

## Epoxidierung von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien mit *m*-Chlorperbenzoesäure

Md. Abul Hashem, Elfriede Manteuffel und Peter Weyerstahl\*

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

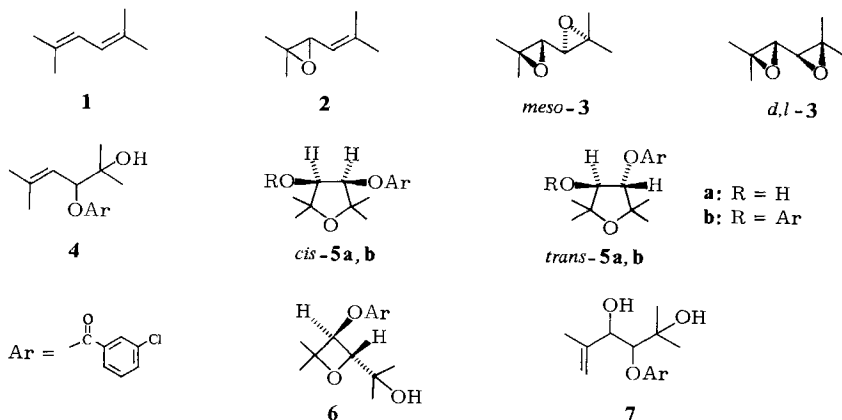
Eingegangen am 27. April 1984

### Epoxidation of 2,5-Dimethyl-2,4-hexadiene with *m*-Chlorperbenzoic Acid

Reaction of 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene (**1**) with equivalent amounts of MCPBA gives mainly the diol monobenzoate **4**. In presence of  $\text{NaHCO}_3$  the monoepoxide **2** is formed in moderate yield, but ring cleavage to **4** can not be totally suppressed. Excess MCPBA in a buffered system furnishes the bisadducts **3** and the tetrahydrofurans **5a** in comparable yields. Some side products (**5b**, **6**, **7**) are formed in small amounts.

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Stereochemie der Epoxidierung von 1,3-Dienen<sup>1)</sup> haben wir die Reaktion von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (**1**) mit *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Die einzige Publikation, die die Einwirkung einer Persäure (Peressigsäure/ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) auf eine so einfache Verbindung wie **1** beschreibt, gibt das Monoepoxid **2** mit 30% Ausbeute sowie eine nicht identifizierte hochsiedende Fraktion an<sup>2)</sup>. Ferner wurde **2** noch einmal auf völlig anderem Wege in einer Photolyse-Reaktion<sup>3)</sup> erhalten. Die Bisepoxide *meso*- und *d,l*-**3**, die im Gemisch mit anderen Substanzen durch Thermolyse eines entsprechenden polymeren Peroxids gebildet wurden, konnten getrennt und zugeordnet werden<sup>4)</sup>.

Bei der Reaktion von **1** mit äquimolaren Mengen MCPBA erhielten wir kein Monoepoxid **2**, sondern neben 1% **3** (Gemisch) etwa 80% **4**, das Reaktionsprodukt von **2** mit MCPBA. Dieses Verhalten gleicht dem des von uns untersuchten 1,4-Diphenylbutadiens<sup>1)</sup>. Offenbar sind solche Monoepoxide, die bei der protischen Ringöffnung besonders begünstigte, stabile Allylkationen wie das **4** zugrundeliegende Prenylkation bilden können, dafür sehr anfällig.



Wie hoch die Tendenz zur Öffnung des Oxirans ist, zeigt die Reaktion von **1** mit MCPBA in Gegenwart von  $\text{NaHCO}_3$ <sup>5)</sup>, ein Verfahren, bei dem normalerweise die Ringöffnung völlig unterdrückt wird. Zwar wurde hierbei **2** mit etwa 40% Ausbeute erhalten, es werden jedoch immer noch 28% **4** gebildet.

Nach diesen Ergebnissen schien eine Reaktion von **1** mit überschüssiger MCPBA ohne Pufferung ein aussichtsloses Verfahren zur Darstellung der Bisepoxide **3** zu sein. Vorversuche zeigten dann auch, daß ganz überwiegend Folgeprodukte von **3** gebildet werden. Immerhin ließen sich etwa 15% **3** isolieren, ein Hinweis darauf, daß die Zweitoxidation von intermediärem **2** relativ rasch erfolgen muß und daß erwartungsgemäß **3** gegenüber protischem Angriff stabiler ist als **2**.

