

Oxidation von Alkenen mit Iod-tris(trifluoracetat). Zum *cis*-Effekt der Trifluoracetatgruppe bei Oxidationen

Joachim Buddrus* und Horst Plettenberg

Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie,
Postfach 778, D-4600 Dortmund 1

Eingegangen am 25. Juli 1979

Iod-tris(trifluoracetat) oxidiert Alkene zu α -Glycol-bis(trifluoracetaten) (Gl. (1) und Tab. 1). Als Nebenprodukte entstehen u. a. Acylale, die aus einer 1,2-Verschiebung hervorgehen (Gl. (3)). Aus 1,2-disubstituierten Alkenen bilden sich hauptsächlich *cis*-Glycolderivate, aus tri- und tetrasubstituierten Alkenen dagegen die entsprechenden *cis/trans*-Gemische. Die Oxidationen verlaufen über 2-Acyloxy-1,3-dioxolane, die früher von *Winstein* et al. als Zwischenstufen ähnlicher Oxidationen postuliert, aber erst jetzt isoliert (Verb. 3), kernresonanzspektroskopisch untersucht und in die entsprechenden α -Glycolverbindungen umgelagert werden konnten (3 \rightarrow 5). Ein ähnlicher Verlauf wird auch für andere, bekannte Alken-Oxidationen vorgeschlagen, an denen eine Trifluoracetatgruppe beteiligt ist, und die unter *cis*-Addition verlaufen (Tab. 3).

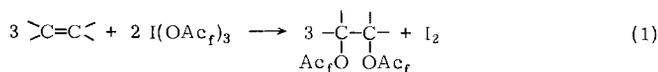
Oxidation of Alkenes by Iodine Tris(trifluoroacetate).

On the *cis*-Effect of the Trifluoroacetate Group in Oxidations

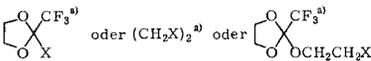
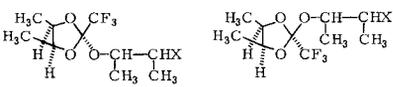
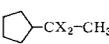
Iodine tris(trifluoroacetate) oxidizes alkenes to α -glycol bis(trifluoroacetates) (eq. (1) and tab. 1). By-products are acylals emerging out of a 1,2-shift (eq. (3)). 1,2-Disubstituted alkenes are mainly transformed into *cis*-glycol derivatives and tri- and tetrasubstituted alkenes to *cis/trans* mixtures. The oxidations proceed via 2-acyloxy-1,3-dioxolanes, formerly postulated by *Winstein* et al. as intermediates in similar oxidations, but only now isolated (comp. 3) and examined by NMR and rearranged to the corresponding α -glycols (3 \rightarrow 5). A similar reaction course is proposed for certain other alkene oxidations known from literature, in which a trifluoroacetate group is involved and which proceed under *cis*-addition (table 3).

Alkene werden durch Oxidationsmittel teils an den olefinischen, teils an den allylischen C-Atomen, teils an beiden Positionen oxidiert. Acetate von Blei, Thallium oder Quecksilber oxidieren beide Positionen, wobei Gemische aus *cis/trans*-1,2-Diacetaten, 1,1-Diacetaten (hervorgegangen aus Umlagerung) und Allylacetaten entstehen¹⁾. Kürzlich teilten wir die Oxidation von Alkenen mit Iod-tris(trifluoracetat) (ITT) zu 1,2-Bis(trifluoracetoxo)alkanen mit²⁾. Ungeklärt blieb, weshalb die Oxidation vorwiegend unter *cis*-Addition erfolgt. An dieser Stelle soll die Reaktion ausführlicher beschrieben werden, wobei Fragen zum Ablauf der Reaktion im Vordergrund stehen.

Löst man ITT in Dichlormethan (oder suspendiert man es in Pentan) und tropft ein Alken zu, so bildet sich unter Iodausscheidung ein α -Glycol-bis(trifluoracetat) in Ausbeuten um 50% (Gl. (1)).



Tab. 1. Oxidation von Alkenen mit Iod-tris(trifluoracetat)

Olefin	Oxidationsprodukt (X = O-CO-CF ₃)
H ₂ C=CH ₂	 ca. 75% 33% 55%
(Z)-2-Buten	H ₃ C-CHX-CHX-CH ₃ H ₃ C-CH ₂ -CX ₂ -CH ₃ 38% (<i>meso:racem.</i> = 91 : 9) 8%
	 A B ≥ 2 : 1 8% (A + B)
(E)-2-Buten ^{b)}	H ₃ C-CHX-CHX-CH ₃ H ₃ C-CH ₂ -CX ₂ -CH ₃ 35% (<i>meso:racem.</i> = 10 : 90) 4%
H ₃ C-C(CH ₃)=CH ₂	H ₃ C-CX(CH ₃)-CH ₂ X 63%
-C(CH ₃)=CH-CH ₃	(H ₃ C) ₂ CX-CHX-CH ₃ (H ₃ C) ₂ CH-CX ₂ -CH ₃ 41% 17%
(H ₃ C) ₂ C=C(CH ₃) ₂	(H ₃ C) ₂ CX-CX(CH ₃) ₂ 54%
	 51% (<i>cis:trans</i> = 94 : 6)
	 +  <i>cis:trans</i> = 1 : 1 46% Gesamtausbeute
	 <i>cis:trans</i> = ca. 1 : 1 53%
C ₆ H ₅ -CH=CH ₂	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CHX ₂ C ₆ H ₅ -CHX-CH ₂ X 41% 7%
	 +  <i>cis:trans</i> = 1 : 1 Gesamtausbeute 48%

a) Welches Produkt isoliert wird, hängt von der Art der Aufarbeitung ab, s. Text.

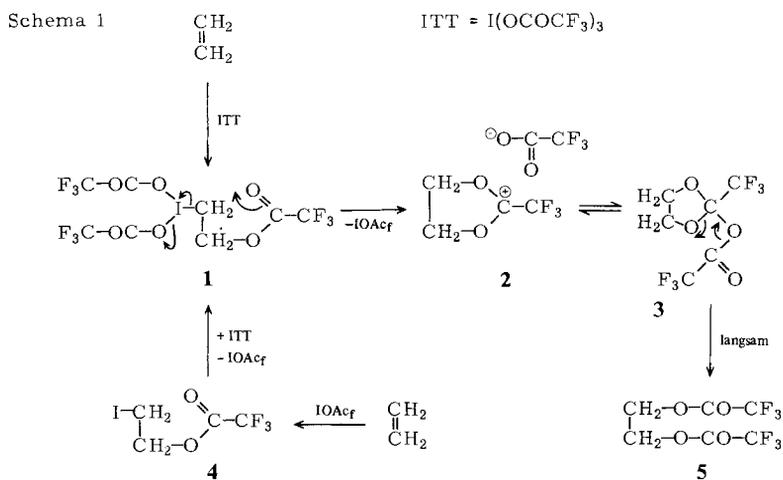
b) Zur Dioxolanbildung s. Exp. Teil.

Als Nebenprodukte entstehen zum Teil Verbindungen, die auf der gleichen Oxidationsstufe wie die Glycolderivate stehen, nämlich Acylale und 2-substituierte 1,3-Dioxolane (letztere nur bei wäßriger Aufarbeitung), zum Teil höhersiedende Verbindungen, die nicht näher untersucht wurden. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1.

Die Oxidation von (*Z*)-2-Buten, (*E*)-2-Buten und Cyclohexen führt zu Gemischen von α -Glycol-bis(trifluoracetaten), in denen der Anteil des Produkts der *cis*-Addition oberhalb 80% liegt. Bei 1-Methylcyclohexen und 1,2-Dimethylcyclohexen beobachtet man praktisch keine Bevorzugung mehr. Offensichtlich verläuft die Oxidation von Alkenen mit ITT sterisch um so unselektiver, je höher substituiert das Alken ist.

Zum Verlauf der Oxidation von Ethylen

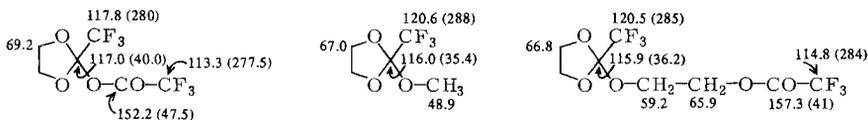
Für die Oxidation von Ethylen mit ITT zu 1,2-Bis(trifluoracetoxy)ethan schlagen wir den in Schema 1 formulierten Ablauf vor.



Die Iod(III)-Verbindung **1** entsteht anfangs durch Addition von ITT an Ethylen, im weiteren Verlauf der Reaktion auch aus ITT und der Iod(I)-Verbindung **4**, welche ihrerseits aus der Anlagerung von Iodmonotrifluoracetat an Ethylen hervorgeht. **1** wandelt sich über **2** in 2-(Trifluoracetoxy)-2-(trifluormethyl)-1,3-dioxolan (**3**) um. Hierbei zwingt die offenbar sehr wirksame Austrittsgruppe I(OAc)₂ die wenig nucleophile Trifluoracetoxygruppe zur Nachbargruppenbeteiligung. Eine solche Nachbargruppenbeteiligung ist unseres Wissens bisher ohne Beispiel.

3 wurde durch präparative Gaschromatographie isoliert, es ist eine gut kristallisierende, aber thermisch unbeständige und zudem äußerst hygroskopische Verbindung. Das weitgehend spiegelbildliche ¹H-NMR-Spektrum weist auf ein AA'BB'-Spinsystem hin. Durch Spektrensimulation mit Hilfe des Rechenprogramms LAOCOON III von *Castellano* und *Bothner-By* erhält man ein Spektrum, das mit dem gemessenen übereinstimmt. Die Tatsache, daß von vier Kopplungskonstanten (s. Exp. Teil) nur eine (³J_{A,B}) ein negatives Vorzeichen aufweist, steht mit der cyclischen Struktur **3** in Einklang, nicht aber mit einer offenkettigen vom Typ X-CH₂-CH₂-Y, da hier zwei negative

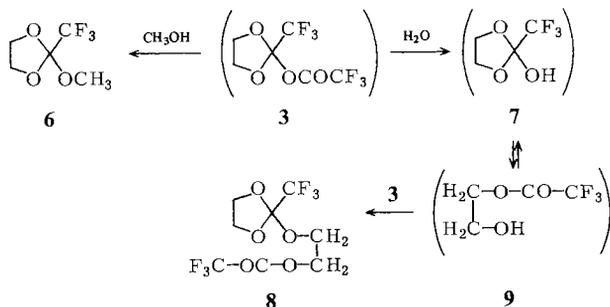
Kopplungskonstanten zu erwarten sind. Das ^{13}C -NMR-Spektrum spricht ebenfalls für die Konstitution **3**. Insbesondere sind Aufspaltung und Lage des Signals bei 117 ppm typisch für Dioxolane, deren C-2 mit einer CF_3 - und einer OR-Gruppe verknüpft ist:



δ - und J_{CF} -Werte (in Klammern) aus den ^{13}C -NMR-Spektren einiger Dioxolane

3 lagert sich bei Raumtemperatur in wenigen Tagen in **5** um, eines der beiden Endprodukte der Oxidation gemäß Gl. (1). Die Umlagerung läßt sich auf wenige Stunden verkürzen, wenn man katalytische Mengen ITT hinzufügt. **3** wird durch die Zugabe nucleophiler Verbindungen in beständige Dioxolane übergeführt: Mit Methanol entsteht **6**, mit Wasser zunächst **7**, dessen Tautomeres **9** mit überschüssigem **3** zu **8** reagiert.

Schema 2



Ob man bei der Oxidation von Ethylen mit ITT die Verbindungen **3**, **5** oder **8** erhält, hängt somit von der Art der Aufarbeitung ab: GC-Trennung unmittelbar nach Beendigung der Reaktion ergibt **3**, destillative Aufarbeitung nach einigen Tagen **5**, und wäßrige Aufarbeitung ebenfalls unmittelbar nach Beendigung der Reaktion **8**.

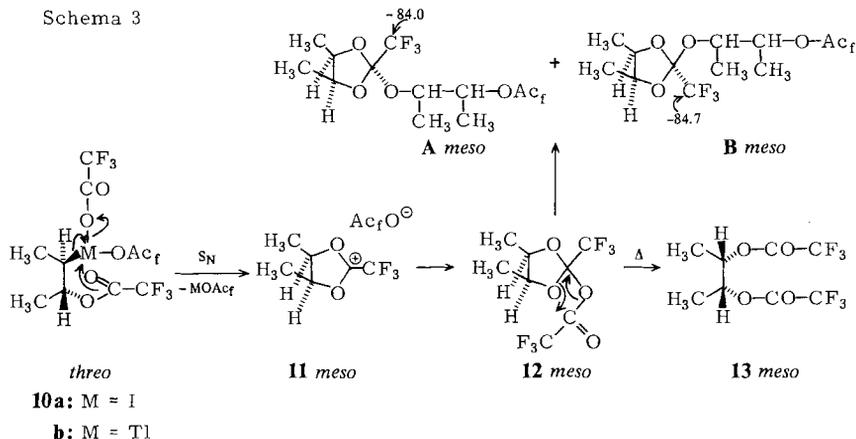
Das zweite Endprodukt der Gleichung (1), molekulares Iod, kann durch Disproportionierung des im Laufe der Reaktion sich anhäufenden Iodmonotrifluoracetats oder beim Ersatz des Iods in **4** durch den Trifluoracetatrest von Iodmonotrifluoracetat entstehen.

Für den vorgeschlagenen Ablauf über die Zwischenstufe **1** spricht die Beobachtung, daß man zu den gleichen Endprodukten (**3**, **5** oder **8**) gelangt, wenn man statt Ethylen 1-Iod-2-(trifluoracetoxy)ethan (**4**) einsetzt. Die Umwandlung von Iod-Verbindungen mittels ITT in die entsprechenden Trifluoracetoxyverbindungen wurde bereits früher von uns an einigen wenigen^{2,3}, später von *Linskeseder* und *Zbiral* an zahlreichen Iodverbindungen⁴) beobachtet.

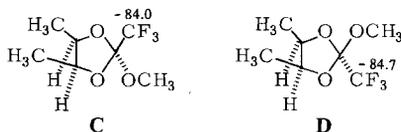
Zum Verlauf der Oxidation substituierter Ethylene

Der in Schema 1 formulierte Reaktionsablauf erklärt auch die bei 1,2-disubstituierten Alkenen erkennbare *cis*-Oxidation. Im Falle des (*Z*)-2-Butens tritt zunächst *trans*-

Addition unter Bildung der *threo*-Verbindung **10a** ein. **10a** erleidet eine innermolekulare nucleophile Substitutionsreaktion, aus der die *meso*-Verbindungen **11** und **12** hervorgehen. Durch Umlagerung von **12** entsteht als Endprodukt das *meso*-Glycolderivat **13**. Bei dieser Umlagerung werden die CH–O-Bindungen nicht gelöst, so daß die ursprüngliche Konfiguration erhalten bleibt.



Zwar gelang es nicht, die Zwischenstufe **12** zu isolieren, wohl aber die sich davon herleitenden isomeren Verbindungen **A** und **B** (Verhältnis $\geq 2:1$), die analog der Reaktionsfolge **3** \rightarrow **8** entstehen. **A** und **B** besitzen *meso*-Konfiguration, wie die exakte Übereinstimmung der Lage der ^{19}F -NMR-Signale der jeweiligen CF_3 -Gruppe in 2-Stellung mit den Modellverbindungen **C** und **D** zeigt. Letztere wurden aus *meso*-2,3-Butandiol und einem mol Trifluoressigsäureanhydrid und anschließende Einwirkung von Diazomethan gewonnen (vgl. Lit.⁵⁾) (δ -Werte s. Formeln **A**–**D**).



Die *meso*-Konfiguration von **A** und **B** beweist die *meso*-Konfiguration von **12** und bestätigt damit den vorgeschlagenen Reaktionsablauf gemäß Schema 3.

Für das Hauptisomere **A** (und damit für **C**) schlagen wir aus zwei Gründen die *trans*-Konfiguration vor (Bezugspunkt: Alkoxygruppe in 2-Stellung): (1) Sterische Beeinflussung von Fluorkernen (hier durch 2 CH_3 -Gruppe) führt im allgemeinen zu einer Entschirmung derselben⁶⁾. (2) Der Angriff des Alkohols auf das Dioxolanylium-Ion **11** (vgl. dazu die Reaktionsfolge **2** \rightarrow **8**) erfolgt bevorzugt von der sterisch weniger gehinderten Seite, im Hauptisomeren sollten deshalb OR und die beiden CH_3 -Gruppen *trans*-ständig angeordnet sein.

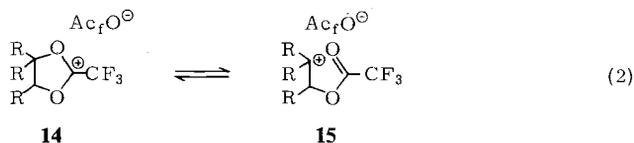
Auch hier gelangt man zu den gleichen Endprodukten, wenn man statt des Alkens das entsprechende 1-Iod-2-(trifluoressigsäure)alkan oxidiert: Sowohl (*Z*)-2-Buten als auch *threo*-2-Iod-3-(trifluoressigsäure)butan ergeben praktisch ausschließlich *meso*-2,3-

Butandiol-bis(trifluoracetat), während die jeweiligen Stereoisomeren praktisch ausschließlich die *racem.* Verbindung liefern (Tab. 2). Daraus geht zweierlei hervor: (1) Beide Reaktionen verlaufen über die gleichen Zwischenstufen (im Falle von (*Z*)-2-Buten **10a**). (2) Der Primärschritt der Alken-Oxidation mit ITT stellt eine *trans*-Addition dar.

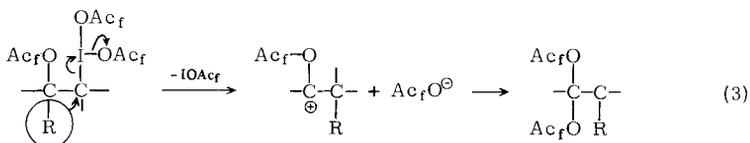
Tab. 2. Umwandlung von 1-Iod-2-(trifluoracetoxy)alkanen bzw. -cycloalkanen mit ITT in α -Glycol-bis(trifluoracetate). Lösungsmittel Pentan

1-Iod-2-trifluoracetoxy-Verbindung		1,2-Glycol-bis(trifluoracetat)	
Konstitution (X = O-CO-CF ₃)	Stereoisomerenverhältnis	Konstitution	Stereoisomerenverhältnis
	-		-
	> 99% <i>trans</i>		<i>cis</i> : <i>trans</i> = 95:5
H ₃ C-CHX-CHI-CH ₃	<i>threo</i> : <i>erythro</i> = 98:2	H ₃ C-CHX-CHX-CH ₃	<i>meso</i> : <i>racem.</i> = 98:2
H ₃ C-CHX-CHI-CH ₃	<i>threo</i> : <i>erythro</i> = 1:99	H ₃ C-CHX-CHX-CH ₃	<i>meso</i> : <i>racem.</i> = 3:97

Die eingangs genannte Unspezifität bei der Oxidation von tri- und tetraalkylsubstituierten Alkenen beruht möglicherweise darauf, daß hier die ionisierte Form der Zwischenstufe im Gleichgewicht mit tert. Carbenium-Ionen (z. B. **14** \rightleftharpoons **15**; R = Alkyl) steht, deren Reaktion mit Trifluoracetat-Ionen Diastereomergemische ergibt.



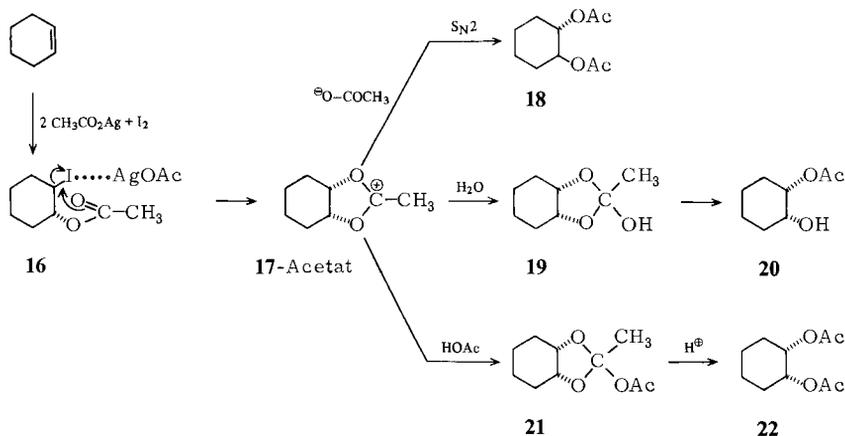
Die gelegentlich als Nebenprodukte auftretenden Acylale entstehen durch anionotrope Wanderung von Substituenten, die sich vicinal zur Austrittsgruppe -IX₂ befinden.



Im Falle der 2-Butene wandert H, im Falle von 2-Methyl-2-buten wandert H oder CH₃ (eine Entscheidung sollte durch Isotopenmarkierung möglich sein), und im Falle von 1-Methylcyclohexen oder 3,4-Dihydro-2*H*-pyran ist die Ringverengung auf eine 1,2-Wanderung der CH₂-Gruppe in 6-Stellung bzw. des Sauerstoffs zurückzuführen.

Vergleich mit anderen Oxidationsmitteln

Die Oxidation von Alkenen durch ITT weist Ähnlichkeiten mit der Oxidation von Alkenen durch Iod/Silberacetat in wasserfreier Essigsäure (*Prévost-Reaktion*⁷⁾) oder wasserhaltiger Essigsäure (*Woodward-Variante der Prévost-Reaktion*⁷⁾) auf. Bei allen drei Reaktionen bildet sich intermediär ein 1,3-Dioxolan-2-ylum-Salz, das entweder nach S_N2 geöffnet wird⁸⁾ und einen *trans*- α -Glycol-diester ergibt (*Prévost-Reaktion*; vgl. **17** \rightarrow **18**) oder das mit Wasser über einen Orthoester⁸⁾ zu einem *cis*- α -Glycolmonoester reagiert (*Woodward-Variante*; vgl. **17** \rightarrow **19** \rightarrow **20**) oder das in eine kovalente Verbindung, ein 2-Acyloxy-1,3-dioxolan, übergeht, welches sich in einen *cis*- α -Glycol-diester umlagert (unsere Reaktion; vgl. **11** \rightarrow **12** \rightarrow **13**).



Eine ähnliche Umlagerung ist bereits von *Winstein et al.*⁸⁾ vorgeschlagen worden. Sie setzten **17-BF₄** mit Essigsäure zu **22** um. Als Zwischenstufe wurde **21** postuliert, das sich unter Protonenkatalyse in **22** umlagern soll. Unsere Untersuchungen untermauern nicht nur die Annahme dieser Autoren, sondern sie zeigen auch, daß man solche Zwischenstufen (z. B. **3**) isolieren und in α -Glycol-diester umlagern kann. Der protonenkatalysierten Umlagerung **21** \rightarrow **22** entspricht die durch die Lewisäure ITT katalysierte Umlagerung **3** \rightarrow **5**.

1,3-Dioxolane mit einer *Acetoxy*gruppe in 2-Stellung sind seit längerem bekannt⁹⁾. Sie erleiden beim Erhitzen auf 120°C eine Veränderung¹⁰⁾, wobei teilweise eine Fragmentierung, teilweise eine analog **3** \rightarrow **5** verlaufende Umlagerung unter Bildung von 1-Acetoxy-2-formyloxyalkanen eintritt.

Vermutlich verlaufen auch andere *cis*-Oxidationen von Alkenen mit bestimmten Acetaten über 2-Acyloxy-1,3-dioxolane, etwa die kürzlich von *Emmer* und *Zbiral* beschriebene *cis*-Oxidation mit Thallium-tris(trifluoroacetat)¹¹⁾, für die wir die Reaktionsfolge **10b** \rightarrow **11** \rightarrow **12** \rightarrow **13** vorschlagen, oder die *cis*-Oxidation bestimmter ungesättigter Steroide entweder mit Iod/Silbertrifluoroacetat unter *Prévost*-Bedingungen¹²⁾ oder mit Thalliumtriacetat¹³⁾. Daß Metallacetate mit dem Trifluoressigsäurerest in weitaus stärkerem Maße zu *cis*-Oxidation führen als solche mit einem Essigsäurerest, hat zwei Ursachen. (1) Durch den $-I$ -Effekt der CF_3 -Gruppe wird die positive Ladung im 1,3-Dioxolan-2-ylum-Ion (z. B. **2**) destabilisiert und somit das Gleichgewicht zur kovalenten Verbindung (z. B. nach **3**) hin verschoben. (2) Die gegenüber dem Acetat-Ion geringere Nucleophilie des Trifluoroacetat-Ions erschwert einen S_N2-Angriff analog **17** \rightarrow **18**, fördert aber eine Rekombination analog **17** \rightarrow **21**.

In Tab. 3 ist die Stereochemie der Oxidation von 1,2-dialkylsubstituierten Alkenen zu α -Glycolderivaten mit verschiedenen Metallcarboxylaten zusammengefaßt. Metallacetate führen in

der Regel zu *cis/trans*-Gemischen, Metalltrifluoracetate (wozu auch ITT gerechnet werden soll) hauptsächlich zu *cis*-Glycol-estern. Somit übt die Trifluoracetatgruppe einen *cis*-Effekt aus.

Tab. 3. Stereochemie der Oxidation von 1,2-dialkylsubstituierten Alkenen mit Metallcarboxylaten $M(O-CO-X)_n$ zu α -Glycol-estern

	X = CH ₃	X = CF ₃
Pb(O-CO-X) ₄	<i>cis/trans</i> ¹⁴⁾	<i>cis</i> ¹⁵⁾
Tl(O-CO-X) ₃	<i>cis/trans</i> ¹⁶⁾	<i>cis</i> ¹¹⁾
„I(O-CO-X)“	–	<i>cis</i> ¹²⁾
I(O-CO-X) ₃	– ¹⁷⁾	<i>cis</i>

Die Autoren danken Herrn Dr. S. Braun, Darmstadt, für die Hilfe bei der Spektrensimulation und Herrn B. Gosciniak, Dortmund, für die gaschromatographischen Trennungen.

Experimenteller Teil

Kontrolle der Reinheit der Trifluoracetate durch Gaschromatographie (GC) (Siliconöle OV 17 oder OV 1265, sofern nicht anders vermerkt). – NMR-Spektren: Varian A 60 A, sofern nicht anders angegeben, im Lösungsmittel CDCl₃.

Veresterung von Alkoholen mit Trifluoressigsäureanhydrid

a) *Primäre und sekundäre Alkohole*: Die Lösung von 0.10 mol Alkohol in Dichlormethan wird tropfenweise mit 0.11 mol Trifluoressigsäureanhydrid (in Dichlormethan) versetzt. Nach 24 h wird dreimal mit Wasser ausgeschüttelt und der Ester durch Destillation isoliert.

b) *Tertiäre Alkohole*: Man fügt den Alkohol zu einer Etherlösung von Trifluoressigsäureanhydrid und Pyridin (Molverhältnis 1:1). Nach 5 Tagen wird je dreimal mit verd. Schwefelsäure und Wasser ausgeschüttelt.

2,2-Bis(trifluoracetoxy)butan: Man vermischt 36 g (0.50 mol) 2-Butanon mit 42 g (0.20 mol) Trifluoressigsäureanhydrid, verdünnt am nächsten Tag mit Pentan, schüttelt dreimal mit Wasser aus und trocknet mit MgSO₄. Ausb. 13.5 g (58%), Sdp. 43 °C/18 Torr, 97proz. laut GC. – ¹H-NMR: δ = 1.04 (t, *J* = 7.4 Hz, CH₂CH₃), 2.07 (s, CH₃), 2.37 (q, *J* = 7.4, CH₂). – ¹³C-NMR: δ = 6.1 (C-4), 21.4 (C-1), 30.4 (C-3), 113.1 (C-2), 114 (q, ¹*J*_{FC} = 285.4 Hz, CF₃), 152.8 (q, ²*J*_{FC} = 43.4, C=O).

Herstellung von 1-Iod-2-(trifluoracetoxy)alkanen bzw. -cycloalkanen

1. *Aus Alkenen*: 2-Buten und „Iod-trifluoracetat“ liefern nach Lit.¹²⁾ 72% 2-Iod-3-(trifluoracetoxy)butan, Sdp. 64 °C/14 Torr, Isomerenverhältnis *threo/erythro* = 98.2:1.8 (aus (*Z*)-2-Buten) bzw. 1.3:98.7 (aus (*E*)-2-Buten) (FS 1265, Kapillarsäule). – ¹H-NMR von *threo*-2-Iod-3-(trifluoracetoxy)butan: δ = 1.48 (d, *J* = 6.3 Hz, H₃C-COAc), 1.92 (d, *J* = 7.1, H₃C-Cl), 4.30 (dq, *J* = 4.6 und 7.1, HCl), 5.02 (dq, *J* = 4.6 und 6.3, HCOAc). – ¹H-NMR von *erythro*-2-Iod-3-(trifluoracetoxy)butan: 1.49 (d, *J* = 6.2 Hz, H₃C-COAc), 1.91 (d, *J* = 7.0, H₃C-Cl), 4.34 (dq, *J* = 5.2 und 7.0, HCl), 4.94 (dq, *J* = 5.2 und 6.2, HCOAc).

2. *Aus Epoxiden und Iodwasserstoff unter anschließender Veresterung*: Unter Rühren tropft man das Epoxid (pur oder gelöst in Dichlormethan) zu halbkonz. wäbr. HI bei 0 °C. Nach 0.5 h wird die organische Phase abgetrennt, mit wäbr. NaHCO₃-Lösung gewaschen, getrocknet (Na₂SO₄) und destilliert.

a) *cis*-2,3-Dimethyloxiran ergibt *threo*-3-Iod-2-butanol, Sdp. 72°C/14 Torr, 70% Ausbeute. – ¹H-NMR: δ = 1.25 (d, *J* = 6.2 Hz, H₃C–COH), 1.96 (d, *J* = 7.0, H₃C–Cl), 2.61 (s, OH), 3.34 (dq, *J* = 6.2 und 4.6, H–COH), 4.26 (dq, *J* = 7.0 und 4.6, HCl). Veresterung mit Trifluoressigsäureanhydrid liefert *threo*-2-Iod-3-(trifluoacetoxyl)butan, dessen ¹H-NMR-Spektrum mit dem unter 1) beschriebenen übereinstimmt.

b) *trans*-2,3-Dimethyloxiran ergibt *erythro*-3-Iod-2-butanol. – ¹H-NMR: δ = 1.24 (d, *J* = 6.3 Hz, H₃C–COH), 1.86 (d, *J* = 7.1, H₃C–Cl), 2.68 (s, OH), 3.41 (dq, *J* = 6.3 und 3.9, H–COH), 4.40 (dq, *J* = 7.1 und 3.9, HCl). Veresterung mit Trifluoressigsäureanhydrid liefert *erythro*-2-Iod-3-(trifluoacetoxyl)butan, dessen ¹H-NMR-Spektrum mit dem unter 1) beschriebenen übereinstimmt.

c) 1,2-Epoxycyclohexan ergibt *trans*-2-Iodcyclohexanol, Sdp. 95°C/4 Torr. – ¹H-NMR: δ = 1.8–2.5 (m, 4 CH₂), 2.75 (s, OH), 3.50–3.85 (m, 1H), 3.9–4.3 (ddd, *J* = 10.5; 9.5 und 4.2 Hz, 1-H). Veresterung mit Trifluoressigsäureanhydrid liefert *trans*-1-Iod-2-(trifluoacetoxyl)cyclohexan, Sdp. 71°C/3 Torr. – ¹H-NMR: δ = 1.2–2.5 (m, CH₂), ca. 4.2 (ddd, *J* = 10.5; 9.5 und 4.5 Hz; CHI), 4.9–5.3 (m, CHO).

2-Methoxy-*cis*-4,5-dimethyl-2-(trifluormethyl)-1,3-dioxolan (**C** und **D**): Eine Lösung von 3.60 g (40 mmol) *meso*-2,3-Butandiol in 20 ml Ether wird unter Rühren im Eisbad tropfenweise mit einer Lösung von 8.40 g (40 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid in 20 ml Ether versetzt. Man läßt 30 min bei Raumtemp. stehen, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und fraktioniert. Nach einem Vorlauf von 2.5 g, der überwiegend aus *meso*-2,3-Bis(trifluoacetoxyl)butan besteht, erhält man 3.8 g einer bei 59.5°C/10 Torr siedenden Fraktion, welche 3-(Trifluoacetoxyl)-2-butanol (Monoester) und den entsprechenden Diester im Verhältnis 5:1 enthält. Für das ¹H-NMR-Spektrum wird das Hauptprodukt durch präp. GC gereinigt (Diisodicylphthalat, 160°C isotherm). – ¹H-NMR: δ = 1.25 (d, H₃C–COH), 1.35 (d, H₃C–COAc), 4.06 (dq, *J* = 6.8 und 3.3 Hz, H–COH), 5.13 (dp, *J* = 6.6 und 3.3, H–COAc).

Der Monoester wird in 20 ml Ether gelöst und mit einem 50proz. Überschuß an Diazomethan in etherischer Lösung versetzt. Nach 24 h ist das Gemisch farblos. Laut GC sind ca. 30% der Ausgangsverbindung nicht umgesetzt. Man extrahiert mehrmals mit 5proz. NaHCO₃-Lösung, trocknet mit MgSO₄ und dampft das Lösungsmittel ab. Das Veretherungsprodukt wird durch präp. GC isoliert (Apiezon M, Temperaturprogramm 90–160°C; bei 105°C verhalten sich die Retentionszeiten des Diesters, des Monoesters und des Dioxolanderivats wie 1:1.9:5.4). Man erhält ein Gemisch aus den beiden Isomeren **C** und **D**. – NMR-Spektren des Isomerengemischs: ¹H-NMR: δ = 1.1–1.4 (m, 6H, CH₃), 3.44 (m, 3H, ⁵J_{HF} = 0.6 Hz, OCH₃), 4.63 (mc, 4-, 5-H). – ¹³C-NMR: δ = 15.2 und 15.5 (2 s, CH₃), 49.3 und 50.0 (2 s, OCH₃), 76.1 (s, C-4 und C-5), ca. 113 (C–CF₃), 120.5 und 121.7 (2 q, *J* = 285 Hz, CF₃). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –84.0 (**C**) und –84.7 (**D**); Verhältnis **C**:**D** = 1.0:2.0.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxidation von Alkenen mit Iod-tris(trifluoacetat) (ITT): Man suspendiert unter Feuchtigkeitsausschluß ITT in etwa der 3fachen Gewichtsmenge Pentan, dessen Isopentangehalt 0.5% nicht übersteigen sollte, rührt und fügt das Alken in ca. 1/2 h hinzu (langsam Einleiten des Gases bzw. Zutropfen der in Pentan gelösten Flüssigkeit). Der Ansatz erwärmt sich und wird nach Abklingen der Wärmetönung 1 h gerührt, in manchen Fällen außerdem 1–2 Tage beiseite gestellt. Die Isolierung erfolgt nach zwei Methoden. Methode A: Man dekantiert vom ausgefällten Iod, wäscht das Iod mit wenig Pentan nach, engt die vereinigten Flüssigkeiten, die manchmal aus zwei Phasen bestehen, ein und destilliert. Methode B: Man schüttelt das Reaktionsgemenge mit einer wäßrigen Lösung von Natriumhydrogensulfid/Natriumsulfid, engt die organische Phase ein und destilliert. Bei der Destillation wurde in der Regel eine Spaltrohrkolonne, Länge 10 cm, verwendet.

2-(Trifluoracetoxy)-2-(trifluormethyl)-1,3-dioxolan (3): Unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit leitet man in eine Suspension von ITT in Pentan langsam Ethylen ein. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird ein Teil der über dem ausgefallenen Iod befindlichen Lösung in einen Gaschromatographen eingespritzt (15% OV 17, 90–200 °C). Das Chromatogramm ergibt mit steigenden Retentionszeiten a: Pentan, b: **3**, c: **4**, d: 1-Iod-2-(trifluoracetoxy)ethan, e: **8**. Das Hauptprodukt **3** wird durch präp. GC (15% OV 17; 90 °C isotherm) abgetrennt und unter dem Schutz des Trägergases Helium in verschiedenen NMR-Röhrchen (5 und 10 mm Durchmesser) gesammelt. Die Verbindung kristallisiert sofort aus (Schmp. 38 °C), *verflüssigt sich aber teilweise*, sobald sie mit Luftfeuchtigkeit in Berührung kommt (**3** → **8**). Ausb. ca. 75% (ermittelt aus dem Gaschromatogramm). ¹H-NMR: m 4.2–4.9 (m, AA'BB'-Spektrum). Die Simulation ergibt: $\Delta\delta_{AB} = 28.1$ Hz, $J_{AA'} = 8.0$, $J_{AB} = -6.9$, $J_{AB'} = 6.7$, $J_{BB'} = 8.0$ Hz. – ¹³C-NMR: s. Text.

Ethandiol-bis(trifluoracetat) (5)

a) Die Kristalle von **3** wandeln sich bei 30-tägigem Aufbewahren in einem abgeschmolzenen Glasrohr in eine Flüssigkeit um, bei welcher es sich laut ¹H-NMR-Analyse um ein Gemisch aus **3** und **5** im Verhältnis 1:1 handelt. Ähnlich langsam verläuft die Umlagerung in CDCl₃ als Lösungsmittel. Fügt man zu dieser Lösung ITT, so verbreitern sich die ¹H-NMR-Linien von **3**, und die Umwandlung in **5** ist bereits in 24 h beendet.

b) Man leitet einen langsamen Strom von Ethylen in eine Suspension von 9.32 g ITT in Pentan ein. Nach Abklingen der Wärmetönung fügt man weitere 2.0 g ITT hinzu, läßt 2 Tage bei Raumtemp. stehen und isoliert nach Methode A 2.5 g **5** (33%), Sdp. 56–58 °C/12 Torr. Reinheit laut GC (XE 60, 90 °C) 97%. Das Produkt besitzt gleiches Retentionsverhalten (GC) und gleiche ¹H- und ¹³C-Spektren wie authentisches Material, hergestellt aus Glycol und Trifluoressigsäureanhydrid.

2-Methoxy-2-(trifluormethyl)-1,3-dioxolan (6): Man oxidiert Ethylen mit ITT und fügt unmittelbar nach Beendigung der Reaktion ca. 4 ml Methanol (über Mg destilliert) hinzu, wobei eine exotherme Reaktion eintritt. Nach 1/2 h wird vom festen Iod dekantiert und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird zwecks Entfernung von Nebenprodukten (u. a. Trifluoressigsäure-2-iodethylester) in 10proz. wäßr. KOH-Lösung suspendiert und der Ansatz 10 min bei ca. 50 °C kräftig gerührt. Man nimmt die organische Phase in Ether auf und verdampft den Ether im Vakuum. Der Rückstand wird destilliert und ergibt 3.0 g (61%) **6**, Sdp. 46 °C/10 Torr, Reinheit laut GC 99%. – ¹H-NMR⁵⁾: $\delta = 3.44$ (s, CH₃), 4.25 (m, CH₂CH₂). – ¹³C-NMR: siehe Text.

2-[2-(Trifluoracetoxy)ethoxy]-2-(trifluormethyl)-1,3-dioxolan (8): Aus 9.32 g ITT und Ethylen. Nach Abklingen der Wärmetönung verdünnt man mit Pentan und leitet 1/2 h einen mit Wasser gesättigten Luftstrom durch. Danach fügt man erneut Pentan zu und arbeitet nach Methode B auf. 3.3 g Öl. Sorgfältige Fraktionierung durch eine Spaltrohrkolonne ergibt einen Vorlauf, der laut GC Ethylenglycol-bis(trifluoracetat) und 2.5 g (55%) Produkt enthält, Sdp. 102–104 °C/10 Torr, Reinheit laut GC 96%. – ¹H-NMR: $\delta = 3.8$ –4.1 (m, 2H an C-1'), 4.2–4.35 (m, 4H an C-4 und C-5), 4.45–4.7 (m, 2H an C-2'). – ¹³C-NMR: siehe Text. Zuordnung von CH₂ durch Auswertung der Signalhöhen und durch Vergleich ähnlicher Verbindungen (z. B. CH₂OHCH₂OAc). – ¹⁹F-NMR (Bezug: CFCl₃, intern): $\delta = -75.4$ (COCF₃), -84.5 (F₃CC(2)).

C₈H₈F₆O₅ (298.1) Ber. C 32.21 H 2.68 Gef. C 32.21 H 2.60

2-Methyl-1,2-propandiol-bis(trifluoracetat): Man tropft die Lösung von 1.12 g (20 mmol) 2-Methylpropen in Pentan zu einer Suspension von 9.32 g ITT in Pentan. Aufbereitung nach Methode B. 3.55 g Öl (63%), Sdp. 63–65 °C/16 Torr. GC: 98proz. – ¹H-NMR: $\delta = 1.64$, (s, 2 CH₃), 4.54 (s, CH₂), stimmt mit dem einer authentischen Probe (aus 2-Methyl-1,2-propandiol und Trifluoressigsäureanhydrid in Pyridin) überein.

2,2-Bis(trifluoracetoxy)butan, 2,3-Bis(trifluoracetoxy)butan (**13**) und 4,5-Dimethyl-2-[1-methyl-2-(trifluoracetoxy)propoxy]-2-(trifluormethyl)-1,3-dioxolan (**A** und **B**): (Z)- oder (E)-2-Buten (Fa. Fluka, Buchs, Isomerenreinheit > 99%) wird langsam in eine Suspension von 9.32 g ITT in Pentan eingeleitet. Aufbereitung nach Methode B. Das Rohöl läßt sich durch eine 10-cm-Spaltrohrkolonne nur unvollständig auftrennen und wird durch präp. GC in die Bestandteile zerlegt, die mit Ausnahme des Dioxolans durch GC- und NMR-Vergleich mit authentischen Proben identifiziert wurden.

(Z)-2-Buten liefert 0.84 g (8%) 2,2-Bis(trifluoracetoxy)butan, 3.16 g (38%) 2,3-Bis(trifluoracetoxy)butan (*meso*: *racem* = 91:9) und 0.80 g (8%) eines *cis/trans*-Gemisches von **A** und **B**, das sich durch GC (Glaskapillarsonde 30 m, Siliconöl OV 17) auftrennen läßt; Siedepunkt 105°C/10 Torr. Das Verhältnis **A**:**B** hängt von den Reaktionsbedingungen ab und schwankt zwischen 10:5 und 95:5. Ein Gemisch des zuletzt genannten Verhältnisses – praktisch identisch mit **A** – wurde für die NMR-Aufnahme verwendet. – ¹H-NMR: δ = 1.15–1.45 (8 Linien, 4 CH₃), 4.25 (dq, *J* = 6.6 und 3.5 Hz, 1 H an C-1'), 4.6 (m, 2 H an C-4 und C-5), 5.05 (dq, *J* = 6.5 und 3.5, 1 H an C-2'). – ¹³C-NMR: δ = 14.3 und 16.9 (C-1'', C-3'), 15.0 (2 CH₃ an C-4 und C-5), 70.3 (C-1'), 77.7 (C-2'), 114.8 (q, *J* = 36.6 Hz, C-2), 115.1 (q, *J* = 286.9, CF₃CO), 120.4 (q, *J* = 286.8, 2-CF₃), 157.5 (q, *J* = 42.7, CO). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃; Bezug: CFCl₃): δ = –75.6 (COCF₃ von **A** und **B**), –84.0 (2-CF₃ von **A**), –84.7 (2-CF₃ von **B**).

(E)-2-Buten liefert 0.30 g (4%) 2,2-Bis(trifluoracetoxy)butan, 3.04 g (35%) 2,3-Bis(trifluoracetoxy)butan (*meso*: *racem* = 10:90) und 1.2 g (12%) eines Öls, dessen ¹H-NMR-Spektrum dem des Gemisches **A** + **B** ähnelt und das vermutlich die *racem*. Form von **A** und **B** darstellt.

2-Methyl-2,3-bis(trifluoracetoxy)butan und 3-Methyl-2,2-bis(trifluoracetoxy)butan: Aus 23.3 g ITT (50 mmol) und 3.50 g 2-Methyl-2-buten (50 mmol). Es scheidet sich zunächst ein gelbes Öl ab, welches nach 3stdg. Rühren wieder verschwindet. Am nächsten Tag wird nach Methode B aufgearbeitet. Durch fraktionierte Destillation mit einer Spaltrohrkolonne (40 cm; ca. 50 theoretische Böden) erhält man 2.75 g (17%) 3-Methyl-2,2-bis(trifluoracetoxy)butan, Sdp. 40.5–41°C/8 Torr, Reinheit laut GC 90%, und 6.25 g 2-Methyl-2,3-bis(trifluoracetoxy)butan (41%, bezogen auf Alken), Sdp. 54–56°C/8 Torr, Reinheit laut GC 96%. Der Rückstand enthält laut GC zahlreiche Substanzen, die nicht untersucht wurden.

3-Methyl-2,2-bis(trifluoracetoxy)butan: ¹H-NMR: δ = 1.08 (d, *J* = 7.0 Hz, CH(CH₃)₂), 2.07 (s, OCCCH₃), 2.74 (sept., *J* = 7.0, CH). – ¹³C-NMR: δ = 16.3 (s, C-4 und C-5), 20.0 (s, C-1), 35.9 (s, C-3), 114.5 (q, ¹*J*_{FC} = 286 Hz, CF₃), 115.0 (s, C-2), 154.3 (q, ²*J*_{FC} = 43, C=O).

2-Methyl-2,3-bis(trifluoracetoxy)butan: ¹H-NMR: δ = 1.40 (d, *J* = 6.7 Hz, HCCCH₃), 1.64 und 1.66 (je ein s, C(CH₃)₂), 5.47 (q, *J* = 6.7, CH). – ¹³C-NMR: δ = 14.4 (s, C-4), 21.0 und 21.7 (je ein s, C-1 und C-5), 77.7 (s, C-3), 87.8 (s, C-2), 114.7 und 115.0 (je ein q, ¹*J*_{FC} = 286 Hz, CF₃), 156.8 (q, ²*J*_{FC} = 43, C=O). – ¹⁹F-NMR: δ = –75.48 und –75.92.

2,3-Dimethyl-2,3-butandiol-bis(trifluoracetat): Aus 5.7 g (12 mmol) ITT und 1.0 g (12 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten. Nach 4 h wird nach Methode B aufgearbeitet. 3.4 g Öl. Kugelrohrdestillation liefert 2.2 g bei 90°C/10 Torr und 1.2 g Rückstand. Das Destillat erstarrt im Kühlschrank zum größten Teil. Man gießt die überstehende Flüssigkeit ab und kristallisiert den zurückbleibenden Kristallbrei aus Hexan; 2.0 g (54%, bezogen auf Alken), Schmp. 52°C. – ¹H-NMR: δ = 1.73 (s, 4 CH₃), übereinstimmend mit dem einer authentischen Probe (hergestellt aus Pinacon und Trifluoressigsäureanhydrid in Pyridin).

1,2-Cyclohexandiol-bis(trifluoracetat): Aus 11.4 g (24 mmol) ITT und 2.0 g (24 mmol) Cyclohexen. Die Reaktionsmischung wird nach 24 h gemäß Methode A aufgearbeitet. 8.5 g Öl. Destillation ergibt 3.8 g (51%, bezogen auf Cyclohexen) Produkt, Sdp. 45.5–46.5°C/0.7 Torr, und 3.2 g höhersiedenden Rückstand; *cis*: *trans* = 94:6 laut GC-Vergleich mit authentischen Proben.

1-Methyl-1,2-cyclohexandiol-bis(trifluoracetat) und *1-Cyclopentyl-1,1-bis(trifluoracetoxy)ethan*: Aus 1.92 g (20 mmol) 1-Methylcyclohexen und 9.32 g (20 mmol) ITT. Die Reaktionsmischung steht 2 Tage bei Raumtemp. und wird anschließend nach Methode A aufgearbeitet. 6.3 g Öl. Destillation ergibt 3.0 g (46%) Produkt mit dem Siedebereich 82–102 °C/12 Torr und 1.3 g höher-siedenden Rückstand. Das Produkt ergibt ein GC mit 3 Signalen im Flächenverhältnis a : b : c = 3 : 2 : 2 (geordnet nach zunehmender Retentionszeit). Trennung durch präp. GC (OV 17).

1-Cyclopentyl-1,1-bis(trifluoracetoxy)ethan (Verbindung a): Bei der GC-Trennung wandelt sich das Acylal (¹H-NMR: δ = 1.5–2.3 (m), 2.14 (s, CH₂)) zum Teil ins Keton¹⁸) um. Die Fraktion wurde mit verd. Natronlauge 5 min erhitzt, mit Essigsäure neutralisiert und mit Semicarbazid versetzt. Es fällt das Semicarbazon von *Cyclopentylmethylketon* aus, Schmp. 147 °C (Lit.¹⁹) 147–148 °C).

1-Methyl-cis-1,2-cyclohexandiol-bis(trifluoracetat) (Verbindung b), identifiziert durch Vergleich seines ¹³C-NMR-Spektrums mit dem von c. – ¹³C-NMR: δ = 18.4, 21.6, 27.2, 33.6, 78.4, 88.4. Die geringfügige Hochfeldverschiebung gegenüber dem Diastereomeren ist wahrscheinlich eine Folge einer überwiegenden *gauche*-Orientierung der zwei Acetatgruppen²⁰) und der daraus resultierenden überwiegenden axialen Position der CH₃-Gruppe.

1-Methyl-trans-1,2-cyclohexandiol-bis(trifluoracetat) (Verbindung c): Das ¹³C-NMR-Spektrum stimmt mit dem einer authentischen Probe²¹) überein. – ¹³C-NMR: δ = 20.9, 21.2, 22.4, 27.0, 33.2, 80.8, 87.2.

1,2-Dimethyl-1,2-cyclohexandiol-bis(trifluoracetat): Aus 23.3 g (50 mmol) ITT und 5.5 g (50 mmol) 1,2-Dimethylcyclohexen. Aufarbeitung nach 4 h gemäß Methode B. 19.9 g Öl. Zur Reinigung wird adsorptiv filtriert (Al₂O₃ sauer, Aktivitätsstufe III; Elutionsmittel Petrolether vom Siedebereich bis 40 °C). Nach Entfernen des Petrolethers erhält man 9.4 g Öl, das laut GC aus zwei Verbindungen, Verhältnis ca. 1 : 1, besteht. Ausb. 53%. Trennung der Stereoisomeren durch präp. GC (FS 1265, 185 °C).

Stereoisomeres 1: ¹H-NMR: δ = 1.2–1.8 (m, 4H), 1.69 (s, 2 CH₃), 1.85–2.35 (m, 2H), 2.35–2.85 (dm, *J* ca. 14 Hz, 2H). – ¹H-NMR (220 MHz): δ = 1.31 (mc, 2H), 1.59 (mc, 2H), 1.68 (s, 2 CH₃), 1.89 (mc, 2H), 2.57 (dm, *J* ca. 15 Hz). – ¹³C-NMR: δ = 18.8 (s, 2 CH₃), 20.4 (s, C-4 und C-5), 29.8 (s, C-3 und C-6), 88.3 (s, C-1 und C-2), 114.5 (q, *J* = 286.5 Hz, 2 CF₃), 155.1 (q, *J* = 41.8, 2 C=O).

Stereoisomeres 2: ¹H-NMR: δ = 1.35–1.8 (m, 4H), 1.71 (s, 2 CH₃), 1.95–1.6 (m, 4H). – ¹³C-NMR: δ = 19.0 (s, 2 CH₃), 21.5 (s, C-4 und C-5), 31.6 (s, C-3 und C-6), 90.6 (s, C-1 und C-2), 114.8 (q, *J* = 286.5 Hz, 2 CF₃), 155.9 (q, *J* = 42.9, 2 C=O).

2-Phenyl-1,1-bis(trifluoracetoxy)ethan und *1-Phenyl-1,2-bis(trifluoracetoxy)ethan*: Aus 1.04 g (10 mmol) Styrol und 4.66 g (10 mmol) ITT. Aufarbeitung nach Methode B. 3.0 g Öl. Kugelrohrdestillation bei 105–110 °C/10 Torr ergibt 1.5 g (48%) Produkt, das laut GC und NMR aus Acylal und Glycolester, Verhältnis 85 : 15, besteht, und 1.5 g Rückstand, der mit ITT unter Iod-Ausscheidung reagiert und somit eine C–I-Bindung enthält. Trennung des Destillats durch präp. GC.

Acylal: ¹H-NMR: δ = 3.3 (d, *J* = 6 Hz; CH₂), 7.08 (t, *J* = 6, CH), 7.3 (m, C₆H₅). – ¹³C-NMR: δ = 39.5 (C-2), 94.0 (C-1), 129.2 (C-4'), 130.0, 130.8, 132.0 (C-1').

Glycol-ester: ¹H-NMR: δ ca. 4.65 (8 Linien, AB-Teil eines ABX-Spektrums, 12.2; 6.1 und 2.2 Hz, CH₂), 6.23 (dd, 6.1 und 2.2 Hz, CHOAc), 7.4 (breites s, C₆H₅).

2,3-Bis(trifluoracetoxy)tetrahydropyran und *2-[Bis(trifluoracetoxy)methyl]tetrahydrofuran*: Aus 2.6 g (30 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran und 14 g (30 mmol) ITT. Aufarbeitung nach Metho-

de B. 5.9 g Rohöl; ergibt nach der Kugelrohrdestillation bei 65°C/0.1 Torr 4.5 g (48%) Produkt, das laut GC (OV 17) aus drei Verbindungen gleicher Menge besteht. Teilweise Trennung durch präp. GC.

2-[Bis(trifluoracetoxy)methyl]tetrahydrofuran (besitzt unter den drei Verbindungen die kleinste Retentionszeit): ¹H-NMR: δ = 1.9–2.3 (m, CH₂CH₂), 3.8–4.1 (m, CH₂O), 4.3–4.5 (m, 2-H), 7.1 (d, J = 5.2 Hz, OCHO).

2,3-Bis(trifluoracetoxy)tetrahydropyran (cis:trans = 1:1): ¹H-NMR: δ = 1.8–2.3 (m, [CH₂]₂), 3.8–4.1 (m, CH₂O), 5.0–5.2 (m, CHOAc), 6.21 und 6.48 (je d, J = 3 Hz; 2-H, cis- bzw. trans-ständig zu 3-H).

Umsetzung von 1-Iod-2-(trifluoracetoxy)-Verbindungen mit ITT: Man suspendiert ITT in Pentan und tropft die äquimolare Menge der 1-Iod-2-(trifluoracetoxy)-Verbindung zu. Es tritt momentane Ausscheidung von Iod ein. Das Gemenge wird nach Methode B aufgearbeitet. *1-Iod-2-(trifluoracetoxy)ethan* wird in **5** und **8** übergeführt, deren Verhältnis zueinander von der Zeit abhängt, die zwischen Reaktion und wäßriger Aufbereitung liegt. Weitere Ergebnisse in Tab. 2.

Literatur

- 1) Übersicht: D. G. Lee in R. L. Augustine (Herausgeber), Oxidation, Vol. 1, S. 24, Verlag M. Dekker, New York 1969.
- 2) J. Buddrus, Angew. Chem. **85**, 175 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 163 (1973).
- 3) J. Buddrus und H. Plettenberg, Angew. Chem. **88**, 478 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 436 (1976).
- 4) M. Linskeseder und E. Zbiral, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1039.
- 5) J. Hine, D. Ricard und R. Perz, J. Org. Chem. **38**, 110 (1973).
- 6) H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 346, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
- 7) Zusammenfassung: H. Küpers in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 4/1 b, S. 948–952, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
- 8) C. B. Anderson, E. C. Friedrich und S. Winstein, Tetrahedron Lett. **29**, 2037 (1963).
- 9) J. W. Scheeren, A. P. M. van der Veeck und W. Stevens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **88**, 195 (1969).
- 10) A. P. M. van der Veeck und F. H. van Putten, Tetrahedron Lett. **1970**, 3951.
- 11) G. Emmer und E. Zbiral, Tetrahedron **33**, 1415 (1977).
- 12) Verhältnis I₂:CF₃CO₂Ag = 1:2. D. G. Hey, G. D. Meakins und M. W. Pemberton, J. Chem. Soc. C **1966**, 1931.
- 13) E. Glotter und A. Schwartz, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1976**, 1660.
- 14) Zusammenfassung: R. Criegee in K. B. Wiberg, Oxidation in Organic Chemistry, Part A, S. 336, Academic Press, New York 1965.
- 15) D. Westphal und E. Zbiral, Monatsh. Chem. **106**, 679 (1975).
- 16) Zusammenfassung: R. J. Ouelette in W. S. Trahanovsky, Oxidation in Organic Chemistry, Part B, S. 146, Academic Press, New York 1973.
- 17) Iodtrifluoracetat reagiert mit Cyclohexen nur sehr langsam, wobei u. a. *trans*-2-Iodcyclohexylacetat entsteht.
- 18) Auch bei der Oxidation von 3-Methyl-5α-cholest-2-en mit ITT entsteht ein Keton (neben anderen Verbindungen): M. Linskeseder und E. Zbiral, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1076.
- 19) C. D. Nenitzescu und I. P. Centunari, Ber. Dtsch. Chem. **65**, 810 (1932).
- 20) H. J. Schneider, W. Freitag und E. Weigand, Chem. Ber. **111**, 2656 (1978).
- 21) Dargestellt durch Veresterung des 1,2-Diols, dessen entspr. Epoxid nach der *N*-Oxid-Methode gewonnen wurde: V. Rheenen, R. C. Kelly und D. Y. Cha, Tetrahedron Lett. **1976**, 1973.