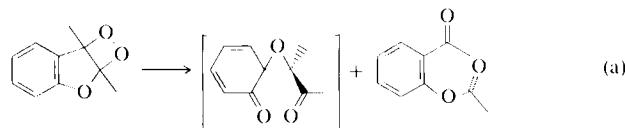


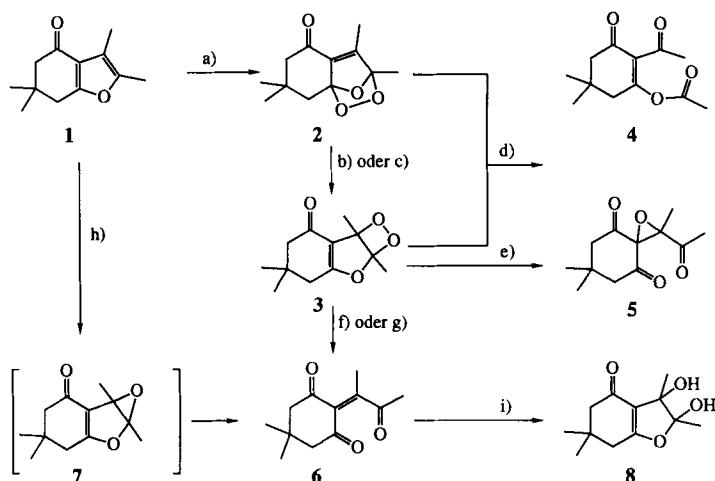
Photosensibilisierte Oxidation eines Acylfurans: Isolierung eines durch Umlagerung des entsprechenden Endoperoxids entstandenen Furandioxetans sowie ausgewählte chemische Transformationen**

Von Waldemar Adam*, Michael Ahrweiler
und Markus Sauter

Kürzlich berichteten wir über die neuartige Umlagerung von Benzofurandioxetanen zu 1-Oxaspiro[2.5]octadienon-Derivaten^[1], die bei der Thermolyse dieser Dioxetane neben der zu erwartenden C-C-Spaltung abläuft [Gl. (a)]. Ferner



werden bei der Thermolyse von Furanendoperoxiden *cis*-Diacylepoxyde gebildet^[2,3]. Für den Mechanismus dieser Isomerisierung gibt es noch keine überzeugende Erklärung. Wir vermuteten, daß Furandioxetane direkte Vorstufen der *cis*-Diacylepoxyde sind. Tatsächlich wurde die Isomerisierung eines Furanendoperoxides in das entsprechende Dioxetan spektroskopisch verfolgt^[2b], die nachfolgende Umlagerung des Dioxetans zum Epoxid jedoch nicht beobachtet. In Schema 1 präsentieren wir das erste Beispiel solch einer zusammenhängenden Sequenz, die mit der Photooxygenierung von Tetrahydrobenzofuran **1** beginnt. Aufgrund der bemerkenswerten Stabilität des Furandioxetans **3**, das erstaunlicherweise stabiler als das Endoperoxid **2** ist, war die Isolierung und vollständige Charakterisierung dieses neuartigen Dioxetans möglich.



Schema 1. a) O_2 , Tetraphenylporphyrin(TPP), $h\nu$, CH_2Cl_2 , -35°C , 1.5 h, ca. 100%; b) CDCl_3 , -20°C , 48 h, ca. 75%; c) Kieselgel, Pentan, -40°C , 74%; d) CDCl_3 , 20°C , 12 h, ca. 85%; e) **4:5 = 40:60**; f) 1 Mol-% Et_4NBr , CDCl_3 , 0°C , 4 h, >95%; g) PPh_3 , CDCl_3 , -80°C , >95%; h) $[\text{D}_6]\text{Dimethyldioxiran, } [\text{D}_6]\text{Aceton, } -40^\circ\text{C}$, 1.5 h, >95%; i) 1.1 Aquiv. $\text{H}_2\text{O } [\text{D}_6]\text{Aceton, } -20^\circ\text{C, } 1\text{ h, } >90\%$.