Umsetzung von **1** mit überschüssiger MCPBA in Gegenwart von  $\text{NaHCO}_3$  ergab 41% eines Gemisches von *meso*- und *d,l*-**3**, die aus dem Reaktionsgemisch leicht abdestilliert und chromatographisch getrennt werden konnten. Durch Flash-Chromatographie einer hochsiedenden Destillatfraktion wurden mehrere Folgeprodukte isoliert, unter denen die Tetrahydrofurane *cis*- und *trans*-**5a** (6:4 nach <sup>1</sup>H-NMR) mit 29% den Hauptanteil darstellten. Sie entstehen durch doppelte Ringöffnung von **3b** unter Mitwirkung von MCPBA. Die Zuordnung der chromatographisch getrennten Isomeren ergibt sich aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Die Lagen der an C-3 bzw. C-4 stehenden Protonen unterscheiden sich deutlich, je nachdem ob sie jeweils das andere Proton (*cis*-**5a**,  $\delta$  = 4.18, 5.17) oder einen entschirmenden Rest (*trans*-**5a**,  $\delta$  = 4.34, 5.33) auf ihrer Seite des Fünfringes vorfinden.

Zu etwa 1.5% wurde als unpolarste Fraktion das Bisester-Gemisch *cis/trans*-**5b** erhalten, aus dem durch Rechromatographie reines *cis*-**5b** gewonnen werden konnte. Bedingt durch die symmetrischen Strukturen sind die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sehr einfach, auch aus dem Gemisch heraus, zuzuordnen. *cis*-**5b** gibt sich durch die große Differenz der chemischen Verschiebungen ( $\delta$  = 1.33 bzw. 1.50) der Methylgruppen gegenüber den in recht ähnlicher Umgebung sich befindenden von *trans*-**5b** ( $\delta$  = 1.41 bzw. 1.45) zu erkennen.

In 2proz. Ausbeute wurde das Oxetan **6** isoliert, das durch eine zur Bildung von **5** analoge Reaktion, die in untergeordnetem Maße auch zum Vierring führen kann, entstanden sein muß. Die vicinale Kopplungskonstante von 6 Hz spricht für die *trans*-Stellung der beiden Protonen ( $\delta$  = 4.44, 5.32).

Als polarste Komponente wurde schließlich 1.5% des Diols **7** erhalten, dessen Entstehung man sich durch einfache Ringöffnung von **3** mit MCPBA und Umlagerung des noch vorhandenen Oxirans erklären kann. Diese erfolgt nicht erst während der Chromatographie, da im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts die charakteristischen Signale von **7** bereits vorhanden waren.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit. – Md. A. H. dankt dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD)* für ein Stipendium.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (TMS als innerer Standard): in  $\text{CDCl}_3$ , Bruker WH-400, wenn nicht anders angegeben. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (off resonance, TMS als innerer Standard): in  $\text{CDCl}_3$ , Varian CFT-20; Werte für Ar ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ) werden nicht angegeben. – IR-Spektren: in  $\text{CHCl}_3$ , Perkin-Elmer 257. – Massenspektren: Varian-MAT-711, 70 eV; bei Cl-haltigen Verbindungen wird nur der Peak für <sup>35</sup>Cl angegeben. – Sdpp.: Luftbadtemp. bei Kugelrohrdestillation (KRD). – Analysen: Mikroanalytische Abteilung des Instituts unter Leitung von Herrn Dr. R. Zeisberg. –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde jeweils frisch über eine Molekularsieb-Säule filtriert. – Bei allen Aufarbeitungen wurde die organische Phase mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. – SC: Kieselgel, mit 3% Wasser desaktiviert. – Flash-Chromatographie (FC): Kieselgel 60, Merck, Korngröße 0.040 – 0.063 mm. – PE = Petrolether.

*Epoxidierung von 1 mit MCPBA*

**A. Mit äquimolaren Mengen:** Zu einer Lösung von 5.50 g (50 mmol) 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (**1**) in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei 0°C unter Rühren 10.75 g (50 mmol) 80proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  langsam getropft. Nach Stehenlassen (4 h bei 0°C, dann über Nacht bei Raumtemp.) wird nacheinander je 2 mal mit den gesättigten Lösungen von  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  und NaCl ausgeschüttelt. Das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Es werden 12.6 g Rohprodukt erhalten. SC mit PE/Ether (9:1) ergibt nacheinander unumgesetztes **1**, 0.06 g (1%) **3** und 10.8 g (78%) 3-(*m*-Chlorbenzoyloxy)-2,5-dimethyl-4-hexen-2-ol (**4**), Sdp. 100–105°C/0.02 Torr. – IR: 3600 (OH), 1725, 1710  $\text{cm}^{-1}$  (Ester). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.27, 1.29 (2 s; 2 Me), 1.42 (s; OH), 1.78, 1.85 (2 s, br.;  $\text{Me}_2\text{C}=\text{}$ ), 5.28 (dq,  $J$  = 10 und 1 und 1 Hz; 4-H), 5.60 (d,  $J$  = 10 Hz; 3-H), 7.38, 7.52, 7.92, 8.00 (ABCD-Spektrum,  $J$  = 8 und 1 Hz; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 18.8, 25.0, 26.1, 26.3 (4 q; 4 Me), 72.7 (s; C-2), 78.5 (d; C-3), 119.5 (d; C-4), 140.4 (s; C-5), 164.7 (s; CO). – MS: kein Mol-Peak,  $m/e$  = 224 (10%), 139 (85), 111 (34), 68 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ClO}_3$  (282.8) Ber. C 63.71 H 6.77 Gef. C 63.50 H 6.63

**B. Mit äquimolaren Mengen unter Zusatz von  $\text{NaHCO}_3$** 

Zu einem heftig gerührten Gemisch von 5.50 g (50 mmol) **1**, 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 100 ml 5proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung werden unter Eiskühlung 10.75 g (50 mmol) 80proz. MCPBA in kleinen Portionen gegeben. Danach wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt, die organische Phase abgetrennt und je 2 mal mit 5proz. Natronlauge und Wasser gewaschen. Das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Durch KRD werden erhalten: 1,1-Dimethyl-2-(2-methyl-1-propenyl)oxiran (**2**), als 1. Fraktion, 2.61 g (42%), enthält etwa 5% **3** (nach  $^1\text{H-NMR}$  und GC), Sdp. 70–80°C/40 Torr, nach Redestillation über eine Mikro-Spaltröhrenkolonne Sdp. 86–88°C/80 Torr (Lit.<sup>2</sup>) 70–71°C/38 Torr<sup>7</sup>). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz) in  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta$  = 1.30, 1.37 (2 s; 1- $\text{Me}_2$ ), 1.83 (s, br.;  $\text{Me}_2\text{C}=\text{}$ ), 3.38 (d, br.,  $J$  = 7 Hz; 2-H), 5.05 (d,  $J$  = 7 Hz; HC=), – in  $\text{CCl}_4$ :  $\delta$  = 1.21, 1.30, 1.80, 3.18, 5.00 [Lit.<sup>3</sup>] (in  $\text{CCl}_4$ , 60 MHz):  $\delta$  = 1.20, 1.27, 1.77, 3.14, 4.96]. –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 18.4, 19.3, 24.8, 26.1 (4 q; 4 Me), 59.6 (s; C-1), 60.9 (d; C-2), 120.1 (d; CH=), 140.1 (s;  $\text{Me}_2\text{C}=\text{}$ ).

2. Fraktion: 4.01 g (28%) **4**.

**C. Mit überschüssiger MCPBA unter Zusatz von  $\text{NaHCO}_3$** 

Nach Reaktion wie unter B, jedoch mit 26.9 g (125 mmol) 80proz. MCPBA und 250 ml 5proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, werden 10.5 g Rohprodukt erhalten, die zunächst im Kugelrohr destilliert werden. Bei 60–80°C/15 Torr werden 2.90 g (41%) *meso*-, *d,l*-**3** (3:2 nach  $^1\text{H-NMR}$ ) erhalten, die nach SC mit PE/Ether (9:1) ergeben: *R*\*,*S*\*(*meso*)-3,3,3',3'-Tetramethyl-2,2'-bioxiran (*meso*-**3**), 1. Fraktion, Schmp. 60°C (Lit.<sup>4</sup>) 60°C). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.35, 1.42 (2 s; 4 Me), 2.64 (s; 2-, 2'-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 19.2, 24.4 (2 q; 4 Me), 58.3 (s; C-3, -3'), 60.3 (d; C-2, -2'). – MS:  $m/e$  = 142 ( $\text{M}^+$ , 1%), 127 ( $\text{M} - \text{Me}$ , 6), 111 (14), 97 (20), 83 (30), 71 (45), 58 (100).

*R*\*,*R*\*(*d,l*)-3,3,3',3'-Tetramethyl-2,2'-bioxiran (*d,l*-**3**), 2. Fraktion, Sdp. 75–78°C/16 Torr (Lit.<sup>4</sup>) 62°C/12 Torr). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.33, 1.34 (2 s; 4 Me), 2.72 (s; 2-, 2'-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 19.6, 24.4 (2 q; 4 Me), 57.6 (s; C-3, -3'), 61.4 (d; C-2, -2'). – MS:  $m/e$  = 142 ( $\text{M}^+$ , 0.5%), 127 ( $\text{M} - \text{Me}$ , 14), 83 (54), 71 (26), 59 (100).

Im Siedebereich 90–120°C/0.02 Torr werden 5.25 g eines Gemisches erhalten, die nach FC mit Pentan/steigende Ethermengen ergeben: *cis*- und *trans*-3,4-Bis(*m*-chlorbenzoyloxy)-2,2,5,5-tetramethyltetrahydrofuran (*cis*- und *trans*-**5b**), 1. Fraktion, 0.32 g (1.5%), 2:1 (nach  $^1\text{H-NMR}$ ), kristallin. Nach Umkristallisation aus PE wird *cis*-**5b** rein erhalten, Schmp. 118–120°C. – IR: 1730  $\text{cm}^{-1}$  (CO). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.33 (s; *t*-2,5-Me), 1.50 (s; *c*-2,5-Me), 5.57 (s; 3-, 4-H), 7.40, 7.56, 7.93, 8.01 (ABCD-Spektrum,  $J$  = 8 und 1 Hz; Ar-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 24.9, 28.9 (2 q; 2-,

5-Me<sub>2</sub>), 80.3 (s; C-2, -5), 83.3 (d; C-3, -4), 164.4 (s; CO). – MS (CI):  $m/e$  = 437 ( $M^+$  + 1, 100%), 299 ( $M$  – ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO, 60), 281 (40), 263 (18), 125 (58).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (437.3) Ber. C 60.42 H 5.07 Gef. C 60.36 H 5.01

*trans*-5b. – <sup>1</sup>H-NMR (aus dem Gemisch):  $\delta$  = 1.41, 1.45 (2 s; 2-, 5-Me<sub>2</sub>), 5.59 (s; 3-, 4-H), 7.33, 7.52, 7.83, 7.87 (ABCD-Spektrum,  $J$  = 8 und 1 Hz; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 24.6, 29.5 (2 q; 2-, 5-Me<sub>2</sub>), 78.7 (d; C-3, -4), 80.7 (s; C-2, -5), 164.3 (s; CO).

*cis*- und *trans*-4-(*m*-Chlorbenzoyloxy)-2,2,5,5-tetramethyltetrahydrofuran-3-ol (*cis*- und *trans*-5a), 2. Fraktion, 4.26 g (29%), 3:2 (nach <sup>1</sup>H-NMR). Nach Rechromatographie werden nach steigender Retentionszeit rein erhalten: *cis*-5a, Sdp. 80–100 °C/0.005 Torr (KRD). – IR: 3600–3300 (OH), 1720 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.29, 1.30, 1.35, 1.42 (4 s; 4 Me), 3.03 (d,  $J$  = 4 Hz; OH), 4.18 (dd,  $J$  = 7 und 4 Hz; 3-H), 5.17 (d,  $J$  = 7 Hz; 4-H), 7.42, 7.58, 7.93, 8.01 (ABCD-Spektrum,  $J$  = 8 und 1 Hz; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 24.2, 25.6, 28.9, 29.3 (4 q; 4 Me), 78.5 (s; C-2), 80.0 (s; C-5), 81.8 (d; C-3), 86.7 (d; C-4), 165.8 (s; CO). – MS: kein Mol-Peak,  $m/e$  = 283 ( $M$  – Me, 1%), 157 (22), 139 (100).

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>ClO<sub>4</sub> (298.8) Ber. C 60.30 H 6.41 Gef. *cis*-5a: C 60.39 H 6.57

Gef. *trans*-5a: C 60.21 H 6.35

*trans*-5a, Sdp. 110–115 °C/0.03 Torr (KRD). – IR: 3600–3300 (OH), 1720 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.31, 1.33, 1.35, 1.36 (4 s; 4 Me), 1.97 (d,  $J$  = 7 Hz; OH), 4.34 (dd,  $J$  = 7 und 5.5 Hz; 3-H), 5.33 (d,  $J$  = 5.5 Hz; 4-H), 7.43, 7.58, 7.95, 8.03 (ABCD-Spektrum,  $J$  = 8 und 1 Hz; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 23.6, 24.7, 29.5, 29.7 (4 q; 4 Me), 77.8 (d; C-3), 80.0 (s; C-2), 81.0 (d; C-4), 81.4 (s; C-5), 165.0 (s; CO). – MS: kein Mol-Peak,  $m/e$  = 283 ( $M$  – Me, 1%), 157 (20), 139 (100).

*trans*-3-(*m*-Chlorbenzoyloxy)-2-(1-hydroxy-1-methylethyl)-4,4-dimethyloxetan (6), 3. Fraktion, 0.31 g (2%), Sdp. 122 °C/0.09 Torr (KRD). – IR: 3600–3300 (OH), 1730 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.16, 1.26, 1.44, 1.53 (4 s; 4 Me), 1.61 (s; OH), 4.44 (d,  $J$  = 6 Hz; 2-H), 5.32 (d,  $J$  = 6 Hz; 3-H), 7.41, 7.57, 7.94, 8.01 (ABCD-Spektrum,  $J$  = 8 und 1 Hz; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 22.1, 22.8, 25.5, 27.2 (4 q; 4 Me), 69.5 (s; COH), 73.8 (d; C-2), 84.7 (s; C-4), 86.1 (d; C-3), 164.7 (s; CO).

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>ClO<sub>4</sub> (298.8) Ber. C 60.30 H 6.41 Gef. 6: C 60.07 H 6.25

Gef. 7: C 60.12 H 6.29

3-(*m*-Chlorbenzoyloxy)-2,5-dimethyl-5-hexen-2,4-diol (7), 4. Fraktion, ölig, 0.24 g (1.5%). – IR: 3600–3300 (OH), 1730 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.23, 1.30 (2 s; Me<sub>2</sub>C), 1.90 (d,  $J$  = 1 Hz; 5-Me), 3.75 (d,  $J$  = 8 Hz; 4-H), 5.15, 5.22 (q,  $J$  = 1 Hz und s, br.; H<sub>2</sub>C=), 5.47 (d,  $J$  = 8 Hz; 3-H), 7.39, 7.55, 7.91, 7.99 (ABCD-Spektrum,  $J$  = 8 und 1 Hz; Ar-H). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 18.7, 24.3, 27.3 (3 q; 3 Me), 72.7 (s; C-2), 76.1 (d; C-4), 78.0 (d; C-3), 116.8 (t; C-6), 141.9 (s; C-5), 164.0 (s; CO).

<sup>1</sup>) Md. A. Hashem, P. Weyerstahl und B. S. Green, Tetrahedron **40**, 203 (1984).

<sup>2</sup>) J. K. Crandall, D. B. Banks, R. A. Colyer, R. J. Watkins und J. P. Arrington, J. Org. Chem. **33**, 423 (1968).

<sup>3</sup>) A. C. Day und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. C **1966**, 1719.

<sup>4</sup>) G. Bernhardt und F. Korte, Angew. Chem. **77**, 133 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 149 (1965).

<sup>5</sup>) W. K. Anderson und T. Veysoglu, J. Org. Chem. **38**, 2267 (1973).

<sup>6</sup>) Vgl. dazu auch Lit.<sup>4)</sup>.

<sup>7</sup>) In Lit.<sup>2)</sup> wird für **2** ein Schmp. 58–60 °C angegeben. Wir haben selbst sehr reines **2** nicht kristallisieren können. Vermutlich haben die Autoren hier etwas verwechselt, da sie zwar die Bildung des Bisepoxids *meso*-**3** nicht beschreiben, dies aber einen Schmp. 60 °C besitzt.