

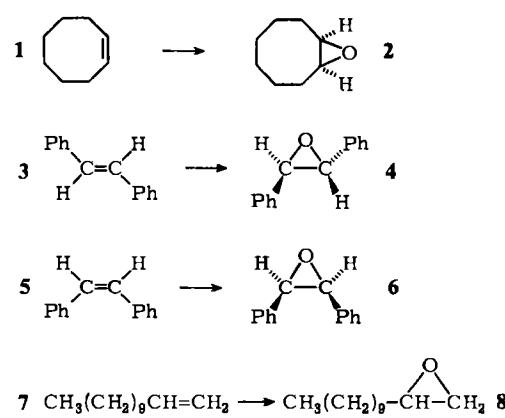
## Epoxidierung von Alkenen mit elementarem Fluor in einem Wasser/Acetonitril-Gemisch\*

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<sup>[1-3]</sup>. Wir berichten nun über eine allgemein anwendbare Reaktion mit F<sub>2</sub>, 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, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder XOH (X = Cl, Br; anschließend HX-Abspaltung)<sup>[8]</sup>. Die meisten dieser Reaktionen sind jedoch langsam, benötigen stark basische oder stark saure Bedingungen und geben nicht immer befriedigende Ausbeuten.

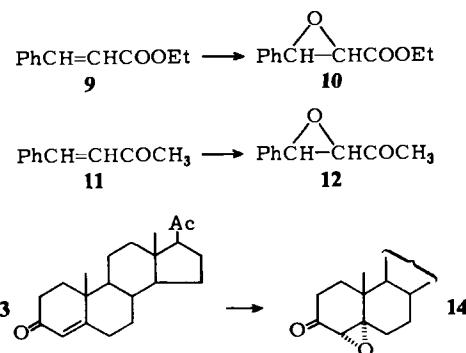
Leitet man N<sub>2</sub>-verdünntes Fluor (10%) bei 0°C in wasserfreies Acetonitril oder in destilliertes Wasser ein, so entsteht nur wenig Oxidationsmittel, das zudem nicht mit Alkenen reagiert. Wird dagegen ein N<sub>2</sub>/F<sub>2</sub>-Gemisch (ca. 90:10) in eine gut gerührte Mischung von 400 mL 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 CHCl<sub>3</sub>, so findet innerhalb 1 min eine Reaktion statt, und nach Neutralisation mit NaHCO<sub>3</sub> lässt sich *cis*-Epoxyoctan 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<sup>[9]</sup> zeigen. In beiden Fällen verläuft die Reaktion in weniger als einer Minute mit einer Ausbeute von über 80%.



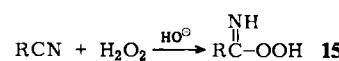
Alkene mit endständiger Doppelbindung sind gewöhnlich empfindlicher gegenüber starken Oxidationsmitteln. Mit dem F<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O-Reagens lassen sich auch solche Alkene praktisch augenblicklich in das entsprechende Epoxid überführen: 1-Dodecen 7 wird mit einer Ausbeute von über 90% zu 8 epoxidiert. Selbst die schwierig zu epoxidierenden konjuguierten 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<sup>[10]</sup>. Benzylidenaceton 11 und Progesteron 13 werden schnell zu 12 (Fp=45°C<sup>[11]</sup>, 85%) bzw. 14 (Fp=177°C<sup>[12]</sup>, 80%) epoxidiert.

[\*] 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.



Acetonitril ist bereits als Träger für Oxidationsmittel bekannt: Mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bildet es eine nicht isolierbare Peroxymidsäure 15, die einige Alkene epoxidiert<sup>[13]</sup>. Diese Reaktion erfordert jedoch im allgemeinen mehrere Stunden und höhere Temperaturen und eignet sich nicht für elektronenarme Alkene wie Enone.



Da F<sub>2</sub> nur mit der Mischung aus CH<sub>3</sub>CN und H<sub>2</sub>O eine oxidierende Lösung liefert, muß CH<sub>3</sub>CN für die Entstehung des Oxidationsmittels essentiell sein. Der entscheidende Schritt ist dabei wahrscheinlich die Bildung von Hypofluoriger Säure HOF<sup>[14]</sup>, die dann mit CH<sub>3</sub>CN reagiert. Die Epoxidierung mit F<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O ist eine neue Methode, die sich durch Schnelligkeit, niedrige Reaktionstemperatur 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. Fil'yakova, 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<sup>[1]</sup>. Über die Grundlagenforschung hinaus sind sie auch in der Praxis von großer Bedeutung: als Lichtfilter,

[\*] 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.