

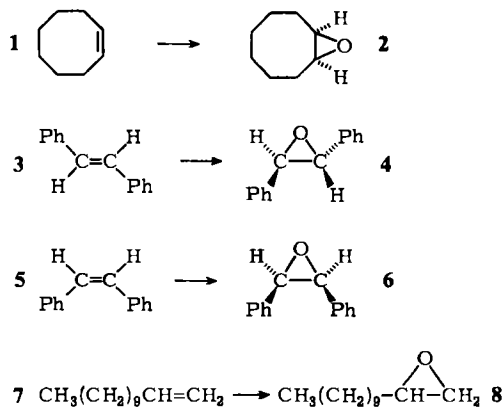
Epoxidierung von Alkenen mit elementarem Fluor in einem Wasser/Acetonitril-Gemisch**

Von Shlomo Rozen* und Michael Brand

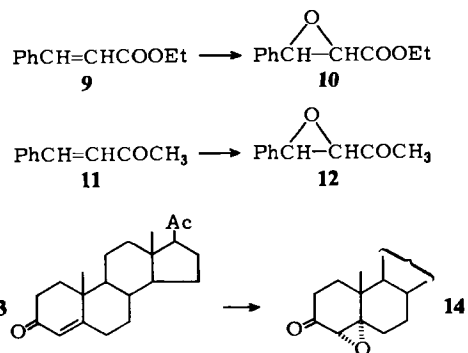
Das seit genau 100 Jahren bekannte Element Fluor wurde bisher kaum als Reagens in der Organischen Chemie verwendet. Erst in den letzten Jahren gelang es zu zeigen, das es als Fluorierungsmittel von Nutzen sein kann^[1-7]. Wir berichten nun über eine allgemein anwendbare Reaktion mit F₂, bei der das Produkt fluorfrei ist: die Synthese von Epoxiden aus Alkenen durch Umsetzung mit Fluor in Wasser/Acetonitril-Gemischen.

Epoxide können nach vielen Methoden aus Alkenen erhalten werden, beispielsweise durch Umsetzen mit Persäuren, H₂O₂ oder XO₂ (X=Cl, Br; anschließend HX-Abspaltung)^[8]. Die meisten dieser Reaktionen sind jedoch langsam, benötigen stark basische oder stark saure Bedingungen und geben nicht immer befriedigende Ausbeuten.

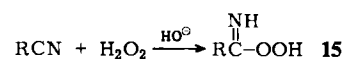
Leitet man N₂-verdünntes Fluor (10%) bei 0°C in wasserfreies Acetonitril oder in destilliertes Wasser ein, so entsteht nur wenig Oxidationsmittel, das zudem nicht mit Alkenen reagiert. Wird dagegen ein N₂/F₂-Gemisch (ca. 90:10) in eine gut gerührte Mischung von 400 mL Acetonitril und 20 mL destilliertem Wasser eingeleitet, erhält man eine oxidierende Lösung. Gibt man sie bei -15°C zu einer Lösung von *cis*-Cycloocten **1** in CHCl₃, so findet innerhalb 1 min eine Reaktion statt, und nach Neutralisation mit NaHCO₃ läßt sich *cis*-Epoxycyclooctan **2** in ca. 85% Ausbeute isolieren. Die Epoxid-Bildung ist stereospezifisch, wie die Umwandlungen von *trans*- und *cis*-Stilben **3** bzw. **5** in *trans*- bzw. *cis*-2,3-Diphenyloxiran **4** bzw. **6**^[9] zeigen. In beiden Fällen verläuft die Reaktion in weniger als einer Minute mit einer Ausbeute von über 80%.



Alkene mit endständiger Doppelbindung sind gewöhnlich empfindlicher gegenüber starken Oxidationsmitteln. Mit dem F₂/CH₃CN/H₂O-Reagens lassen sich auch solche Alkene praktisch augenblicklich in das entsprechende Epoxid überführen: 1-Dodecen **7** wird mit einer Ausbeute von über 90% zu **8** epoxidiert. Selbst die schwierig zu epoxidierenden konjugierten Enone können oxidiert werden, wenn das Verhältnis Oxidationsmittel:Alken von 1.2:1 auf 2.5:1 erhöht wird. Zimtsäureethylester **9** gibt in 1 min mit 80% Ausbeute das Epoxid **10**^[10]. Benzylidenaceton **11** und Progesteron **13** werden schnell zu **12** (Fp=45°C^[11], 85%) bzw. **14** (Fp=177°C^[12], 80%) epoxidiert.



