

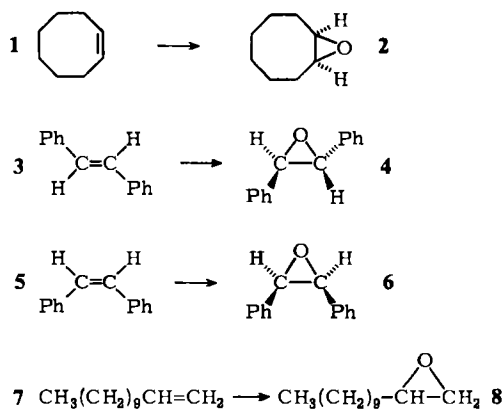
Epoxidierung von Alkenen mit elementarem Fluor in einem Wasser/Acetonitril-Gemisch**

Von Shlomo Rozen* und Michael Brand

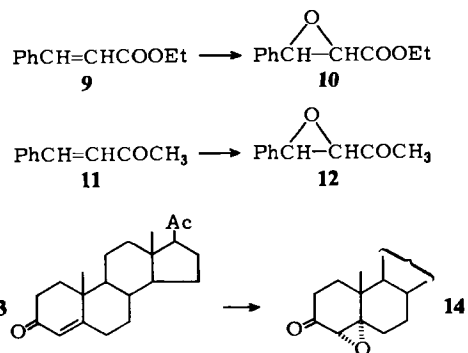
Das seit genau 100 Jahren bekannte Element Fluor wurde bisher kaum als Reagens in der Organischen Chemie verwendet. Erst in den letzten Jahren gelang es zu zeigen, das es als Fluorierungsmittel von Nutzen sein kann^[1-7]. Wir berichten nun über eine allgemein anwendbare Reaktion mit F₂, bei der das Produkt 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.

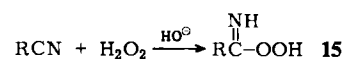
Leitet man N₂-verdünntes Fluor (10%) bei 0°C in wasserfreies Acetonitril oder in destilliertes Wasser ein, so entsteht nur wenig Oxidationsmittel, das zudem nicht mit Alkenen reagiert. Wird dagegen ein N₂/F₂-Gemisch (ca. 90:10) in eine gut gerührte Mischung von 400 mL Acetonitril und 20 mL destilliertem 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.