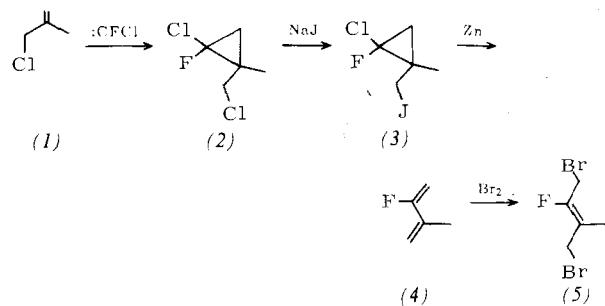


(2-Fluor-3-methyl-1,3-butadien) (4). Anlagerung von Brom führt zu (*Z*)-1,4-Dibrom-2-fluor-3-methyl-2-butien (5). Es sollte sich als Baustein in geplanten Fluorterpen-Synthesen eignen.



Weitere Beispiele belegen die Verallgemeinerungsfähigkeit der beschriebenen Reaktionsfolge: 3-Fluor-4-methyl-1,3-pentadien und 3-Fluor-2,4-dimethyl-1,3-pentadien (Gesamtausbeute 75 bzw. 54 %). Alle genannten Fluordiene polymerisieren bei Raumtemperatur<sup>[13]</sup>.

#### 1-Chlor-2-chlormethyl-1-fluor-2-methyl-cyclopropan (2)

Ein zylindrisches Reaktionsgefäß wurde in ein Eisbad getaucht und durch einen seitlichen Ansatz mit 200 ml 80proz. Kalilauge, 27 g (0.3 mol) (1) und 50 g (ungefähr 30 ml) Dichlorfluormethan, allesamt vorgekühlt, sowie 1.1 g (3 mmol) „Dicyclohex-18-crown-6“ beschickt. Ein Vibromischer war so angebracht, daß seine Scheibe gerade die Phasengrenze berührte. Der mittlere Teil seines Schaftes war von einem – oben auf das Reaktionsgefäß aufgesetzten, von einer Kühlflüssigkeit (Methanol, -30°C) durchströmten – Liebig-Kühler umschlossen, den er am oberen Ende durch eine gut dichtende Gummimanschette verließ. Nach 30–60 min Vibromischen war die Umsetzung beendet. Nach Ausschütteln mit Äther (3 × 50 ml), Waschen der Ätherphase mit Wasser (3 × 50 ml) und Trocknen mit CaSO<sub>4</sub> erhielt man bei der Destillation 33 g (70%) reines (2)<sup>[12]</sup>; Kp = 55–56°C/35 Torr.

#### 1-Chlor-1-fluor-2-jodomethyl-2-methyl-cyclopropan (3)

Eine Lösung von 15.6 g (0.1 mol) (2) und 15.0 g (0.1 mol) Natriumjodid in 100 ml Aceton ließ man 24 h unter Rückfluß sieden. Das Lösungsmittel wurde abgedampft, der Rückstand mit 100 ml Wasser versetzt und in Äther (3 × 50 ml) aufgenommen. Gründliches Schütteln mit 20 ml gesättigter Thiosulfatlösung entfärbte die Lösung, die dann gewaschen (2 × 50 ml Wasser), getrocknet und destilliert wurde. Im Siedebereich 86–88°C/30 Torr gingen 21.1 g (85%) (3)<sup>[12]</sup> über.

#### 2-Fluor-3-methyl-1,3-butadien (4)

7.4 g (30 mmol) (3) wurden in 40 ml Propanol gelöst, mit 10 ml Wasser versetzt und auf 2.1 g (33 mmol) Zink-Pulver (vorher mit 5proz. Salzsäure digeriert, abgenutscht, gewaschen) gegossen. Mit einem Magnetrührer wurde anfänglich langsam, später rascher gerührt. Dabei erwärmt sich die Reaktionsmischung, und es entwich ein Produkt, das in einem leichten N<sub>2</sub>-Strom fortgetrieben und in einer Intensivkühlzelle bei -78°C aufgefangen wurde. Nach ungefähr 20 min flautete die Reaktion ab, und sie mußte durch gelindes Heizen (Wasserbad, 60°C) zu Ende geführt werden. Das Kondensat (Ausb. 98 %) wurde unter N<sub>2</sub> (aber nicht mehr im Gasstrom) in einen Kolben überdestilliert; Kp ≈ 26°C. Laut Gaschromatographie war (4) völlig rein. Mit einer äquivalenten Menge Maleinsäureanhydrid setzte es sich in 24 h bei 50°C quantitativ zum Diels/Alder-Addukt um; Fp = 42–43°C (Äther).

#### (Z)-1,4-Dibrom-2-fluor-3-methyl-2-butien (5)

Eine Lösung von 2.6 g (30 mmol) (4) in 10 ml Dichlormethan, in die man bei -78°C 4.8 g (30 mmol) Brom einpipettiert hatte, durfte während 1 h 25°C erreichen. Bei der Destillation erhielt man 4.65 g (63 %) einer farblosen Flüssigkeit; Kp = 64–65°C/3 Torr. Laut Gaschromatographie bestand das Produkt anfangs aus >90 % (5), veränderte sich jedoch langsam durch Isomerisierung und möglicherweise auch HBr-Abspaltung.

Eingegangen am 5. Dezember 1974 [Z 162]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 563-47-3 / (2): 40841-57-4 / (3): 54699-04-6 / (4): 338-68-1 /  
(5): 54699-05-7 / Dichlorfluormethan: 75-43-4 / Maleinsäureanhydrid: 108-31-6.

[1] W. Kirmse: Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge. Verlag Chemie, Weinheim 1969; Carbene Chemistry, 2. Aufl. Academic Press, New York 1971.

[2] Abgesehen von intramolekularen Einschiebungen in β,γ-benachbarte CC-Bindungen (= 1,2-Wanderung einer Alkyl-Gruppe, ggf. unter Ringerweiterung!) beobachtete man bislang nur in einem einzigen Fall das Eindringen eines Carbens in eine CC-Einfachbindung: photochemisch erzeugtes Methylen vereinigte sich mit Cyclobutan in 1% Ausb. zu Cyclo[1.1.1]pentan (K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler u. J. Lavanish, Tetrahedron 21, 2749 (1965)).

[3] W. c. E. Doering u. P. LaFlamme, Tetrahedron 2, 75 (1958).

[4] P. S. Skell u. S. R. Sandler, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2024 (1958).

[5] Le Van Chau u. M. Schlosser, Synthesis 1974, 115; dort weitere Lit.

[6] P. Weyerstahl, D. Klammann, C. Finger, M. Fligge, F. Nerdel u. J. Buddrus, Chem. Ber. 101, 1303 (1968).

[7] J. Doneckx, Synthesis 1973, 441.

[8] E. V. Dehmow, Angew. Chem. 86, 187 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 170 (1974).

[9] Vgl. auch R. A. Moss u. F. G. Pilkiewicz, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5632 (1974); D. Landini, F. Montanari u. F. M. Pisini, J. C. S. Chem. Comm. 1974, 879; M. Makoza u. M. Ludwikow, Angew. Chem. 86, 744 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 665 (1974). – Die polnischen Autoren und teilweise auch die italienischen – arbeiteten eigenartigerweise mit Natriumhydroxid als Base, obwohl der verwendete 18gliedrige Polyäther weit selektiver Kalium-Ionen zu binden vermag.

[10] Einfacher ist es, die Jod-Verbindung (3) in situ weiter umzusetzen: es genügt, Zink in Gegenwart von Natriumjodid auf (2) einwirken zu lassen.

[11] D. D. Coffman u. L. F. Salisbury, US-Pat. 2451612 (1948). Du Pont: Chem. Abstr. 49, 2218e (1949).

[12] Liegt als *syn/anti*-Gemisch vor.

Alle beschriebenen Substanzen sind durch Elementaranalysen und Spektren abgesichert.

#### Ein neuer Weg zu di- und trisubstituierten Epoxiden<sup>[1]</sup>

Von Willy Dumont und Alain Krief<sup>[\*]</sup>

Wir berichten über eine Synthese von Epoxiden (8), die von den Carbonylverbindungen (1) und (4) ausgeht und von der Spaltung einer C—Se-Bindung Gebrauch macht.

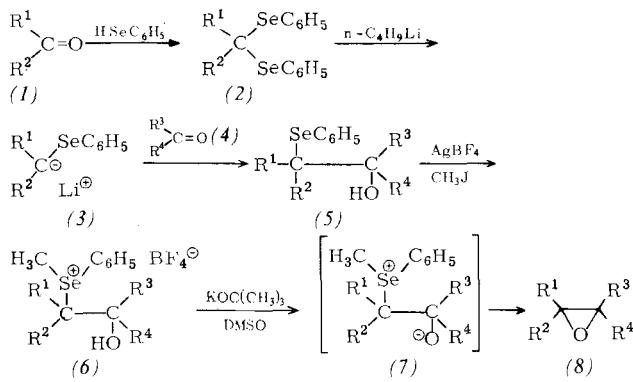
Kürzlich<sup>[2]</sup> gelang uns die Synthese einiger β-Hydroxyalkyl-phenylselenide vom Typ (5) durch Reaktion der Selenoacetale (2) mit n-Butyllithium und Abspalten der Carbanionen (3) mit Carbonylverbindungen (4)<sup>[3, 4]</sup>.

Wir fanden jetzt, daß β-Hydroxyalkyl-phenylselenide (5), R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = H, Alkyl, bei der Behandlung mit Methyljodid in Gegenwart von Silbertetrafluoroborat<sup>[6]</sup> leicht in β-Hydroxyalkylselenoniumsalze (6) übergehen; die rohen Salze (6) ergeben mit Basen (Kalium-tert.-butanolat in DMSO) das

[\*] Dr. W. Dumont und Prof. Dr. A. Krief<sup>[\*\*]</sup>

Department de Chimie, Facultés Universitaires de Namur  
61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)

[\*\*] Vom CNRS (Frankreich) beurlaubt.



erwünschte Epoxid (8) und Methyl-phenyl-selenid über das Betain (7) (Tabelle 1).

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (5), (6) und (8). Angegeben sind die Ausbeuten an gereinigtem Produkt. Die spektroskopischen Daten (IR, NMR, MS) waren im Einklang mit den angegebenen Strukturen.

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	(5) [a]	Ausb. [%]	(6)	(8) [b]
a	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	66 [c]	97	72	
b	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	71 [d]	98	73	
c	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(t <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> -	45 (55)	66	67	
d	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	82	93	46	
e	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	57 (73) [e]	98	63 [f]	
f	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	41 (79)	83	46	
g	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	69 (75)	73	51 [f]	
h	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	50	80	70 [f]	
i	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	97	70 [f]	
j	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	67 (81)	—	—	

[a] Eingeklammerte Werte bezogen auf umgesetztes (4).

[b] Ausbeute bezogen auf (6).

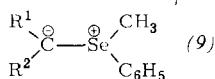
[c] Außerdem 32 % Diphenylmethanol.

[d] Außerdem 17 % Diphenylmethylmethanol.

[e] Außerdem 14 % Diphenylmethylmethanol.

[f] Stereoisomerenmischung.

Das Betain (7) entsteht auch durch Zusatz des Ylids (9) zur Carbonylverbindung (4)<sup>[7]</sup>.



Das vorgeschlagene Syntheseschema erlaubt u. a. die Darstellung der Epoxide (8d) und (8g) aus dem hochenolisierbaren Desoxybenzoin [35 % Ausbeute; 28 % Gesamtausbeute bezogen auf (4)], die nach Standardmethoden nicht zugänglich sind<sup>[7-9]</sup>.

Leider konnten wir keine β-Hydroxyalkylselenoniumsalze (6), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>=Alkyl, darstellen. Beispielsweise ergab (5j) statt (6j) 3-Methyl-3-phenyl-2-butanon (80 %). Auch tetrasubstituierte Epoxide sind auf diesem Weg nicht zugänglich.

#### β-Hydroxyselenoniumsalze (6) und Epoxide (8)

2.4 mmol Methyljodid werden unter N<sub>2</sub> bei Raumtemperatur zu einer Mischung von 2.2 mmol AgBF<sub>4</sub> und 2 mmol (5) in 5 ml wasserfreiem Äther gegeben. [(5)<sup>[2]</sup> war dünn-schichtchromatographisch (Silicagel, Äther/Petroläther 1:9) gereinigt worden.] Nach 2 h wird die Mischung mit 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> geschüttelt und filtriert. Nach Verdampfen des CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Vakuum wird das Salz (6) mit Äther gewaschen (3 × 10 ml) und ohne weitere Reinigung verwendet. – (6) wird in 10 ml DMSO gelöst und mit KOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (10% Überschuß)

versetzt. Nach 2 h bei Raumtemperatur extrahiert man die Mischung mit Äther (3 × 50 ml), trocknet die Ätherauszüge, verdampft das Lösungsmittel und reinigt das Epoxid (8) durch Dünn-schichtchromatographie (Silicagel, Äther/Petroläther 5:95).

Eingegangen am 30. Dezember 1974 [Z. 165]

#### CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 50-00-0 / (1e): 75-07-0 / (1h): 123-38-6 / (1i): 123-72-8 /
- (1j): 67-64-1 / (4a): 100-52-7 / (4b): 98-86-2 / (4c): 98-53-3 /
- (4d): 451-40-1 / (4f): 119-61-9 / (4h): 2043-61-0 /
- (5a): 51558-95-3 / (5b): 53188-76-4 / (5c): 54724-66-2 /
- (5d): 54724-67-3 / (5e): 54724-68-4 / (5f): 54724-69-5 /
- (5g): 54724-70-8 / (5h): 53188-75-3 / (5j): 53188-71-9 /
- (6a): 54764-40-8 / (6b): 54764-42-0 / (6c): 54764-44-2 /

(6d): 54764-46-4 / (6e): 54764-48-6 / (6f): 54764-50-0 /

(6g): 54764-52-2 / (6h): 54764-54-4 / (6i): 54764-56-6 /

(8a): 96-09-3 / (8b): 2085-88-3 / (8c): 54724-71-9 /

(8d): 41979-17-3 / cis-(8e): 16127-54-1 / trans-(8e): 7443-58-5 /

(8f): 4741-91-7 / cis-(8g): 54724-72-0 / trans-(8g): 54724-73-1 /

cis-(8h): 54724-74-2 / trans-(8h): 54724-75-3 / cis-(8i): 1439-06-1 /

trans-(8i): 1689-70-9.

[1] Zum Teil vorgetragen auf dem 1. IUPAC-Symposium über die Organische Synthese (F.I.C.O.S.) in Louvain-la-Neuve (Belgien), August 1974.

[2] W. Dumont, P. Bayet u. A. Krief, Angew. Chem. 86, 857 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 804 (1974).

[3] Phenylselenoalkyllithium kann nicht aus n-Butyllithium und Alkyl-phenyl-seleniden dargestellt werden [2].

[4] Phenylselenoalkyllithium-Derivate sind nützliche Zwischenstufen zur Synthese von Allylalkoholen [2, 5], Olefinen, ungesättigten Carbonylverbindungen und Nitrilen (unveröffentlichte Ergebnisse aus unserem Laboratorium).

[5] D. Seebach u. A. K. Beck, Angew. Chem. 86, 859 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 806 (1974).

[6] Bei (5), R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, eignete sich auch unverdünntes Dimethylsulfat (100°C).

[7] a) W. Dumont, P. Bayet u. A. Krief, Angew. Chem. 86, 308 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 274 (1974); b) unveröffentlichte Ergebnisse aus unserem Laboratorium.

[8] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1353 (1965).

[9] a) J. R. Shanklin, C. R. Johnson, J. Ollinger u. R. M. Coates, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3429 (1973); b) Übertragung dieser Methode auf die Spaltung von Thio-seleno-acetalen siehe [1, 5].