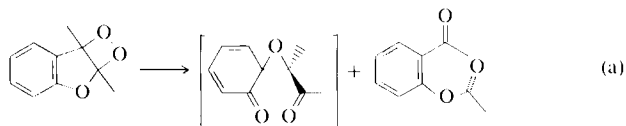


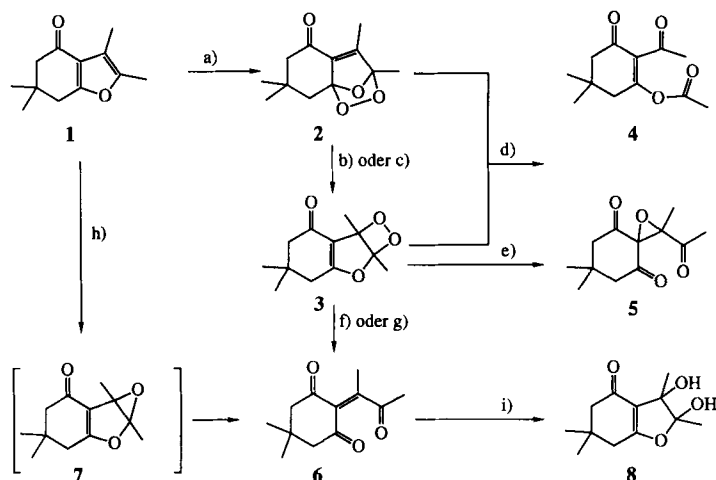
Photosensibilisierte Oxidation eines Acylfurans: Isolierung eines durch Umlagerung des entsprechenden Endoperoxids entstandenen Furandioxetans sowie ausgewählte chemische Transformationen**

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*-Diacylepoxide gebildet^[2,3]. Für den Mechanismus dieser Isomerisierung gibt es noch keine überzeugende Erklärung. Wir vermuteten, daß Furandioxetane direkte Vorstufen der *cis*-Diacylepoxide 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) O₂, Tetraphenylporphyrin(TPP), *hν*, CH₂Cl₂, -35 °C, 1.5 h, ca. 100%; b) CCl₄, -20 °C, 48 h, ca. 75%; c) Kieselgel, Pentan, -40 °C, 74%; d) CCl₄, 20 °C, 12 h, ca. 85%; **4:5** = 40:60; e) 1 Mol-% Et₄NBr, CCl₄, 0 °C, 4 h, > 95%; **5**; f) Ph₂S, C₂D₂Cl₂, -100 °C, 1 min, > 95%; g) PPh₃, CCl₄, -80 °C, > 95%; h) [D₆]Dimethyldioxiran, [D₆]Aceton, -40 °C, 1.5 h, > 95%; i) 1.1 Äquiv. H₂O [D₆]Aceton, -20 °C, 1 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 in 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 Strukturvorschläge 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 Zersetzungsprodukt **4** und das Spiroepoxid **5** im Verhältnis von 40:60. Überraschenderweise lagerte sich das Dioxetan **3** durch Zugabe katalytischer Mengen (1 Mol-%) Et₄NBr 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 ¹³C-NMR-Signale bei δ = 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 H-NMR [b]: δ = 1.05, 1.06 (s, 6H), 1.76 (s, 3H), 2.15 (s, 2H), 2.23 (s, 3H), 2.30 (s, 2H); ¹³ C-NMR [c]: δ = 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, Fp = 63–64 °C (CH ₂ Cl ₂ /Pentan); ¹ H-NMR [b]: δ = 1.08, 1.19 (s, 6H), 1.76 (s, 3H), 1.86 (s, 3H), AB-System (δ _A = 2.22, δ _B = 2.38, J = 13.0 Hz, 2H); ¹³ C-NMR [c]: δ = 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): ν̄[cm ⁻¹] = 2970, 2870, 1670, 1625, 1465, 1385, 1300, 1230, 1150.
4 : ¹ H-NMR [e]: δ = 1.20 (s, 6H, CH ₃), 2.02 (s, 2H), 2.15 (s, 2H), 2.23 (s, 3H, CH ₃), 2.47 (s, 3H, CH ₃); ¹³ C-NMR [f]: δ = 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 H-NMR [e]: δ = 0.93 (s, 3H), 1.04 (s, 3H), 1.33 (s, 3H), 2.24 (s, 3H), 2.62 (m, 4H); ¹³ C-NMR [f]: δ = 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): ν̄[cm ⁻¹] = 2980, 2960, 1750, 1740, 1510, 1420, 1380, 1130.
6 : farbloses Pulver, Fp = 135–137 °C (Aceton); ¹ H-NMR [e]: δ = 1.10 (s, 6H), 2.33 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.52 (s, 2H), 2.59 (s, 2H); ¹³ C-NMR [f]: δ = 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): ν̄[cm ⁻¹] = 2980, 1705, 1670, 1610, 1365, 1240.
8 : ¹ H-NMR [b]: δ = 1.07 (s, 6H, CH ₃), 1.42 (s, 3H, CH ₃), 1.49 (s, 3H, CH ₃), 2.18 (s, 2H), 2.24 (s, 2H); ¹³ C-NMR [c]: δ = 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 Ph₂S (Schritt f) oder Ph₃P (Schritt g) ergab das Endion **6**. Das zu erwartende Epoxid **7** konnte nicht einmal bei -100 °C in Spuren ¹H- oder ¹³C-NMR-spektroskopisch beobachtet werden.