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dipl.-Chem. M. Ahrweiler, Dipl.-Chem. M. Sauter
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, W-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB-172: „Molekulare Mechanismen kanzerogener Primärveränderungen“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

2.3.6.6-Tetramethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]furan-4-on **1** wurde in Anlehnung an die Literaturvorschrift^[4] synthetisiert und ergab bei der Reaktion mit Singulett-Sauerstoff bei -35°C das Endoperoxid **2** in quantitativer Ausbeute (Schritt a, Schema 1). **2** lagerte im Lösung bei -20°C innerhalb von zwei Tagen (Schritt b) oder spontan an Kieselgel (Schritt c) in das Dioxetan **3** um. Die spektroskopischen Daten in Tabelle 1 und das Ergebnis einer iodometrischen Titration unterstützen die Strukturvorstellungen für die Peroxide **2** und **3**. Bei höheren Temperaturen (Schritt d) zersetzte sich das Endoperoxid **2** in das typische Dioxetan-Zerfallsprodukt **4** und das Spiroepoxid **5** in einem Verhältnis von 42:58. Unter gleichen Reaktionsbedingungen (Schritt d) ergab das Dioxetan **3** das erwartete Zersetzungspunkt **4** und das Spiroepoxid **5** im Verhältnis von 40:60. Überraschenderweise lagerte sich das Dioxetan **3** durch Zugabe katalytischer Mengen (1 Mol-%) Et_4NBr ausschließlich in das Spiroepoxid **5** um (Schritt e). Das ungewöhnliche Epoxid **5** wurde durch spektroskopische Daten und eine CH-Analyse (Tabelle 1) charakterisiert. Typisch sind die $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale bei $\delta = 73.1$ und 73.9 für die Epoxid-Kohlenstoffatome.

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **2**–**6** und **8**[a].

2: farbloses Öl; $^1\text{H-NMR}$ [b]: $\delta = 1.05, 1.06$ (s, 6 H), 1.76 (s, 3 H), 2.15 (s, 2 H), 2.23 (s, 3 H), 2.30 (s, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ [c]: $\delta = 10.7$ (q), 11.4 (q), 28.6 (q), 28.9 (q), 32.3 (s), 35.9 (t), 53.6 (t), 112.5 (s) [d], 132.0 (s), 152.8 (s), 194.9 (s).
3: Gelbe Prismen. $F_p = 63\text{--}64^\circ\text{C}$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$); $^1\text{H-NMR}$ [b]: $\delta = 1.08, 1.19$ (s, 6 H), 1.76 (s, 3 H), 1.86 (s, 3 H), AB-System ($\delta_A = 2.22$, $\delta_B = 2.38$, $J = 13.0$ Hz, 2 H), AB-System ($\delta_A = 2.40$, $\delta_B = 2.60$, $J = 20.0$ Hz, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ [c]: $\delta = 16.9$ (q), 17.3 (q), 28.2 (q), 28.9 (q), 33.8 (s), 37.6 (t), 51.3 (t), 94.1 (s), 116.0 (s), 119.8 (s), 181.5 (s), 194.0 (s); IR (CCl_4): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2970, 2870, 1670, 1625, 1465, 1385, 1300, 1230, 1150$.
4: $^1\text{H-NMR}$ [e]: $\delta = 1.20$ (s, 6 H, CH_3), 2.02 (s, 2 H), 2.15 (s, 2 H), 2.23 (s, 3 H, CH_3), 2.47 (s, 3 H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ [f]: $\delta = 21.2$ (q), 26.9 (q), 27.7 (q), 32.5 (s), 43.1 (t), 51.3 (t), 129.9 (s), 165.8 (s), 167.4 (s), 194.5 (s), 196.8 (s).
5: Farbloses Öl; $^1\text{H-NMR}$ [g]: $\delta = 0.93$ (s, 3 H), 1.04 (s, 3 H), 1.33 (s, 3 H), 2.24 (s, 3 H), 2.62 (m, 4 H); $^{13}\text{C-NMR}$ [f]: $\delta = 13.4$ (q), 26.9 (q), 27.7 (q), 30.3 (q), 31.2 (s), 54.8 (t), 55.1 (t), 73.1 (s), 73.9 (s), 199.5 (s), 200.4 (s), 205.1 (s); IR (CCl_4): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2980, 2960, 1750, 1740, 1510, 1420, 1380, 1130$.
6: Farbloses Pulver. $F_p = 135\text{--}137^\circ\text{C}$ (Aceton); $^1\text{H-NMR}$ [c]: $\delta = 1.10$ (s, 6 H), 2.33 (s, 3 H), 2.36 (s, 3 H), 2.52 (s, 2 H), 2.59 (s, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ [f]: $\delta = 19.9$ (q), 27.5 (q), 28.3 (q), 30.2 (s), 52.2 (t), 54.1 (t), 129.0 (s), 167.1 (s), 197.6 (s), 198.7 (s), 205.2 (s); IR (CCl_4): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2980, 1705, 1670, 1610, 1365, 1240$.
8: $^1\text{H-NMR}$ [b]: $\delta = 1.07$ (s, 6 H, CH_3), 1.42 (s, 3 H, CH_3), 1.49 (s, 3 H, CH_3), 2.18 (s, 2 H), 2.24 (s, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$ [c]: $\delta = 20.2$ (q), 20.6 (q), 27.6 (q), 33.3 (s), 37.6 (t), 51.4 (t), 76.2 (s), 103.5 (s), 131.7 (s), 177.1 (s), 194.7 (s).

[a] Für die bisher unbekannten Verbindungen wurden mit Ausnahme der extrem labilen Substanzen **2**, **4** und **8** korrekte Elementaranalysen erhalten. Die Reinheit der Peroxide **2** und **3** wurde durch Iodometrie zu >98% bestimmt.

[b] 200 MHz, -20°C . [c] 50 MHz, -20°C . [d] „Inverse gated-Technik“ zeigte, daß es sich um zwei Kohlenstoffatome mit gleicher chemischer Verschiebung handelt. [e] 250 MHz, 20 °C. [f] 100 MHz, 20 °C.

Die Desoxygenierung des Dioxetans **3** durch Ph_2S (Schritt f) oder Ph_3P (Schritt g) ergab das Endion **6**. Das zu erwartende Epoxid **7** konnte nicht einmal bei -100°C in Spuren ^1H - oder $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch beobachtet werden.

Bis heute sind stabile Furaneoxide bekannt^[5]. Die Umsetzungen von Furanen mit *meta*-Chlorperbenzoesäure^[6a] und Dimethyldioxiran^[6b] ergeben quantitativ die entsprechenden *cis*-Endione als Oxidationsprodukte. Deshalb war es für uns von großem Interesse, die direkte Epoxidierung eines Furans mit $[\text{D}_6]\text{Dimethyldioxiran}$ durchzuführen. Tetrahydrobenzofuran **1** reagiert unterhalb -40°C nicht mit Dimethyldioxiran; bei dieser Temperatur entsteht

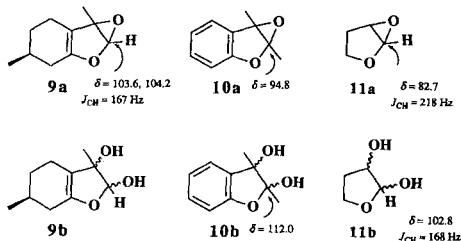
im NMR-Röhrchen ausschließlich das Endion **6** (Schritt h). Allerdings lagert sich, wie bereits bei der Desoxygenierung des Dioxetans **3** gezeigt wurde, das zu erwartende Furaneoxid **7** schon bei -100°C in das entsprechende Endion um.

Die Reaktion des Endions **6** mit Wasser (Schritt i) führte quantitativ zu dem labilen Diol **8**. Die ^{13}C -NMR-Signale bei $\delta = 76.2$ und 103.5 liegen im Bereich dessen, was für einen tertiären Alkohol bzw. für ein Halbacetal zu erwarten ist; diese Befunde deuten auf Unstimmigkeiten bei dem kürzlich postulierten Furaneoxid **9a**, für das eine fast gleiche chemische Verschiebung angegeben wurde^[5]. Innerhalb kurzer Zeit bei -20°C sowie beim Aufwärmen auf 20°C zersetzte sich das Diol **8** zu einem komplexen Produktgemisch. Versuche, **8** durch Tieftemperaturchromatographie (Kieselgel, -30°C) zu reinigen, schlugen aufgrund seiner Labilität fehl.

Es ist also erstmals gelungen, ein Furandioxetan zu isolieren und vollständig zu charakterisieren. Es wurde durch Kieselgel-katalysierte Isomerisierung des entsprechenden Furanendoperoxids hergestellt. Die Umlagerung des Furandioxetans in ein Spiroepoxid ist offensichtlich ein genereller Weg zu derartigen Spiroepoxiden, war aber bisher nicht beschrieben. Selektiv und quantitativ konnte das Spiroepoxid durch katalytische Mengen Et_4NBr aus dem Dioxetan erhalten werden. Der Mechanismus dieser in der Dioxetanchemie beispiellosen Reaktion verläuft wahrscheinlich über einen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Angriff an der Peroxid-Bindung^[7].

Eingegangen am 22. August 1992 [Z 5527]

- [1] W. Adam, L. Hadjiarapoglou, T. Mosandl, C. R. Saha-Möller, D. Wild, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8005–8011.
- [2] a) H. H. Wasserman, A. Lieberles, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2086; b) J. P. LeRoux, J. J. Basselier, *C. R. Acad. Sci. Paris Sect. C* **1970**, *271*, 461–462; c) M. R. Jesce, F. Cermola, M. C. Graziano, G. Ciminiello, R. Scarpato, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 1855–1858; d) M. R. Jesce, M. C. Graziano, F. Cermola, R. Scarpato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1061–1062.
- [3] a) K. Gollnick, A. Griesbeck, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2057–2068. b) E. L. Clennan, *ibid.* **1991**, *47*, 1343–1382.
- [4] E. Bisagni, R. Royer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 925–932.
- [5] S. Oishi, S. D. Nelson, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2744–2747. In dieser Veröffentlichung wird das Furaneoxid **9a** aufgrund von ^{13}C -NMR Daten postuliert. Die Reaktionsbedingungen widersprechen unseren Erfahrungen mit den relativ stabilen Benzofuraneoxiden **10a** [1] und sind ungewöhnlich für die Bildung derartig labiler Epoxide. Zudem weisen die spektroskopischen Daten eher auf das Diol **9b** hin. Dies wird durch den Vergleich der spektroskopischen Daten mit den Epoxid-Diol-Paaren **10a, b** [1] und **11a, b** [6c] offensichtlich. Wahrscheinlich wird Diol **9b** durch Hydrolyse des Endions, dem Umlagerungsprodukt des Epoxids **9a**, gebildet, da es schwer ist, wasserfreie Dioxiran-Lösungen zu erhalten.

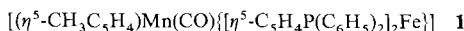


- [6] a) P. W. Jennings, *J. Org. Chem.* **1989**, *53*, 5186–5188. b) B. M. Adger, C. Barrett, J. Brenan, M. Anthony, M. C. Kervey, R. W. Murray, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1061–1062; c) S. W. Baertschi, K. D. Raney, M. P. Stone, T. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7929–7931.
- [7] W. Adam, M. Heil, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5591–5598.