Acetonitril ist bereits als Träger für Oxidationsmittel bekannt: Mit H₂O₂ bildet es eine nicht isolierbare Peroxymidsäure **15**, die einige Alkene epoxidiert^[13]. Diese Reaktion erfordert jedoch im allgemeinen mehrere Stunden und höhere Temperaturen und eignet sich nicht für elektronenarme Alkene wie Enone.



Da F₂ nur mit der Mischung aus CH₃CN und H₂O eine oxidierende Lösung liefert, muß CH₃CN für die Entstehung des Oxidationsmittels essentiell sein. Der entscheidende Schritt ist dabei wahrscheinlich die Bildung von Hypofluoriger Säure HOF^[14], die dann mit CH₃CN reagiert. Die Epoxidierung mit F₂/CH₃CN/H₂O ist eine neue Methode, die sich durch Schnelligkeit, niedrige Reaktions-temperatur und hohe Ausbeuten auszeichnet.

Eingegangen am 21. Januar,
veränderte Fassung am 13. März 1986 [Z 1631]

- [1] C. Gal, S. Rozen, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2793.
- [2] S. Rozen, O. Lerman, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 672.
- [3] O. Lerman, S. Rozen, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4122; D. F. Persico, G. E. Gerhardt, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1197.
- [4] J. L. Adcock, M. L. Robin, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1442.
- [5] O. Lerman, Y. Tor, D. Hebel, S. Rozen, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 806.
- [6] S. Rozen, M. Brand, *Synthesis* 1985, 665.
- [7] S. Rozen, M. Brand, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3342.
- [8] A. Y. Zapevalov, T. I. Filyakova, I. P. Kolenko, N. V. Peschanskii, M. I. Kodess, *Zh. Org. Khim.* 20 (1984) 2267.
- [9] G. Ceccarelli, G. Berti, G. Lippi, B. Macchia, *Org. Magn. Reson.* 2 (1970) 379.
- [10] J. Baldas, Q. N. Parter, *Aust. J. Chem.* 20 (1967) 2655.
- [11] R. D. Temple, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 1275.
- [12] H. B. Henbest, W. R. Jackson, *J. Chem. Soc. C* 1967, 2459.
- [13] R. D. Bach, J. W. Knight, *Org. Synth.* 60 (1981) 63, zit. Lit.
- [14] E. H. Appelman, R. C. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4167.

Dihydropyrazolopyridine und Bis(dihydroindolizine) - neuartige mono- und difunktionelle photochrome Systeme**

Von Heinz Dürr*, Charles Schommer und Thomas Münzmay

Photochrome Systeme haben weltweit großes Interesse erlangt^[1]. Über die Grundlagenforschung hinaus sind sie auch in der Praxis von großer Bedeutung: als Lichtfilter,

[*] Prof. Dr. S. Rozen, M. Brand
School of Chemistry, Raymond and Beverly Sackler Faculty of Exact
Sciences, Tel-Aviv University
Tel-Aviv 69978 (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Fund for Basic Research der Israel Academy of Science and Humanities gefördert.

[*] Prof. Dr. H. Dürr, Dipl.-Chem. C. Schommer, Dipl.-Chem. T. Münzmay
Fachrichtung 14.1 Organische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken 11

[**] Photochrome Systeme, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 10. Mitteilung: H. Dürr, V. Bach, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.

chemische Aktinometer, silberfreie Materialien zur Informationsaufzeichnung, in der Repro-Technik und neuerdings in Computer-Chips^[1].

Wir haben bereits ein photochromes System beschrieben, dessen Basis eine 1,5-Elektrocyclisierung von Spiroindolizinen ist^[2]. Ziel unserer Arbeiten war es nun, neue Systeme, die reversible 1,5-Elektrocyclisierungen eingehen können, sowie Moleküle mit zwei Chromophoren herzustellen.