Bis heute sind keine stabilen Furanepoxide 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 [D₆]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 Furanepoxid **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 Furanepoxid **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 Furan-dioxetans 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]

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

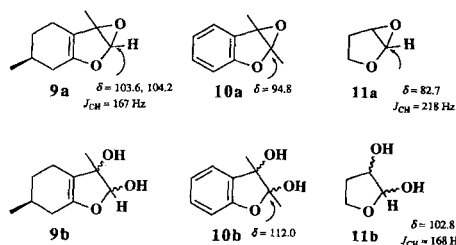
Von Satoru Onaka*, Hiroyuki Furuta und Shigeru Takagi

Die Bedeutung von $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ -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 $\text{C}-\text{H}$ -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 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{OC}-\text{M}$ -Wechselwirkung, sei es als $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindung oder als Wechselwirkung zwischen $\text{C}-\text{H}$ 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 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{OC}-\text{M}$ -Wechselwirkung eingefroren. Wir stellen hier ein zufällig gefundenes Beispiel vor, bei dem solch eine $\text{C}-\text{H}\cdots\text{OC}-\text{M}$ -Wechselwirkung für eine der Konformationen eines Carbonyl(methylcyclopentadienyl)mangankomplexes verantwortlich ist.

$[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2\text{Fe}]$ **1**

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

- [1] W. Adam, L. Hadjipapoglou, 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. Iesce, F. Cermola, M. C. Graziano, G. Cimminiello, R. Scarpati, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 1855–1858; d) M. R. Iesce, M. C. Graziano, F. Cermola, R. Scarpati, *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 Furanepoxid **9a** aufgrund von ^{13}C -NMR Daten postuliert. Die Reaktionsbedingungen widersprechen unseren Erfahrungen mit den relativ stabilen Benzofuranepoxiden **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. Brennan, 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.

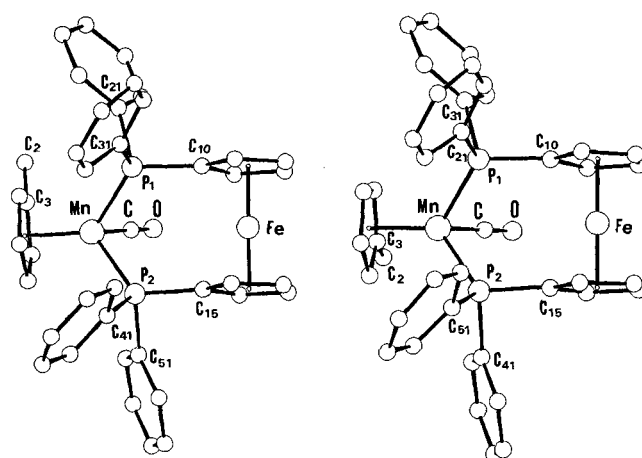


Abb. 1. Links: Molekülstruktur von **1a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Mn-P1 2.2274(9), Mn-P2 2.2096(8), Mn-C 1.741(3), C-O 1.172(4), C2-C3 1.502(5), Mn-C3 2.161(3), Mn-C4 2.125(4), Mn-C5 2.124(4), Mn-C6 2.156(3), Mn-C7 2.160(3). Rechts: Molekülstruktur von **1b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: 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-C5 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.