (osmometrisch in Aceton); ^1H -NMR: $\delta = 1.81$ (s, 4 CH_3), 6.31 (s, 4 olef. H). – d) **4**: farblose Flüssigkeit; ^1H -NMR: $\delta = 1.58$ (s, 2 CH_3), 3.42 (s, 2 tert. H). – e) **5**: farblose Nadeln (Subl.), Fp = 83°C (78°C [1]); ^1H -NMR: $\delta = 2.28$ (s, 2 CH_3), 6.67 (s, 2 olef. H). – f) **6a**: farblose Kristalle, Fp = 81°C (76°C [1]); ^1H -NMR: $\delta = 1.47$ (s, CH_3), 1.53 (s, CH_3), 3.33 (s, OCH_3), 5.99 (AB-System, 2 olef. H), 8.63 (s, OOH); ^{13}C -NMR: $\delta = 22.262$ (q, CH_3), 25.109 (q, CH_3), 51.007 (q, OCH_3), 131.636 (d, $-\text{C}=\text{}$), 134.634 (d, $-\text{CH}=\text{}$), 111.554 (s, C_2CO_2), 114.159 (s, C_2CO_2). Das protonenentkoppelte Spektrum zeigt nur einen Satz von ^{13}C -Signalen. – **6b**: farbloses Öl; ^1H -NMR: $\delta = 1.17$ (t, OCH_2CH_3 , $J = 7$ Hz), 1.49 (s, CH_3), 1.55 (s, CH_3), 3.63 (m, OCH_2CH_3), 5.95 (AB-System, 2 olef. H); ^{13}C -NMR: $\delta = 15.508$ (q, OCH_2CH_3), 22.353 (q, CH_3), 25.594 (q, CH_3), 58.851 (t, OCH_2CH_3), 131.333 (d, $-\text{CH}=\text{}$), 135.088 (d, $-\text{CH}=\text{}$), 111.221 (s, C_2CO_2), 114.068 (s, C_2CO_2). Das protonenentkoppelte Spektrum zeigt nur einen Satz von ^{13}C -Signalen. – **6c**: farbloses Öl; ^1H -NMR: $\delta = 1.18$ (d, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.54 (br. s, 2 CH_3), 4.00 (sept., $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6$ Hz), 5.93 (AB-System, 2 olef. H). – g) **7**: gelbliche Flüssigkeit, Kp = $67\text{--}70^\circ\text{C}/10$ Torr; ^1H -NMR: $\delta = 2.29$ (s, CH_3), 2.41 (s, CH_3), 5.45 (d, olef. H, $J = 7$ Hz), 7.60 (d, olef. H, $J = 7$ Hz). – h) **8**: gelbliche Flüssigkeit, Kp = $74\text{--}76^\circ\text{C}/10$ Torr ($71\text{--}72^\circ\text{C}/10$ Torr [5]); ^1H -NMR: $\delta = 2.25$ (s, CH_3), 3.31 (s, CH_3), 5.86 (d, olef. H, $J = 13$ Hz), 8.10 (d, olef. H, $J = 13$ Hz).
[3] Für **2** in CCl_4 wurden zwei verschiedene ^1H -NMR-Spektren mitgeteilt. Nach unseren Ergebnissen beobachteten Adam et al. [4a] tatsächlich das monomere **2**, Graziano et al. [4b] dagegen eher das dimer **3**.
[4] a) W. Adam, K. Takayama, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1727; b) M. L. Graziano, M. R. Iesce, R. Scarpati, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1982, 2007.
[5] L. R. Fedor, N. C. De, S. K. Gurwara, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2906.
[6] I. Saito, A. Nakata, T. Matsuura, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1697, fanden beim Endoperoxid von 1,3-Di-tert-butylisobenzofuran eine analoge Umlagerung vom Baeyer-Villiger-Typ.