Wir berichten nun über die erstaunliche Reaktionsbereitschaft der 1-Pyridinioamide („Pyridin-*N*-imine“) **1** gegenüber Pentafulvenen wie **2**. Die primär entstehenden tieffarbigten Betaine **3** ergeben in einer 1,5-elektrocyclischen Reaktion die neuartigen Dihydropyrazolo[1,5-*a*]pyridine **4**; es handelt sich um das erste photochrome System auf Dihydropyrazolbasis (Typ 2,3-System^[3]).

Zur Synthese von **4** wurden die *N*-Imine **1** mit Kaliumcarbonat in wasserfreiem Dimethylformamid aus den entsprechenden *N*-Amino-pyridiniumsalzen^[4] erzeugt und ohne Isolierung mit **2** umgesetzt^[4d].

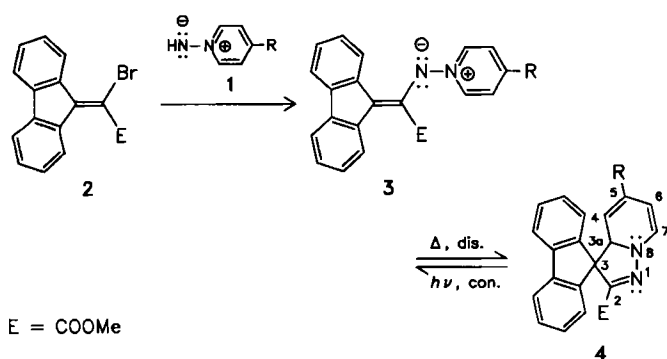


Tabelle 1. Einige Daten der Dihydropyrazolo[1,5-*a*]pyridine **4** (UV/VIS-Daten siehe Tabelle 2; ¹H-NMR von **4a** siehe [5]).

R	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹] $\tilde{\nu}(\text{C=O})$	$\tilde{\nu}(\text{C=N})$
4a H	67	154	1710	1505
4b CH ₃	30	150	1700	1505
4c Ph	94	155	1715	1518
4d CN	35	162	1702	1505
4e C ₆ H ₅	15	176	1705	1510
			1650	

Die tiefroten bis violetten Produkte gehen innerhalb einiger Stunden in die gelben Titelverbindungen **4** über, deren Struktur aus den spektroskopischen Daten abgeleitet wurde (Tabelle 1). Die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale der Dihydropyridin-Protonen (H-3a bis H-7)^[5] gelang durch Doppelresonanzexperimente, durch ein (¹H,¹H)-COSY-Experiment sowie durch Vergleich mit den Spektren von Dihydroindolizinen. Die Struktur von **4** ließ sich zusätzlich durch ¹³C-DEPT-Spektroskopie und durch ein ¹³C,¹H-korreliertes 2D-NMR-Experiment erhärten. – Die Struktur der Zwischenstufen **3** wurde am langlebigen Betain aus **2** und Pyridazin-*N*-imin durch ¹H-NMR-Spektroskopie aufgeklärt. Die Umwandlung von **3** in **4** ist ein thermischer disrotatorischer 1,5-elektrocyclischer Ring-schluß.

Tabelle 2 zeigt die Absorptionsmaxima in den Elektrenspektren der Betaine **3** und der Dihydropyrazolopyridine **4**. Photochemisch können die Verbindungen **4** eine conrotatorische 1,5-elektrocyclische Ringöffnung zu **3** eingehen. Die Halbwertszeiten $\tau_{1/2} = \ln 2/k$ sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt. Die sich reversibel umwandelnden

Tabelle 2. Einige UV/VIS-Daten von **3** und **4** sowie kinetische Daten [a] für die Cyclisierung **3** → **4**.

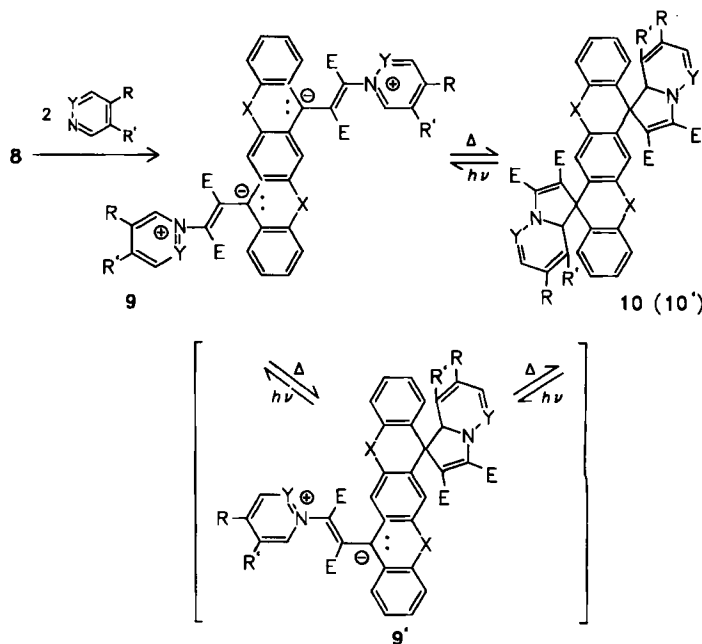
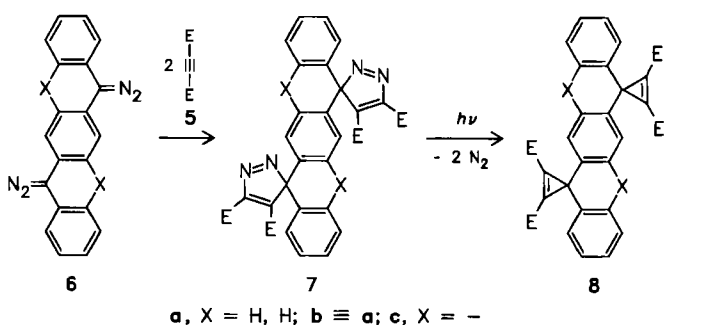
	$\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$ (lg ϵ)	$10^3 k [\text{s}^{-1}]$	$\tau_{1/2} [\text{s}]$	
	3	4		
a	511	401 (3.95)	2.17	320
b	511	399 (3.96)	1.89	367
c	547	406 (3.96)	2.46	282
d	527	406 (3.96)	5.14	135
e	556	414 (3.81)	4.21	165
		365 (3.80)		

[a] Bei 25°C in CH₂Cl₂.

Verbindungen **3** und **4** bilden somit ein neuartiges photochromes System, dessen zentrale Reaktion die 1,5-elektrocyclische Ringöffnung ist.

Weiterhin berichten wir über neuartige dichromophore Bis(dihydroindolizine) **10**. Aufbauend auf der Synthese für monofunktionelle Dihydroindolizine wurden zunächst die difunktionellen 3*H*-Pyrazole **7** durch 1,3-dipolare Cycloaddition der Bis(diazo)verbindungen **6** an Acetylendicarbonsäureester **5** erzeugt^[6a, b]. Die Struktur von **7** konnte durch ¹H-NMR-, IR-, Massenspektroskopie und Elementaranalyse bewiesen werden.

Die Bis(pyrazole) **7** sind cyclische *cis*-Azoverbindungen, die sich photochemisch unter Stickstoffabspaltung in Cyclopropene überführen lassen^[6c] (in Ether, Pyrex-Filter, Hg-Hochdrucklampe HPK 125 W; Ausbeute: **8a** 10%, **8c** 50%). Umkristallisieren des solvensfreien Rückstandes (Ether) ergab die Bis(cyclopropene) **8**, welche die für Cyclopropene charakteristische starke IR-Bande bei 1850



cm⁻¹ zeigen. Zur Synthese der photochromen Bis(dihydroindolizine) **10** wurden die elektrophilen Bis(cyclopropene) **8** mit sechsgliedrigen N-Heterocyclen im Molverhältnis 1:2 umgesetzt (Raumtemperatur, Ether). In allen Fällen traten die tief farbigen Betaine **9** (oder **9'**) als Zwischenprodukte auf, die thermisch zu den gelben Bis(dihydroindolizinen) **10** cyclisierten. Die Addukte **10** wurden säulenchromatographisch gereinigt und aus Ether umkristallisiert. Die Zuordnung der Strukturen von **10** gelang anhand von ¹H-NMR-, IR- und UV-Daten.

