

jedoch der thermisch induzierte Ringschluß, der praktisch quantitativ zu  $\alpha$ -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

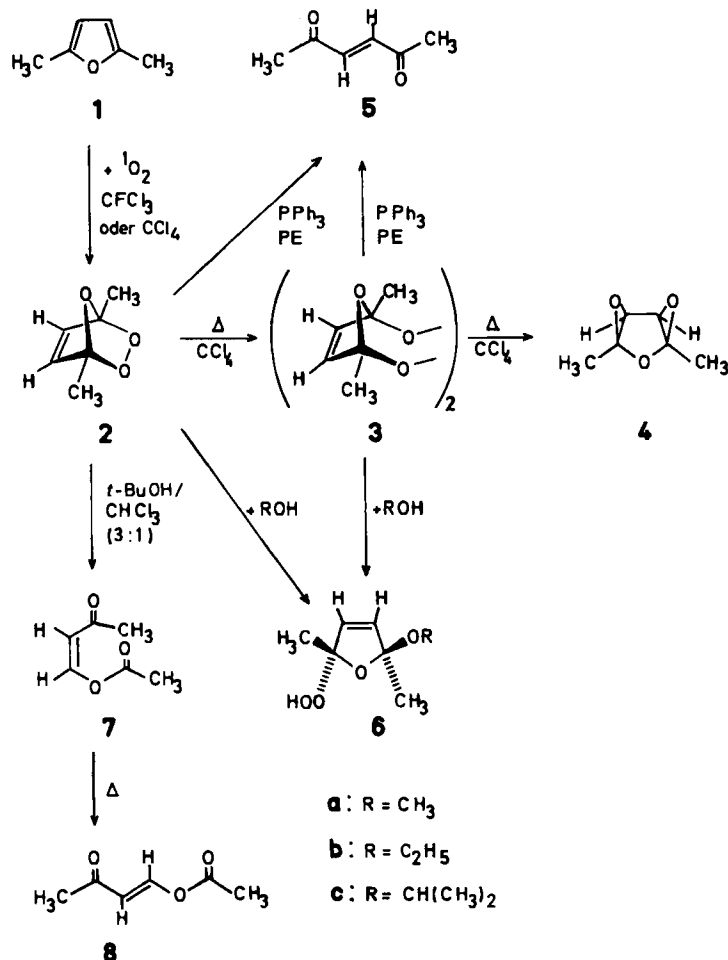
G. O. Schenck et al.<sup>[1]</sup> postulierten als Primärprodukt der photosensibilisierten Oxygenierung von 2,5-Dimethylfuran **1** das Endoperoxid **2**. Wir berichten nun über die erstmalige Isolierung von monomerem **2**. Durch mit Tetraphenylporphyrin photosensibilisierte Oxygenierung (Singulett-Sauerstoff-Reaktion) von **1** in Freon 11 ( $\text{CFC}_3$ ) bei Raumtemperatur, Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum und anschließende Destillation des Rückstands bei

$5^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr in eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte Falle erhielten wir das monomere Endoperoxid **2**<sup>[2a, b]</sup>. Während lösungsmittelfreies **2** in Mengen über etwa 100 mg stets explodiert, wandelt es sich in inerten Lösungsmitteln wie Benzol oder  $\text{CCl}_4$  bei Raumtemperatur langsam, bei  $55\text{--}60^\circ\text{C}$  schnell und quantitativ in das schon früher nachgewiesene<sup>[1]</sup> dimere Endoperoxid **3**<sup>[2c]</sup> um<sup>[3]</sup>. Weitere Temperaturerhöhung führt zum bisher nur in Lösung beobachteten<sup>[4b]</sup> cis-Bis-epoxid **4**<sup>[2d]</sup> und zu Polymeren (ca. 4 : 1).

**2**, aber auch **3**, läßt sich in Benzol oder  $\text{CCl}_4$  durch eine Lösung von Triphenylphosphan in Petrolether (PE) zum bekannten Diketon **5**<sup>[2e]</sup> 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**<sup>[2f]</sup>, wie wir aus den protonenentkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **6a** und **6b** schließen. **6a-c** können, wie für **6a** lange bekannt<sup>[1]</sup>, 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**<sup>[2g]</sup>, das thermisch in das trans-Isomer **8**<sup>[2h, 5]</sup> 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  $\text{CH}_3$ -Wanderung bevorzugt<sup>[6]</sup>.

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);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CCl}_4$ , 80 MHz):  $\delta = 1.70$  (s, 2  $\text{CH}_3$ ), 6.25 (s, 2 olef. H);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 80 MHz):  $\delta = 13.478$  (q, 2  $\text{CH}_3$ ), 112.342 (s, 2  $\text{C}_2\text{CO}_2$ ), 124.119 (d,  $-\text{CH}=\text{}$ ). – c) **3**: gelblicher Feststoff, Fp =  $143^\circ\text{C}$  (Zers.) (aus Ether/Petrolether 1 : 1); MG: 256.2 (ber.), 254 (osmometrisch in Aceton);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.81$  (s, 4  $\text{CH}_3$ ), 6.31 (s, 4 olef. H). – d) **4**: farblose Flüssigkeit;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.58$  (s, 2  $\text{CH}_3$ ), 3.42 (s, 2 tert. H). – e) **5**: farblose Nadeln (Subl.), Fp =  $83^\circ\text{C}$  ( $78^\circ\text{C}$  [1]);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 2.28$  (s, 2  $\text{CH}_3$ ), 6.67 (s, 2 olef. H). – f) **6a**: farblose Kristalle, Fp =  $81^\circ\text{C}$  ( $76^\circ\text{C}$  [1]);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.47$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.53 (s,  $\text{CH}_3$ ), 3.33 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 5.99 (AB-System, 2 olef. H), 8.63 (s,  $\text{OOH}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 22.262$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 25.109 (q,  $\text{CH}_3$ ), 51.007 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 131.636 (d,  $-\text{C}=\text{}$ ), 134.634 (d,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 111.554 (s,  $\text{C}_2\text{CO}_2$ ), 114.159 (s,  $\text{C}_2\text{CO}_2$ ). Das protonenentkoppelte Spektrum zeigt nur einen Satz von  $^{13}\text{C}$ -Signalen. – **6b**: farbloses Öl;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.17$  (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7$  Hz), 1.49 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.55 (s,  $\text{CH}_3$ ), 3.63 (m,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 5.95 (AB-System, 2 olef. H);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 15.508$  (q,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 22.353 (q,  $\text{CH}_3$ ), 25.594 (q,  $\text{CH}_3$ ), 58.851 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 131.333 (d,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 135.088 (d,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 111.221 (s,  $\text{C}_2\text{CO}_2$ ), 114.068 (s,  $\text{C}_2\text{CO}_2$ ). Das protonenentkoppelte Spektrum zeigt nur einen Satz von  $^{13}\text{C}$ -Signalen. – **6c**: farbloses Öl;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.18$  (d,  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.54 (br. s, 2  $\text{CH}_3$ ), 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;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 2.29$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 2.41 (s,  $\text{CH}_3$ ), 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]);  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 2.25$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 3.31 (s,  $\text{CH}_3$ ), 5.86 (d, olef. H,  $J = 13$  Hz), 8.10 (d, olef. H,  $J = 13$  Hz).  
[3] Für **2** in  $\text{CCl}_4$  wurden zwei verschiedene  $^1\text{H}$ -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.