

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

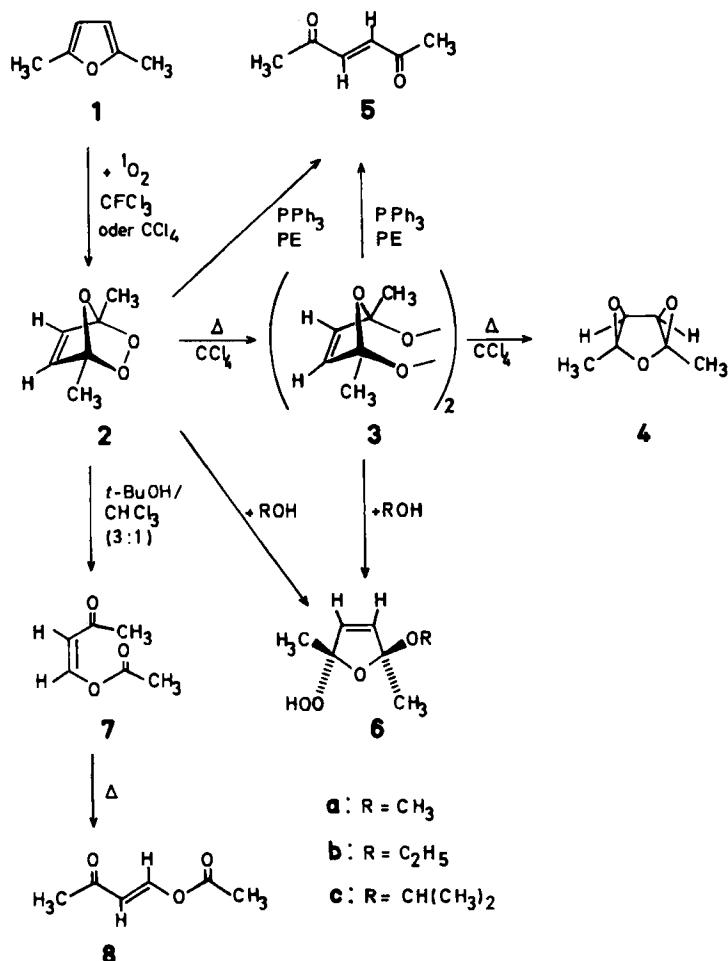
- [1] K. H. Dötz, W. Kuhn, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [3] K. H. Dötz, R. Dietz, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2517.
- [5] K. H. Dötz, I. Prusikl, J. Mühlmeier, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1278.
- [10] J. F. W. McOmie, D. E. West, *Org. Synth. Coll. Vol. V* 1973, 412.
- [11] P. Karrer, H. Fritzsch, B. H. 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 Tetraphenylporphin photosensibilisierte Oxygenierung (Singulett-Sauerstoff-Reaktion) von 1 in Freon 11 (CFCl_3) bei Raumtemperatur, Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum und anschließende Destillation des Rückstands bei



5°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 55–60°C schnell und quantitativ in das schon früher nachgewiesene^[1] *dimer*e 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 Alkoxyhydroperoxyde (vermutlich jeweils das *trans*-Isomer) 6a–c^[2f], wie wir aus den protonenentkoppelten ¹³C-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 Alkoxyhydroperoxyde auch durch Auflösen des dimeren Endoperoxids 3 in diesen Alkoholen erhalten. Eventuell handelt es sich hierbei um ein Auffangen 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*BuOH/CHCl₃ (3:1) das bisher nicht bekannte *cis*-3-Oxo-1-butenylacetat 7^[2g], das thermisch in das *trans*-Isomer 8^[2h,s] 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 CH₃-Wanderung bevorzugt^[6].

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

- [1] C. S. Foote, M. T. Wuesthoff, S. Wexler, I. G. Burstin, 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: gelbes Öl; MG: 128.1 (ber.), 144 (osmometrisch in Benzol); ¹H-NMR (CCl₄, 80 MHz): δ = 1.70 (s, 2 CH₃), 6.25 (s, 2 olef. H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 13.478 (q, 2 CH₃), 112.342 (s, 2 C₂CO₂), 124.119 (d, –CH=). – c) 3: gelblicher Feststoff, Fp = 143°C (Zers.) (aus Ether/Petrolether 1:1); MG: 256.2 (ber.), 254 (osmometrisch in Aceton); ¹H-NMR: δ = 1.81 (s, 4 CH₃), 6.31 (s, 4 olef. H). – d) 4: farblose Flüssigkeit; ¹H-NMR: δ = 1.58 (s, 2 CH₃), 3.42 (s, 2 tert. H). – e) 5: farblose Nadeln (Subl.), Fp = 83°C (78°C [1]); ¹H-NMR: δ = 2.28 (s, 2 CH₃), 6.67 (s, 2 olef. H). – f) 6a: farblose Kristalle, Fp = 81°C (76°C [1]); ¹H-NMR: δ = 1.47 (s, CH₃), 1.53 (s, CH₃), 3.33 (s, OCH₃), 5.99 (AB-System, 2 olef. H), 8.63 (s, OOH); ¹³C-NMR: δ = 22.262 (q, CH₃), 25.109 (q, CH₃), 51.007 (q, OCH₃), 131.636 (d, –C=), 134.634 (d, –CH=), 111.554 (s, C₂CO₂), 114.159 (s, C₂CO₂). Das protonenentkoppelte Spektrum zeigt nur einen Satz von ¹³C-Signalen. – 6b: farbloses Öl; ¹H-NMR: δ = 1.17 (t, OCH₂CH₃), J = 7 Hz, 1.49 (s, CH₃), 1.55 (s, CH₃), 3.63 (m, OCH₂CH₃), 5.95 (AB-System, 2 olef. H); ¹³C-NMR: δ = 15.508 (q, OCH₂CH₃), 22.353 (q, CH₃), 25.594 (q, CH₃), 58.851 (t, OCH₂CH₃), 131.333 (d, –CH=), 135.088 (d, –CH=), 111.221 (s, C₂CO₂), 114.068 (s, C₂CO₂). Das protonenentkoppelte Spektrum zeigt nur einen Satz von ¹³C-Signalen. – 6c: farbloses Öl; ¹H-NMR: δ = 1.18 (d, OCH(CH₃)₂), 1.54 (br. s, 2 CH₃), 4.00 (sept., OCH(CH₃)₂, J = 6 Hz), 5.93 (AB-System, 2 olef. H). – g) 7: gelbliche Flüssigkeit, Kp = 67–70°C/10 Torr; ¹H-NMR: δ = 2.29 (s, CH₃), 2.41 (s, CH₃), 5.45 (d, olef. H, J = 7 Hz), 7.60 (d, olef. H, J = 7 Hz). – h) 8: gelbliche Flüssigkeit, Kp = 74–76°C/10 Torr (71–72°C/10 Torr [5]); ¹H-NMR: δ = 2.25 (s, CH₃), 3.31 (s, CH₃), 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 *dime*re 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 Um-lagerung vom Baeyer-Villiger-Typ.

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

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