In den ¹H-NMR-Spektren von **10a, b** zeigte eine sechsfache Aufspaltung der charakteristischen Methylestersignale sowie eine komplizierte Aufspaltung der Dihydropyridin- bzw. Dihydropyridazin-Protonen, daß es sich offenbar um untrennbare Isomerengemische handelt. Aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von **8c** mit Pyridazin konnten **10c** und **10c'** isoliert werden (Dihydropyridazinringe entweder *syn* oder *anti* zum planaren *trans*-Fluorencengerüst). Die Isomere **10c** und **10c'** lassen sich laut ¹H-NMR-Spektrum durch photochemische 1,5-elektrocyclische Ringöffnung und anschließende thermische Cyclisierung ineinander überführen.

Die Maxima von **10a-c** im UV/VIS-Bereich liegen zwischen 378 und 396 nm (Tabelle 3) und unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der analogen monofunktionellen Systeme **12**^[2a, b] (Tabelle 3). Die Extinktionskoeffizienten der Bisaddukte **10a-c** sind 1.5- bis 1.7mal größer als die der Monomere **12**. Die Verbindungen **10a-c** konnten in Lösung durch Bestrahlung mit polychromatischem Licht in die Farbformen **9a-c** übergeführt werden. Ein Vergleich der Bis(betaine) **9** mit den analogen Monobetainen **11** zeigt ebenfalls gute Übereinstimmung der Maxima. Von **9a** und **11a** wurden über den Konversionsgrad die ϵ -Werte bestimmt^[7] (Tabelle 3). Da das Bisaddukt **9a** einen 1.4mal höheren ϵ -Wert für die längstwellige Absorption als das Monomer **11a** hat, ist es wahrscheinlich, daß beide Ringe der Bisaddukte geöffnet werden können. Diese photochemische Ringöffnung **10** → **9'** → **9** sollte in zwei Einphotonenschritten verlaufen (vgl. auch ^[8]). Die Geschwindigkeitskonstante der Cyclisierung der Betaine **9** → **10** deutete in allen Fällen auf eine Reaktion 1. Ordnung hin; erwartet worden war eine komplizierte Kinetik. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion **9** → **10** waren gegenüber denen der monofunktionellen Systeme erhöht. Die Spirokammer in **9c** bewirkte eine drastische Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstante gegenüber der beweglichen unverbrückten Spezies **9a** und **9b**. Die ΔH^\ddagger -Werte für die Cyclisierung von **9** lagen zwischen 14 und 19 kcal/mol, die ΔS^\ddagger -Werte zwischen -25 und -6 cal mol⁻¹ K⁻¹. Die ΔG^\ddagger_{298} -Werte betrugen somit für alle Verbindungen **9** ca. 20 kcal/mol. Die neuartigen Bis(dihydroindolizine) **10** weisen also photochrome Eigenschaften auf, die auf einer 1,5-Elektrocycloreversion zu den Betainen **9** beruhen.

Eingegangen am 10. Januar,
veränderte Fassung am 14. März 1986 [Z 1617/1618]

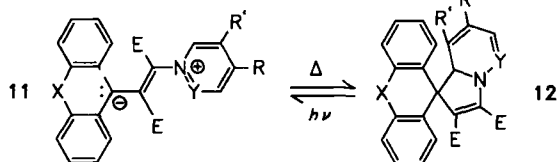


Tabelle 3. Einige Daten der Produkte **9** und **10** (**10'**) sowie zum Vergleich einige Daten von **11** und **12**.

9, 10	R, R'	X	Y	Ausb. [%]	Fp [°C]	λ_{\max} [nm] ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) [a]	$10^4 \lambda$ [s ⁻¹]
						9	10
a	Benzo	H, H	CH	13	210	577 (13) [b]	396 (14)
b	Benzo	H, H	N	4	180	481	378 (16)
c [c]	H, H	—	N	56	240	526	387 (15)
11, 12	R, R'	X	Y	Ausb. [%]		λ_{\max} [nm] ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) [a]	$10^4 \lambda$ [s ⁻¹]
						11	12
a	Benzo	H, H	CH	52		574 (9) [b]	383 (9.0)
b	Benzo	H, H	N	39		478	378 (9.4)
c	H, H	—	N	74		525	388 (9.0)

[a] Bei 25°C in CH₂Cl₂. [b] Nach der Fischer-Methode bestimmt [7]. [c] Nur **10c** und **10c'** waren getrennt isolierbar.

tochemische Ringöffnung **10** → **9'** → **9** sollte in zwei Einphotonenschritten verlaufen (vgl. auch ^[8]). Die Geschwindigkeitskonstante der Cyclisierung der Betaine **9** → **10** deutete in allen Fällen auf eine Reaktion 1. Ordnung hin; erwartet worden war eine komplizierte Kinetik. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion **9** → **10** waren gegenüber denen der monofunktionellen Systeme erhöht. Die Spirokammer in **9c** bewirkte eine drastische Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstante gegenüber der beweglichen unverbrückten Spezies **9a** und **9b**. Die ΔH^\ddagger -Werte für die Cyclisierung von **9** lagen zwischen 14 und 19 kcal/mol, die ΔS^\ddagger -Werte zwischen -25 und -6 cal mol⁻¹ K⁻¹. Die ΔG^\ddagger_{298} -Werte betrugen somit für alle Verbindungen **9** ca. 20 kcal/mol. Die neuartigen Bis(dihydroindolizine) **10** weisen also photochrome Eigenschaften auf, die auf einer 1,5-Elektrocycloreversion zu den Betainen **9** beruhen.

- [1] a) N. Y. C. Chu, *Proc. Xth Symp. Photochem.*, Interlaken 1984; b) R. C. Bertelson in H. G. Brown (Hrsg.): *Photochromism*, Wiley-Interscience, New York 1971; c) R. Dessauer, J. P. Paris, *Adv. Photochem.* 1 (1963) 275; d) H. Sixl, *Umschau* 83 (1983) 474.
- [2] a) G. Hauck, H. Dürr, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 945; b) H. Groß, H. Dürr, *Angew. Chem.* 94 (1982) 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 216; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 559.
- [3] a) C. R. Hardy, *Adv. Heterocycl. Chem.* 36 (1984) 343; b) R. Huisgen, *Angew. Chem.* 92 (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 947; Heteroatome in 2,3-Position des Hetero-pentadien-Anions.
- [4] a) A. Meuwisen, R. Gössl, *Chem. Ber.* 92 (1959) 2521; b) Y. Tamura, J. Minamikawa, M. Ikeda, *Synthesis* 1977, 1; c) Y. Tamura, J. Minamikawa, Y. Miki, S. Matsugashita, M. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4133; d) T. L. Gilchrist, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. C* 1968, 779.
- [5] **4a**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.51 (s, 3 H, CH₃), 4.62 (m, 1 H, H-4), 5.21 (m, 1 H, H-6), 5.56 (m, 1 H, H-3a), 5.79 (m, 1 H, H-5), 7.03 (m, 1 H, H-7), 7.22 (m, 1 H, arom.), 7.3–7.45 (m, 4 H, arom.), 7.50 (m, 1 H, arom.), 7.76 (m, 2 H, arom.).
- [6] a) R. W. Murray, A. M. Trozzolo, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3109; b) J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 62 (1943) 483; c) L. Schrader, *Chem. Ber.* 104 (1971) 941.
- [7] E. Fischer, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 3704.
- [8] P. Spang, H. Dürr, *Angew. Chem.* 96 (1984) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 241.

Sekundärer kinetischer Isotopeneffekt von Deuterium auf enantioselektive Hydroborierungen mit (+)-Diisopinocampheylboran**

Von Brian E. Mann, Peter W. Cutts, James McKenna*,
Jean M. McKenna und Catriona M. Spencer

Hohe Regio- und/oder Stereoselektivität organisch-chemischer Reaktionen beruhen oft auf unterschiedlich starken Wechselwirkungen zwischen nicht direkt gebundenen Gruppen in den konkurrierenden Übergangszuständen, in denen die Anordnung reagierender Bindungen durch stereoelektronische Faktoren bestimmt ist. Wenn an einer solchen Wechselwirkung H-Atome beteiligt sind, sollte ihr Ersatz durch D-Atome bei hochselektiven Reaktionen zu einem großen inversen sekundären kinetischen Isotopeneffekt führen. Auf diese Weise läßt sich erkennen, welche Molekülteile einander sehr nahe kommen. Mit dieser Me-

[*] Dr. J. McKenna, Dr. B. E. Mann, Dr. P. W. Cutts, Dr. J. M. McKenna, Dr. C. M. Spencer
Chemistry Department, The University
GB-Sheffield S3 7HF (England)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert.