

- [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), VCHA, 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. Ziesel, J.-M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2144.
- [13] C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattropiani, 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. Ebmayr, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1725; A. D. Hamilton, H.-D. Rubin, A. Bocarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7255.
- [24] $[\text{Ni}(5,5'\text{-dimethylbipyridin})_3](\text{ClO}_4)_2$ wurde ähnlich wie $[\text{Ni}(5,5'\text{-dimethylbipyridin})_3]\text{Cl}_2$ [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. Nicholas, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6946.
- [26] a) Röntgenstrukturanalyse von $\text{I}(\text{ClO}_4)_6 \cdot (\text{C}_{108}\text{H}_{96}\text{N}_{18}\text{O}_{24}\text{Cl}_6\text{Ni}_3)$, $M = 2418.9$; 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. $\text{I}(\text{ClO}_4)_6$ wurde als monoklin angenommen, Raumgruppe $C2$ mit $a = 23.418(4)$, $b = 13.518(3)$, $c = 24.598(4) \text{ \AA}$, $\beta = 108.52(2)^\circ$, $V = 7383.8 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $Q_{\text{best}} = 1.088$, $F(000) = 2496$, $\mu = 5.471 \text{ cm}^{-1}$. 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 MoK_α -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 ($\theta/2\theta$ -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 Datenmaterial 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 Auslöschungen ($hkl(h+k=2n+1)$) sowie die E-Statistik und der N z -Test deuteten 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 [26 b] 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. Mikroverzerrung [35] oder lamellare Verzerrung [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 Restelektrodenichte = 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 $\text{I}(\text{PF}_6)_6$, $[\text{Ni}_3(\text{N}_6\text{C}_{36}\text{H}_{32})_3]^{6+} \cdot 6\text{PF}_6^-$ wurden ebenfalls unter Verwendung von CuK_α -Strahlung (Graphitmonochromator) auf einem Philips-PW1100/16-

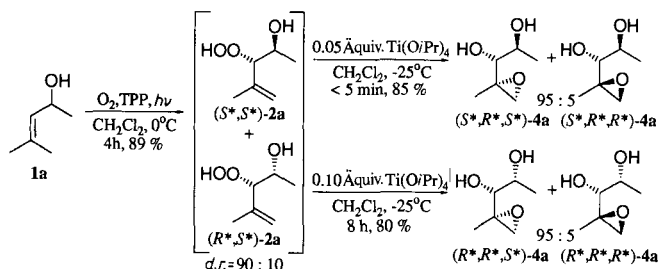
Diffraktometer bei Raumtemperatur vermessen. Der Komplex ist isostrukturell zu $\text{I}(\text{ClO}_4)_6$, $a = 23.454(4)$, $b = 13.535(3)$, $c = 24.619(4) \text{ \AA}$, $\beta = 108.45(2)^\circ$. Die Zahl der brauchbaren Daten war jedoch zu gering und die Ergebnisse damit schlechter als für $\text{I}(\text{ClO}_4)_6$. b) B. A. Frenz, „The Enraf-Nonius CAD4-SDP“ in *Computing in Crystallography* (Hrsg.: H. Schenk, R. Olthoff-Hazekamp, H. Van Koningveld, 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 Circular Dichroismus wurden unter einem polarisierenden Mikroskop Kristalle von $\text{I}(\text{ClO}_4)_6$ 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 Verzerrung 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. Knossow, *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. Philip, 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

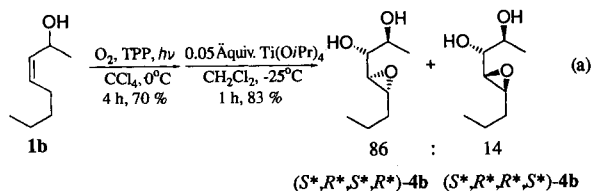
Die Titan(IV)-katalysierte Epoxidation von Allylalkoholen mit *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) ermöglicht einen effizienten Zugang zu synthetisch wertvollen Epoxyalkoholen^[1]. Mit Allylhydroperoxiden, die durch En-Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit Olefinen darstellbar sind, können Epoxyalkohole direkt ohne Zusatz von Sauerstoffdonorreagentien hergestellt werden^[2]. In dieser „Epoxy-Hydroxylierung“ von Olefinen spielen die intermediär 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** überfüh-



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

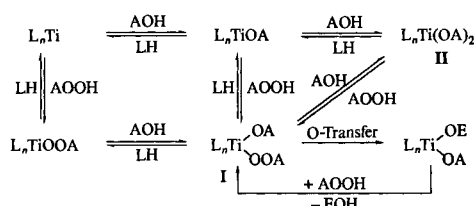
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347: „Selektive Reaktionen Metall-aktiverter Moleküle“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



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 Dirole 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

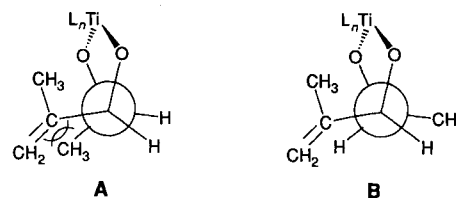


Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus [5] für metallkatalysierte Epoxidationen. AOH = Vinyldiol **3**, AOOH = Hydroperoxid **2**, EOH = Epoxydiol **4**.

wird der Komplex **I**, in dem sowohl das allylische Substrat **3** (AOH, Sauerstoffakzeptor) 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 Epoxyd **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 „dreizähligen“ Hydroperoxids **2** sollte dieser Ligandenaustausch schnell erfolgen. Wird jedoch TBHP als Sauerstoffdonor verwendet, so ist zu erwarten, daß die Substitution des dreizähligen Epoxydiols **4** durch das zweizählige 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 zweizähligen 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 Epoxydirole 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 CHOH-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 CHOH-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 Hydroperoxide in der Titan(IV)-katalysierten Epoxy-Hydroxylierung auch von Bedeutung für die Synthese. Dieser ermöglicht eine kinetische Trennung von Diastereomergemischen 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 Epoxydirole (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 Epoxydirole, 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 zweizähligen En-Diolen dreizählige Hydroperoxide als effektive Sauerstoffdonoren notwendig sind.

Experimentelles

Eine Lösung von 264 mg (2.00 mmol) (S*,S*)-**2a** in 4 mL CH₂Cl₂ wurde bei -25 °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.

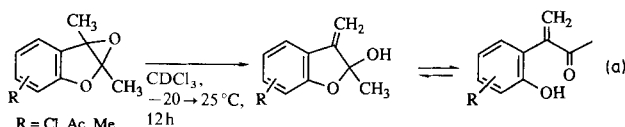
Eingegangen am 3. Dezember 1992 [Z 5725]

- [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 Schnering, 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 Hadjirapoglou, 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-phenylbenzofurane **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**

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. L. Hadjirapoglou, Dipl.-Chem. M. Sauter
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, W-8700 Würzburg
Telefax: Int +931/888-4606
Dr. K. Peters
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, W-7000 Stuttgart 80

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

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, 3H)] 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*-Endionien, wenn diese mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (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 Halbacetal **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'a** 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 farblores 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-

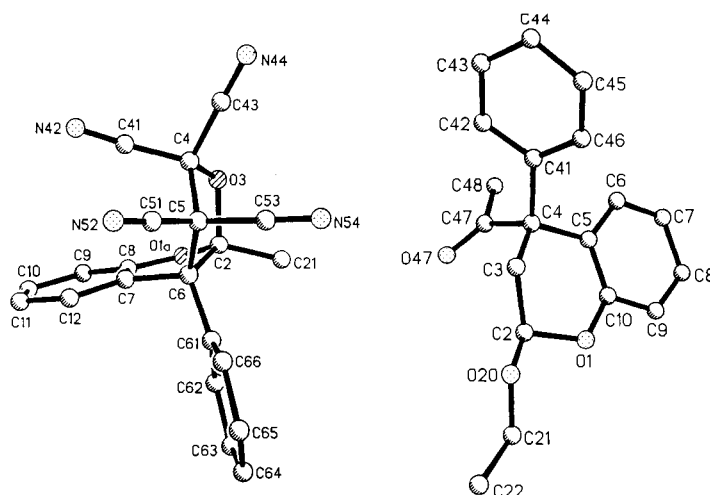


Abb. 1. Strukturen des Benzofurofurans **6a** (links) und des Benzodihydropyrans **7a** (rechts) im Kristall (ORTEP).