

[5] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.

[6] A. Pfeil, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 838; T.-M. Garrett, U. Koert, J.-M. Lehn, *J. Phys. Org. Chem.* **1992**, *5*, 529.

[7] J.-M. Lehn in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach), VHCA, Basel/VCH, Weinheim, **1992**, S. 447.

[8] G. Struckmeier, U. Thewalt, J.-H. Fuhrhop, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 278.

[9] M. Barley, E. C. Constable, S. A. Corr, R. C. S. McQueen, J. C. Nutkins, M. D. Ward, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2655.

[10] C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2920.

[11] K. Potts, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1990**, *99*, 741.

[12] M.-T. Youinou, R. Ziessl, J.-M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2144.

[13] C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattrapani, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7440.

[14] E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1256.

[15] E. C. Constable, R. Chotalia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 64.

[16] J. D. Cane, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 649.

[17] J. Hall, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.

[18] B. R. Serr, K. A. Andersen, C. M. Elliott, O. P. Anderson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4499.

[19] J. Libman, Y. Tor, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5880.

[20] A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1490.

[21] Ein zu **5** analoger Ligand (mit CH_2OCH_2 -Einheiten zwischen den bpy-Gruppen) ist bereits früher über einen anderen Syntheseweg synthetisiert worden: Y. He, J.-M. Lehn, unveröffentlicht.

[22] W. H. F. Sasse, C. P. Whittle, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1347; G. M. Badger, W. H. F. Sasse, *ibid.* **1956**, 616.

[23] F. Ebmayer, F. Vöggle, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1725; A. D. Hamilton, H.-D. Rubin, A. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7255.

[24] $[\text{Ni}(\text{5',5'-dimethylbipyridin})_3\text{ClO}_4]$, wurde ähnlich wie $[\text{Ni}(\text{5',5'-dimethylbipyridin})_3\text{Cl}]$ [25] hergestellt, UV/VIS-Spektrum in $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ (9/1): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] \epsilon = 255$ (43 500), 304 (47 000), 316 (44 000), 520 (10).

[25] M. W nicholas, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6946.

[26] a) Röntgenstrukturanalyse von $1(\text{ClO}_4)_6$, $(\text{C}_{108}\text{H}_{96}\text{N}_{18}\text{O}_{24}\text{Cl}_6\text{Ni}_3)$, $M = 2418.9$; rosa Kristalle ($0.30 \times 0.25 \times 0.20 \text{ mm}^3$). Zunächst wurde eine trigonale Elementarzelle ermittelt mit $a = 24.594 \text{ \AA}$, $\alpha = 31.9^\circ$; die Überprüfung von Intensitäten, die über die C_3 -Achse in Beziehung standen, ergab jedoch für mehrere starke und mittelstarke Reflexe sehr hohe Abweichungen ($> 25\%$), d.h. $1(\text{ClO}_4)_6$ wurde als monoklin angenommen, Raumgruppe $C2$ mit $a = 23.418(4) \text{ \AA}$, $b = 13.518(3) \text{ \AA}$, $c = 24.598(4) \text{ \AA}$, $\beta = 108.52(2)^\circ$, $V = 7383.8 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.088$, $F(000) = 2496$, $\mu = 5.471 \text{ cm}^{-1}$. Die durch langsames Verdampfen von Acetonitril/Wasser-Lösungen erhaltenen Kristalle wiesen entweder schon in der Mutterlauge oder nach wenigen Minuten an der Luft Risse auf. Ein rissfreier Kristall wurde aussortiert und auf einen nichtrotierenden Goniometerkopf montiert. Bei dem Versuch, auf einem Enraf-Nonius-Diffraktometer unter Verwendung von Mo_K -Strahlung, $\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$ (Graphitmonochromator), bei -100°C eine Orientierungsmatrix zu finden und die Daten zu sammeln, zeigte der Kristall nach 12 h kein Beugungsvermögen und hatte Risse. Die Daten wurden daher bei Raumtemperatur aufgenommen ($\theta/20$ -Scans, $4 < 2\theta < 60^\circ$). Drei Standardintensitäten zeigten während der Aufnahme einen Abfall von 34% und wurden über eine lineare, zeitabhängige Funktion korrigiert. Dabei wurden semiempirische Absorptionskorrekturen, basierend auf den Ψ -Kurven von vier Reflexen, angewandt. Zu diesem Zeitpunkt wurde das gesamte Datenset auf die vermeintlich vorhandene C_3 -Achse hin überprüft; die Daten wurden hierzu unter Annahme einer trigonalen Elementarzelle transformiert und die Intensitäten gemittelt. Der Gesamt- $R_{\text{int}}(I)$ -Faktor lag mit 0.24 jedoch sehr viel höher als normalerweise zu erwarten, weshalb ein monoklines System angenommen wurde. Die systematischen Auslösungen ($h\bar{k}l$ ($h + k = 2n + 1$)) sowie die E-Statistik und der Nz -Test deuten auf die Raumgruppe $C2$ oder Cm hin. Wegen $Z = 2$ muß das Kation **1** eine spezielle Punktlage der Raumgruppe besetzen; die einzige Möglichkeit besteht in einer C_2 -Achse, d.h. die tatsächliche Raumgruppe ist C_2 . Die Struktur wurde durch Kombination von Patterson-, Differenz-Fourier- und Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung des Enraf-Nonius-Molen/Vax-Softwarepakets [26b] gelöst (F -Verfeinerungen, $w = 1/\sigma^2$, $\sigma^2(F^2) = \sigma^2 \text{ counts} + (pI)^2$, $p = 0.08$). Eines der Anionen ist gut aufgelöst, für das zweite wurde nur das Chloratom gefunden, das dritte konnte überhaupt nicht lokalisiert werden (dieses Anion ist möglicherweise in den Kanälen der Struktur fehlgeordnet). Beim Versuch über einen Vergleich von xyz - mit $-x-y-z$ -Verfeinerungen die absolute Konfiguration zu ermitteln, erwiesen sich die Unterschiede als zu klein für eine klare Aussage. Mikroverzwilligung [35] oder lamellare Verzwilligung [36] sind nicht auszuschließen. $R(F) = 0.105$, $R_w(F) = 0.134$ für 2721 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ und 599 Variablen. Maximale Restelektrodenrichte = 0.8 e\AA^{-3} . Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden. – Kristalle von $1(\text{PF}_6)_6$, $[\text{Ni}_3(\text{N}_3\text{C}_3\text{H}_3)_2]^{\text{3+}} \cdot 6\text{PF}_6^-$ wurden ebenfalls unter Verwendung von $\text{Cu}_\text{K}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) auf einem Philips-PW1100/16-Diffraktometer bei Raumtemperatur vermessen. Der Komplex ist isostruktuell zu $1(\text{ClO}_4)_6$, $a = 23.454(4) \text{ \AA}$, $b = 13.535(3) \text{ \AA}$, $c = 24.619(4) \text{ \AA}$, $\beta = 108.45(2)^\circ$. Die Zahl der brauchbaren Daten war jedoch zu gering und die Ergebnisse damit schlechter als für $1(\text{ClO}_4)_6$. b) B. A. Frenz, „The Enraf-Nonius CAD4-SDP“ in *Computing in Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, H. Van Koningsveld, G. C. Bassi), Delft University Press, **1978**, S. 64–71.

[27] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, Heidelberg, 1984.

[28] G. E. Schulz, R. H. Schirmer, *Principles of Protein Structure*, Springer, Heidelberg, 1979.

[29] C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, *5*, 254.

[30] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Holm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1843.

[31] a) Zur Messung des Circulardichroismus wurden unter einem polarisierenden Mikroskop Kristalle von $1(\text{ClO}_4)_6$ ausgewählt. Die CD-Spektren wurden in $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$ (9/1) innerhalb von 2 h nach Lösen des Kristalls aufgenommen, wobei die Konzentration der Lösung durch Messung der Absorption bei 320 nm gemessen wurde. b) J. Ferguson, C. J. Hawkins, N. A. P. Kane-Maguire, H. Lip, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 771.

[32] $[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ verliert bei Raumtemperatur in wässriger Lösung in ca. 15 min die Hälfte seiner optischen Aktivität, siehe: G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1931**, 2213.

[33] Vergleichbare Fälle von Verzwilligung in chiralen Kristallen sind beschrieben, z.B. für Helicene [34] und andere Verbindungen [35]. Wir danken Prof. J. D. Dunitz für eine Diskussion dieser Charakteristika.

[34] B. S. Green, M. Knosow, *Science* **1981**, *214*, 795; R. H. Martin, M. J. Marchant, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 343.

[35] A. Karrer, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1987**, *43*, 430.

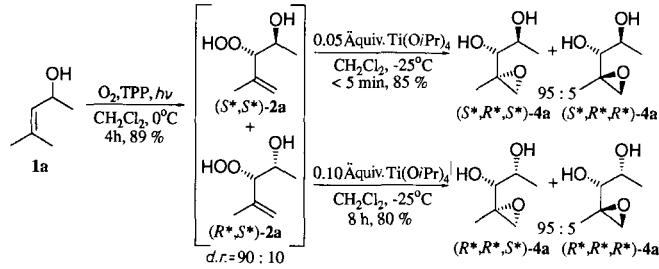
[36] D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445.

[37] P. Baxter, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69.

Titankatalysierte Epoxy-Hydroxylierung von Allylalkoholen: Eine effiziente diastereoselektive Synthese von Epoxydiolen**

Von Waldemar Adam* und Bernd Nestler

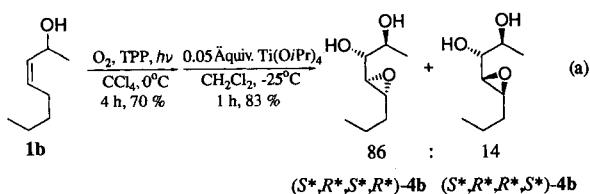
Die Titan(IV)-katalysierte Epoxidation von Allylalkoholen mit *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) ermöglicht einen effizienten Zugang zu synthetisch wertvollen Epoxyalkoholen^[11]. Mit Allylhydroperoxiden, die durch En-Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Olefinen darstellbar sind, können Epoxyalkohole direkt ohne Zusatz von Sauerstoffdonorreagentien hergestellt werden^[21]. In dieser „Epoxy-Hydroxylierung“ von Olefinen spielen die intermedial generierten Allylhydroperoxide eine doppelte Rolle, nämlich die des Sauerstoffdonors und, nach dem Sauerstofftransfer, die des Sauerstoffacceptors in Form des Allylalkohols. Wir berichten im folgenden, daß sich durch diese Methode auch der chirale Allylalkohol **1a** regio- und diastereoselektiv in das Epoxydiol **4a** überführen



Schema 1. Stereoselektive Umwandlung des Allylalkohols **1a** in die Epoxydiol **4a**. TPP = Tetraphenylporphyrin. Die Sternchen an *R* und *S* geben an, daß es sich um relative Konfigurationen handelt.

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dipl.-Chem. B. Nestler
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, W-8700 Würzburg
Telefax: Int. +931/888-4606

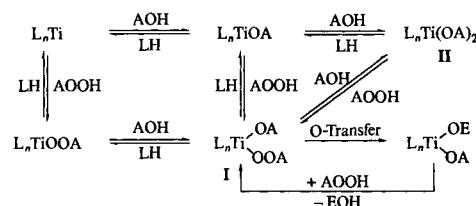
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347: „Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



ren lässt, wobei dem Hydroperoxyhomoallylalkohol **2a**^[3] eine Schlüsselstellung zukommt (Schema 1). Ein Vorteil dieser Epoxy-Hydroxylierung von Allylalkoholen besteht darin, daß bis zu vier benachbarte Chiralitätszentren mit vorhersagbarer Konfiguration aufgebaut werden können. Dies wird anhand der Umsetzung des Allylalkohols **1b** demonstriert [Gl. (a)].

Bemerkenswert ist die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Epoxidation, vor allem da α,β -ungesättigte Diole generell schlechte Substrate für titaninduzierte Epoxidationen sind^[4]. So konnte die Umsetzung des von (S^*,S^*) -**2a** abgeleiteten Diols (S^*,S^*) -**3a** (nicht gezeigt) mit TBHP in Gegenwart von $Ti(OiPr)_4$ nicht realisiert werden. Obwohl zehnmal soviel Katalysator verwendet wurde wie bei der direkten Transformation des Hydroperoxids (S^*,S^*) -**2a**, entstand selbst bei drei Tagen Reaktionszeit kein Epoxydiol **4a**.

Eine Erklärung für diese stark unterschiedliche Reaktivität läßt sich aus dem vorgeschlagenen Mechanismus^[5] derartiger metallkatalysierter Reaktionen ableiten (Schema 2). Zunächst

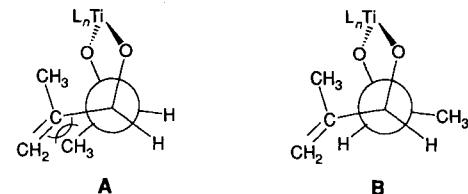


Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus [5] für metallkatalysierte Epoxidationen. AOH = Vinyldiol **3**, AOOH = Hydroperoxid **2**, EOH = Epoxydiol **4**.

wird der Komplex **I**, in dem sowohl das allylische Substrat **3** (AOH, Sauerstoffacceptor) als auch das Hydroperoxid **2** (AOOH, Sauerstoffdonor) an das Titan gebunden sind, reversibel durch sukzessiven Ligandenaustausch gebildet. Der irreversibel verlaufende Sauerstofftransfer erfolgt dann in diesem „beladenen Komplex“ und führt zum koordinierten Epoxid **4**. Im Hinblick auf die Kinetik ist hierbei vorteilhaft, daß das Hydroperoxid **2** (AOOH) durch den Sauerstofftransfer direkt in der Koordinationssphäre des Titans in das allylische Substrat **3** (AOH) umgewandelt wird. Zur Regeneration des beladenen Komplexes **I** und somit zur Vervollständigung des Katalysezyklus ist daher lediglich der Austausch des Epoxydiols **4** (EOH) gegen das Hydroperoxid **2** (AOOH) notwendig. Im Falle des „dreizähnigen“ Hydroperoxids **2** sollte dieser Ligandenaustausch schnell erfolgen. Wird jedoch TBHP als Sauerstoffdonor verwendet, so ist zu erwarten, daß die Substitution des dreizähnigen Epoxydiols **4** durch das zweizähnige TBHP ungünstig ist. Folglich sollte die Epoxidation mit TBHP langsamer als die direkte Transformation des Hydroperoxids verlaufen. Da zudem in derartigen Umsetzungen mit TBHP üblicherweise nur geringe Mengen $Ti(OiPr)_4$ zum Einsatz kommen, ist anzunehmen, daß alle Koordinationsstellen des Katalysators vom zweizähnigen Diol **3a** (**II** in Schema 2) besetzt sind, was bereits die Bildung des beladenen Komplexes **I** deutlich erschwert.

Der in den Epoxy-Hydroxylierungen der diastereomeren Hydroperoxyalkohole (S^*,S^*) -**2a** und (R^*,S^*) -**2a** beobachtete substantielle Reaktivitätsunterschied ist sowohl aus me-

chanistischer Sicht interessant als auch von Nutzen für die Synthese. Während (S^*,S^*) -**2a** nach Zusatz katalytischer Mengen $Ti(OiPr)_4$ bereits innerhalb weniger Minuten vollständig abreagiert, sind zur Umsetzung des Diastereomers (R^*,S^*) -**2a** unter ähnlichen Bedingungen mehrere Stunden nötig (Schema 1); dennoch werden die Epoxydiol in beiden Fällen mit hoher Diastereoselektivität gebildet (*d.r.* = 95:5). Hieraus läßt sich schließen, daß die Allylalkohole (S^*,S^*) -**3a** und (R^*,S^*) -**3a** im beladenen Komplex **I** unterschiedlich stark an das Titan gebunden sind. Diese Vermutung wird durch Kontrollversuche bestätigt. So führt die Zugabe einer äquimolaren Menge $Ti(OiBu)_4$ zu einer Lösung von (S^*,S^*) -**3a** zu einem vollständigem Verschwinden der CHO-Resonanzen im 1H -NMR-Spektrum. Dies belegt, daß (S^*,S^*) -**3a** komplett an das Titan gebunden ist. Im Gegensatz hierzu komplexiert Titan unter gleichen Bedingungen bestenfalls geringe Mengen (R^*,S^*) -**3a**, da die entsprechenden CHO-Signale keine Veränderung zeigen, d. h. denen des freien Diols entsprechen. Diese unterschiedlichen Koordinationseigenschaften beider Diastereomere (S^*,S^*) -**3a** und (R^*,S^*) -**3a** resultieren vermutlich aus ungünstigen sterischen Wechselwirkungen zwischen der Isopropenyl- und der Methylgruppe, die beim (R^*,S^*) -konfigurierten Diol (Struktur **A**), nicht aber beim (S^*,S^*) -konfigurierten (Struktur **B**) auftreten.



Neben diesen mechanistischen Gesichtspunkten ist der Reaktivitätsunterschied der beiden diastereomeren Hydroperoxyde in der Titan(IV)-katalysierten Epoxy-Hydroxylierung auch von Bedeutung für die Synthese. Dieser ermöglicht eine kinetische Trennung von Diastereomerengemischen der Hydroperoxide **2a**, die bei der Photooxygenierung des chiralen Allylalkohols **1a** erhalten werden (Schema 1). So läßt sich der Allylalkohol **1a** in einem zweistufigen Eintopfverfahren diastereoselektiv in die Epoxydiol (S^*,R^*,S^*) - und (S^*,B^*,R^*) -**4a** (*d.r.* = 95:5) überführen, indem einfach eine katalytische Menge $Ti(OiPr)_4$ zu einer photooxygenierten Lösung des Allylalkohols **1a** gegeben und die Reaktion nach vollständiger Umsetzung des Hydroperoxids (S^*,S^*) -**2a** abgebrochen wird.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß chirale Allylalkohole durch Photooxygenierung und nachfolgenden Titan(IV)-katalysierten Sauerstofftransfer effizient und diastereoselektiv zu Epoxydiolen umgesetzt werden können. Im Falle des Allylalkohols **1a** als Substrat entstehen hierdurch drei benachbarte Chiralitätszentren mit vorhersagbarer Konfiguration, während beim Substrat **1b** sogar vier Zentren fixiert werden. Durch Verwendung von enantiomerenreinen Allylalkoholen sollten optisch aktive Epoxydiol, potentiell nützliche Bausteine für die asymmetrische Synthese, darstellbar sein. Ein für das mechanistische Verständnis sowie für präparative Anwendungen entscheidendes Ergebnis ist, daß für Titan(IV)-katalysierte Epoxidationen von zweizähnigen En-Diolen dreizähnige Hydroperoxide als effektive Sauerstoffdonoren notwendig sind.

Experimentelles

Eine Lösung von 264 mg (2.00 mmol) (S^*,S^*) -**2a** in 4 mL CH_2Cl_2 wurde bei $-25^\circ C$ in Gegenwart von Molekularsieb (4 Å) mit 29 μL (5 Mol-%) $Ti(OiPr)_4$

versetzt. Nach 5 min wurde die Reaktionslösung mit 4 mL Diethylether verdünnt, und unter kräftigem Rühren wurden 0.1 mL Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde weitere 30 min gerührt, anschließend das Solvens evaporiert (18 Torr, 20 °C) und der Rückstand *sofort* an Kieselgel mit Diethylether als Eluens säulenchromatographisch gereinigt. Die Ausbeute betrug 224 mg (85%) **4a** [(S*,R*,S*):(S*,R*,R*) = 95:5], farblose Blättchen, Fp = 71–72 °C.

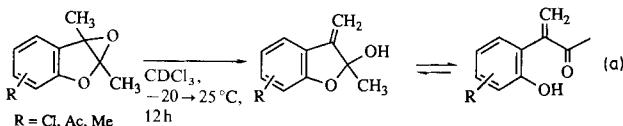
Eingegangen am 3. Dezember 1992 [Z 5725]

[1] a) T. Itoh, K. Jitsukawa, K. Kaneda, S. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 159–169; b) E. D. Mihelich, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4729–4732; c) B. E. Rossiter, T. R. Verhoeven, K. B. Sharpless, *ibid.* **1979**, 4733–4736; d) V. S. Martin, S. S. Woodard, T. Katsuki, Y. Yamada, M. Ikeda, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6237–6240; e) M. G. Finn, K. B. Sharpless in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, FL, USA, **1985**, S. 247.
[2] a) W. Adam, A. Griesbeck, E. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 2839–2842; b) W. Adam, S. Kömmerling, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnerring, M. Schwarm, E. Staab, A. Zahn, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2151–2155; c) W. Adam, M. Braun, A. Griesbeck, V. Lucchini, E. Staab, B. Will, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 203–212.
[3] W. Adam, B. Nestler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6549–6550.
[4] a) S. Takano, Y. Iwabuchi, K. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2786–2787; b) *Synlett* **1991**, 548–550.
[5] S. S. Woodward, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 106–113.

Epoxidation von 2-Methyl-3-phenylbenzofuranen mit Dimethyldioxiran: eine neuartige reversible Valenzisomerisierung zwischen Benzofuranepoxiden und Chinonmethiden, deren Umlagerungen, Methanolyse und Cycloadditionschemie**

Von Waldemar Adam*, Lazaros Hadjiarapoglou, Karl Peters und Markus Sauter

2,3-Dimethylbenzofuranepoxide sind äußerst thermolabile Verbindungen^[1], die bereits bei –20 °C durch eine 1,3-Wasserstoffverschiebung unter Beteiligung der 3-Methylgruppe in Halbacetale umlagern, die mit den ringgeöffneten Phenolen im Gleichgewicht stehen [Gl. (a)]. Andere Substituenten, z.B. eine 3-Phenyl- anstatt einer 3-Methylgruppe, sollten es ermöglichen, die Chemie dieser neuartigen Benzofuranepoxide aufzuklären.



Tatsächlich ergab die Epoxidation der 2-Methyl-3-phenylbenzofuranen **1** mit Dimethyldioxiran quantitativ die erwarteten Epoxide **2** oder deren valenzisomere Chinonmethide **3**, die sich bei –25 °C spektroskopisch charakterisieren lassen. Aus den chemischen Transformationen (Schema 1) geht hervor, daß die Benzofuranepoxide **2** und die Chinonmethide **3**

über eine neuartige reversible Valenzisomerisierung (**2** ⇌ **3**) im Gleichgewicht stehen.

Die Reaktion des Benzofurans **1a**^[2] mit Dimethyldioxiran (in Aceton^[3]) ergab bei –70 bis –20 °C innerhalb von 4 h quantitativ das bisher unbekannte Epoxid **2a**. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man **2a** als rotes Öl. Die ¹H-NMR- [Methylgruppe bei δ = 1.73 (s, 3 H)] und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten (Singulets bei δ = 70.6 und 96.4) bestätigen die Epoxidstruktur von **2a**. Da das Epoxid **2a** selbst kein Chromophor enthält, um im sichtbaren Bereich zu absorbieren, muß die rote Farbe vom Chinonmethid **3a** herrühren, das durch Valenzisomerisierung aus dem Epoxid entsteht; jedoch reichen die geringen Anteile von **3a** nicht aus, um dieses IR- und NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Diese Isomerisierung ist analog zu der von Furanen zu *cis*-Endionen, wenn diese mit *meta*-Chlorperbenzoësäure (CPBA)^[4] oder Dimethyldioxiran^[5] oxidiert werden. Eine ähnliche, aber allerdings irreversible Valenzisomerisierung wurde bei der Umlagerung von 2*H*-Chromenen zu Oxabenzobicyclohexenen gefunden^[6].

In Lösung zersetzt sich das Epoxid **2a** bei Raumtemperatur innerhalb von drei Tagen zu einem komplexen Gemisch aus vielen Verbindungen; in Anwesenheit katalytischer Mengen an Tetraethylammoniumbromid lagert sich **2a** hingegen bei 40 °C innerhalb von acht Stunden nahezu quantitativ in Benzofuran-2-on **4a** um^[7]. Mit Methanol reagiert **2a** bei 20 °C in 30 min zum Halbacetat **5a** (*d.r.* = 50:50), das nach Säulenchromatographie in 76 % Ausbeute als farblose Nadeln (Fp = 102–102.5 °C, Et₂O/Petrolether) isoliert wurde^[8]. Im Gegensatz zu den entsprechenden Halbacetalen, die von den 3-methylsubstituierten Benzofuranepoxiden^[1] stammen, geht **5a** keine Ringöffnung zum Tautomer **5'** ein.

Eine unerwartete Reaktion des Epoxids **2a** war dessen Cycloaddition mit Tetracyanethylen (TCNE) zu dem Benzofurofuran **6a**, das in 96 % Ausbeute als farblose Nadeln (Fp = 183–184 °C, Et₂O/Petrolether) isoliert wurde^[8]. Mit Ethylvinylether im Überschuß reagiert das Epoxid **2a** bei Raumtemperatur in zwei Stunden zum Addukt **7a**, dem Produkt einer inversen Diels-Alder-Reaktion; nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Säulenchromatographie wurde **7a** in 86 % Ausbeute als farbloses Pulver (Fp = 72–73 °C, Et₂O/Petrolether) erhalten^[8]. **6a** und **7a** wurden durch Kristallstrukturanalysen^[9] charakterisiert (Abb. 1).

Im Gegensatz zu **1a** lieferte das Benzofuran **1b**^[10] mit Dimethyldioxiran nicht das erwartete Epoxid **2b**, sondern quantitativ das Chinonmethid **3b** als roten Feststoff. Die Struk-

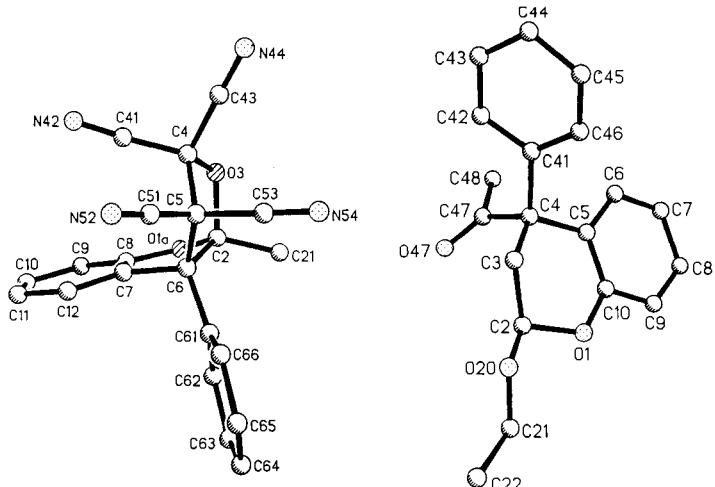


Abb. 1. Strukturen des Benzofurofurans **6a** (links) und des Benzodihydropyrans **7a** (rechts) im Kristall (ORTEP).

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. L. Hadjiarapoglou, Dipl.-Chem. M. Sauter
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
Telefax: Int. +49/931/888-4606

Dr. K. Peters
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, D-7000 Stuttgart 80

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