$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})(\text{dppfe})]$: Zwei Isomere mit unterschiedlichen Frequenzen der CO-Streckschwingung, die sich nur in der Rotationsstellung des Methylcyclopentadienyl-Liganden unterscheiden – Nachweis intramolekulärer M–CO \cdots H – C-Wechselwirkung **

Von Satoru Onaka*, Hiroyuki Furuta und Shigeru Takagi

Die Bedeutung von C – H \cdots O-Wechselwirkungen für die Steuerung molekularer und kristallchemischer Eigenschaften organischer Verbindungen wird allgemein anerkannt^[1–4]. Kürzlich wurde von Hirota und Nishio darauf hingewiesen, daß die intramolekulare Wechselwirkung von C-H-Gruppen mit π -Elektronensystemen ein weiterer wichtiger Faktor ist, der die Konformationseinstellung in organischen Molekülen beeinflußt^[5, 6]. Für Organometallverbindungen wurde unseres Wissens nur in wenigen Fällen eine C – H \cdots OC – M-Wechselwirkung, sei es als C-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindung oder als Wechselwirkung zwischen C-H und dem π -System von CO, vorgeschlagen^[7], obwohl es eine beträchtliche Anzahl von Verbindungen gibt, für die man annimmt, eine bestimmte Konformation werde aufgrund intramolekularer C – H \cdots OC – M-Wechselwirkung eingefroren. Wir stellen hier ein zufällig gefundenes Beispiel vor, bei dem solch eine C – H \cdots OC – M-Wechselwirkung für eine der Konformationen eines Carbonyl(methylcyclopentadienyl)mangankomplexes verantwortlich ist.



Die Titelverbindung **1**^[8, 9] kristallisiert aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ in zwei unterschiedlichen Kristallformen mit geringfügig voneinander abweichenden Farben. Die beiden Isomere, das orangegelbe **1a** und das orangerote **1b**, entstehen annähernd im Verhältnis 1:1 und wurden unter einem Mikroskop mit einer Nadel getrennt. Die Nujolverreibung des orangegelben

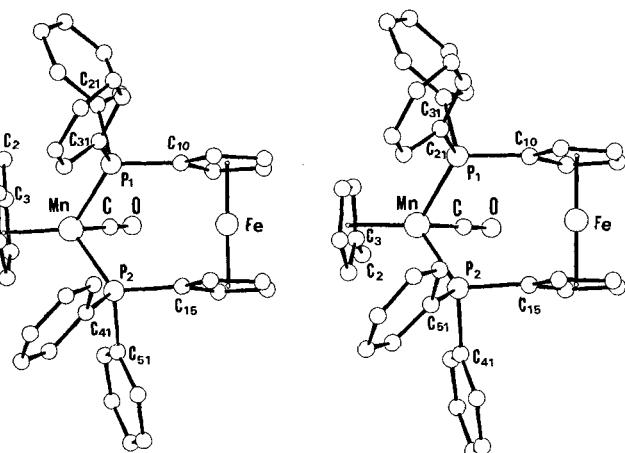


Abb. 1. Links: Molekülstruktur von **1a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Mn-P1 2.2274(9), Mn-P2 2.2096(8), Mn-C 1.741(3), C-O 1.172(4), C2-C3 1.502(5), Mn-C3 2.161(3), Mn-C4 2.125(4), Mn-CS 2.124(4), Mn-C6 2.156(3), Mn-C7 2.160(3). Rechts: Molekülstruktur von **1b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Mn-P1 2.216(2), Mn-P2 2.208(2), Mn-C 1.754(7), C-O 1.169(9), C2-C3 1.50(1), Mn-C3 2.151(8), Mn-C4 2.151(8), Mn-CS 2.154(9), Mn-C6 2.147(9), Mn-C7 2.128(8).

[*] Prof. Dr. S. Onaka, H. Furuta, Dr. S. Takagi
Department of Chemistry, Nagoya Institute of Technology
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466 (Japan)

[**] dppfe = 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen.