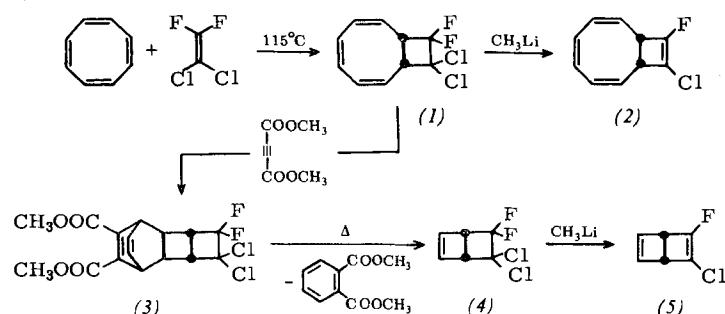


Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester setzt sich (1) im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion um.

3,8 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester werden in einer Ampulle mit 5 g (1) in 40 ml Benzol 45 Std. auf 80 °C erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus Petroläther/Tetrahydrofuran hat das Addukt die Zusammensetzung C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[1]</sup>



(80 % Ausbeute, Fp = 82–83 °C). Die spektralen Daten (NMR, IR, UV) sind mit der Struktur (3) in Einklang. Bei 150–160 °C zerfällt (3) nach dem Alder-Rickert-Schema in Phthalsäuredimethylester<sup>[5]</sup> und das Derivat (4) des Bicyclo-[2.2.0]hexens<sup>[1]</sup> (Ausbeute an gaschromatographisch gereinigtem (4): 65 %). Das NMR-Spektrum<sup>[2]</sup> von (4) zeigt ein nur wenig aufgespaltetes Signal bei  $\tau = 3,65$  sowie ein Triplet mit Feinstruktur bei  $\tau = 6,3$  (relative Intensitäten 1:1).

Mit CH<sub>3</sub>Li (aus 8,5 g CH<sub>3</sub>J und 0,6 g Li) erhält man aus 2,5 g (4) in 150 ml Äther bei ca. –20 °C das 3-Chlor-2-fluor-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (5). Das Gemisch wird bei ca. 0 °C mit wäßrigem NH<sub>4</sub>Cl zersetzt, die ätherische Phase abgetrennt, getrocknet und im Vakuum über eine Kolonne unter Rücklauf auf ca. 1/10 des ursprünglichen Volumens eingengt. Die an (5) angereicherte Ätherlösung wird durch präparativen Gaschromatographie zerlegt (Ausbeute an reinem (5): 70 %). Im NMR-Spektrum<sup>[2]</sup> findet man für (5) eine nur wenig aufgespaltene Bande bei  $\tau = 3,50$  (relative Intensität 1) und zwei Dubletts von Dubletts (relative Intensität 1) zentriert bei  $\tau = 6,30$  und  $\tau = 6,45$ . Beim Erwärmen entsteht aus (5), dessen NMR-spektroskopisch ermittelte Halbwertszeit bei 20 °C in CCl<sub>4</sub> drei Wochen beträgt<sup>[7]</sup>, reines o-Chlorfluorbenzol<sup>[5]</sup>.

Der Reaktionsweg (1) → (3) → (4) → (5) beweist nicht nur die Konstitution von (1), sondern erschließt gleichzeitig ausgehend vom Cyclooctatetraen einen bequemen Zugang zum „Dewar-Benzol“ (5). Reines (5) ist eine flüssige, farblose Substanz. Es ist schlagempfindlich, explodiert heftig beim gelinden Erwärmen, ja selbst schon beim Stehen bei 20 °C. Es ist ratsam, diese Substanz unverdünnt nur in kleinen Mengen (ca. 50 mg) zu handhaben.

Eingegangen am 15. Juni und 11. Juli 1967 [Z 557]

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Schröder und Dipl.-Chem. Th. Martini  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
75 Karlsruhe, Richard-Wilstätter-Allee

[1] Von dieser Verbindung liegen zufriedenstellende C, H-Analysenwerte vor.

[2] Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman DK-2-Gerät und in n-Hexan oder Cyclohexan, die NMR-Spektren mit einem Varian A-60-Gerät in CCl<sub>4</sub> oder CS<sub>2</sub> sowie mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

[3] Der Diels-Alder-Reaktion geht eine Valenzisomerisierung im Cyclooctatetraen voraus; siehe z.B. G. Schröder u. W. Martin, Angew. Chem. 78, 117 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 130 (1966); A. C. Cope et al., J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 (1952).

[4] J. D. Roberts u. C. M. Sharts, Organic Reactions 12, 1 (1962).

[5] Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der IR- und UV-Spektren mit authentischem Material.

[6] Das unsubstituierte [10]Annulen wurde vor kurzem als eine nur bei tiefen Temperaturen existenzfähige Spezies beschrieben: E. E. van Tamelen u. T. L. Burkoth, J. Amer. chem. Soc. 89, 151 (1967).

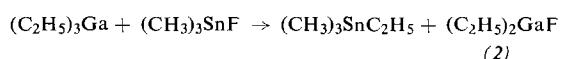
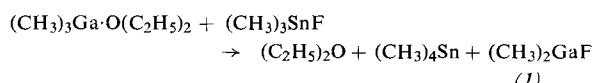
[7] E. E. van Tamelen u. S. P. Pappas, J. Amer. chem. Soc. 85, 3297 (1963), geben für das unsubstituierte „Dewar-Benzol“ eine Halbwertszeit bei Raumtemperatur und in Pyridin von 2 Tagen an.

## Synthese und Struktur von Dialkylgalliumfluoriden

Von H. Schmidbaur, H. F. Klein und K. Eiglmeier [\*]

Die Sonderstellung der Dialkylaluminiumfluoride<sup>[1–4]</sup> unter den Dialkylaluminiumhalogeniden ließ Untersuchungen an den entsprechenden Galliumverbindungen wünschenswert erscheinen<sup>[5–7]</sup>.

In der Umsetzung von Trimethylzinnfluorid mit Trialkylgallium oder Trialkylgallium-Äther fanden wir ein Verfahren, das die gewünschten Verbindungen mit guten Ausbeuten (85–95 %) und in hoher Reinheit zugänglich macht. Als Nebenprodukt entsteht nur leicht abtrennbares Tetraalkyl-

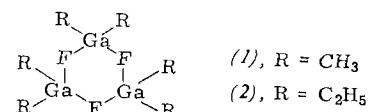


zinn. Trimethylsiliciumfluorid reagiert nicht mit Trialkylgallium (2), wohl aber mit Trialkylaluminium<sup>[3]</sup>.

Die Verbindungen (1) und (2) sind farblose, viscose Flüssigkeiten, die beim Abkühlen kristallisieren (Fp = 20–22 °C bzw. –19 bis –18 °C) und sich im Vakuum unzersetzt destillieren lassen (Kp = 75 °C/20 Torr bzw. 92–94 °C/1 Torr). Sie sind in Diäthyläther, Petroläther, Cyclohexan, Benzol, Methylenchlorid und Wasser (!) sehr gut und ohne Zersetzung löslich. In Benzol findet man kryoskopisch jeweils das dreifache Formelgewicht.

Sowohl die benzolischen als auch die wässrigen Lösungen von (1) zeigen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für alle Methylgruppen nur ein Singulettsignal ( $\delta$  CH<sub>3</sub> = +37 bzw. +17,5 Hz gegen Tetramethylsilan als äußeren Standard). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (2) in den gleichen Solventen und gegen den gleichen Standard weist ein A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>-Multiplett mit J(HCCH) = 7 Hz und  $\delta$  CH<sub>3</sub> = +37,5,  $\delta$  CH<sub>2</sub> = –3 bzw.  $\delta$  CH<sub>3</sub> = –66,  $\delta$  CH<sub>2</sub> = –25 Hz auf.

Die IR-Spektren sind im Bereich von 4000–400 cm<sup>–1</sup> sehr bandenarm und zeigen für (1) u.a. folgende Linien: 613 st, 552 s, 538 m (νGaC<sub>2</sub>) und 490 st, 420 st (νGaF) cm<sup>–1</sup>. Die entsprechenden Absorptionen liegen für (2) bei 597 Sch, 582 sst, 525 m (νGaC<sub>2</sub>) bzw. 487 st, 425 st (νGaF) cm<sup>–1</sup><sup>[8]</sup>.



Aus diesen Spektren und aus den Molekulargewichten schließen wir für (1) und (2) auf eine symmetrische Sechsringstruktur mit koordinativ zweibindigen Fluoratomen.

Dimethyl-<sup>[3,4]</sup> und Diäthylaluminiumfluorid<sup>[2]</sup> sind dagegen tetramer und bilden achtgliedrige Ringe. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Dimethylaluminiumfluorids [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AlF]<sub>4</sub> fanden wir bei Gegenwart von Spuren (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al ein 1:2:1-Triplett-Signal,  $J(^1H-C-Al-^{19}F) = 4,65$  Hz, welches das Vorliegen von koordinativ zweiwertigem Fluor beweist. Ein vergleichbares Triplett-Signal ist in den Spektren von (1) und (2) nicht zu beobachten. Es fällt vermutlich raschen Austauschvorgängen zum Opfer<sup>[9]</sup>.

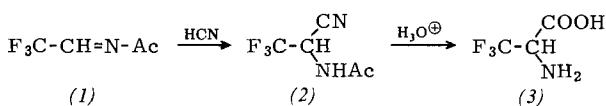
Eingegangen am 5. Juli 1967 [Z 558]

- [\*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. H. F. Klein und cand. chem. K. Eglmeier  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11
- [1] K. Ziegler u. R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 608, 1 (1957); K. Ziegler, E. Holzkamp, R. Köster u. H. Lehmkühl, Angew. Chem. 67, 213 (1955).
- [2] A. W. Laubengayer u. G. F. Lengnick, Inorg. Chem. 5, 503 (1966).
- [3] H. Schmidbaur u. H. F. Klein, Angew. Chem. 78, 750 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 726 (1966) und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] J. Weidlein u. V. Krieg, J. organometal. Chem., im Druck (persönliche Mitteilung).
- [5] H. C. Clark u. A. L. Pickard, 152. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1966, Abstracts of Papers.
- [6] B. Armer u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 100, 1521 (1967).
- [7] J. J. Eisch, J. Amer. chem. Soc. 84, 3830 (1962).
- [8] s = schwach, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter, m = mittel.
- [9] A. C. M. Wanders u. E. Konijnenberg, Tetrahedron Letters 1967, 2081.

### Eine einfache Synthese von 3,3,3-Trifluoralanin<sup>[1]</sup>

Von F. Weygand, W. Steglich und F. Fraunberger<sup>[\*]</sup>

Während die Umsetzung von *N*-Acyl-trifluoracetaldiminen (1) mit Cyaniden unter Fluorid-Eliminierung Äthylenderivate liefert<sup>[2]</sup>, reagiert wasserfreie Blausäure mit (1) glatt unter Bildung von 2-Acylamino-3,3-trifluorpropionitrilen (2).



(2a), Ac = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO-, Ausb. 81%, Fp = 127,5–128,5°C

(2b), Ac = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>O-CO-, Ausb. 98%, Fp = 106–107°C

Die Nitrile (2) können durch Kochen mit 6 N bis 10 N HCl unter Zusatz von etwas Eisessig zu 3,3,3-Trifluoralanin (3) hydrolysiert werden. So liefert (2b) bei 5-stündigem Kochen mit 6 N HCl mit 81% Ausbeute (3), das mit einem auf anderem Wege<sup>[3]</sup> erhaltenen Produkt übereinstimmt. Bei nur 4-stündigem Kochen mit 1 N HCl wird (2a) partiell zum *N*-Benzoyl-3,3,3-trifluoralanin<sup>[3]</sup> verseift (Ausbeute: 65%). Da *N*-Acyl-trifluoracetaldimine aus *N*-Acyl-1-chlor-2,2,2-trifluoräthylaminen<sup>[4]</sup> leicht zugänglich sind, können auf diesem Wege bequeme größere Mengen an (3) hergestellt werden.

#### Arbeitsvorschriften

(2b): 5 g *N*-Benzylloxycarbonyl-1-chlor-2,2,2-trifluoräthylamin<sup>[4,5]</sup> werden in 150 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) mit 2,6 ml Triäthylamin versetzt. Das Triäthylaminhydrochlorid wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und mit THF gewaschen. In das auf –50°C abgekühlte Filtrat wird HCN eingeleitet (aus 20 g KCN mit halbkonz.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet). Nach Entfernen des Kältebads wird über Nacht stehen gelassen und der Überschuß an HCN bei 60°C mit einem Stickstoffstrom entfernt. Verdampfen des THF liefert 4,7 g (98%) (2b), Fp = 102 bis 104°C, nach Umkristallisieren aus Chloroform/Petroläther Fp = 106–107°C.

(3): 14,5 g (2b) werden in 300 ml 6 N HCl und 50 ml Eisessig 5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand 3-mal in Wasser aufgenommen und dieses abdestilliert. Anschließend wird durch wiederholtes Versetzen mit Toluol und Abdestillieren getrocknet. Der Rückstand wird mit 100 ml Chloroform überschichtet und geht nach Zugabe von 20 ml Triäthylamin unter Rühren größtenteils in Lösung. Vom Ammoniumchlorid wird abfiltriert. Bei Zugabe von Eisessig (Überschuß) zum Filtrat fällt (3) aus. Ausbeute: 6,5 g (81%).

Eingegangen am 28. Juni 1967 [Z 561a]

- [\*] Prof. Dr. F. Weygand, Priv.-Doz. Dr. W. Steglich und Dipl.-Chem. F. Fraunberger  
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule 8 München 2, Arcisstraße 21

[1] VII. Mitteilung über *N*-Acyl-trifluoracetaldimine als reaktionsfähige Zwischenstufen bei Eliminierungs-Additions-Reaktionen. – VI. Mitteilung: F. Weygand, W. Steglich, A. Meierhofer u. F. Fraunberger, Chem. Ber., im Druck.

[2] F. Weygand u. W. Steglich, Chem. Ber. 98, 487 (1965).

[3] F. Weygand, W. Steglich, W. Oettmeier, A. Maierhofer u. R. S. Loy, Angew. Chem. 78, 640 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 600 (1966).

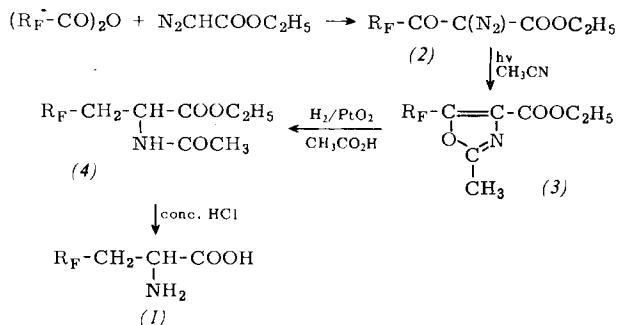
[4] F. Weygand, W. Steglich, I. Lengyel, F. Fraunberger, A. Maierhofer u. W. Oettmeier, Chem. Ber. 99, 1944 (1966).

[5] Firma Dr. Th. Schuchardt, München.

### Allgemeine Methode zur Darstellung von $\beta$ -Perfluoralkyl-alaninen

Von W. Steglich, H.-U. Heininger, H. Dworschak und F. Weygand<sup>[\*]</sup>

Nachdem wir kürzlich über die Synthese von *C*-Perfluoralkylglycinen berichtet haben<sup>[1]</sup>, beschreiben wir nun ein allgemeines Verfahren zur Darstellung von  $\beta$ -Perfluoralkylalaninen (1). Als Ausgangsstoffe dienen die durch Umsetzung von Perfluorcarbonsäureanhydriden mit Diazoessigsäureäthylester leicht zugänglichen Perfluoracyl-diazoessigester (2). Belichtet man sie in Acetonitril (Konzentration der Lösung 0,3 mol/l) 10 Std. mit einer Quarztauchlampe (Hanau TQ 81, 70 W), so entstehen mit 60 bis 70% Ausbeute 2-Methyl-5-perfluoralkyl-4-oxazolcarbonsäureester (3)<sup>[2]</sup>. Deren katalytische Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von PtO<sub>2</sub> liefert *N*-Acetyl- $\beta$ -perfluoralkylalanin-äthylester (4) (Ausb.



R <sub>F</sub>	(2), Kp (°C/Torr)	(3), Kp (°C/Torr)	(4), Fp (°C)	(1), Fp (°C)
(a) CF <sub>3</sub>	[2]	80/1,1	88–89	260–265 [3]
(b) C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	75–77/10	67–69/2,2	86–87	215 (Zers., Subl.)
(c) C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	80–81/10	68–70/0,9	49–50	202 (Zers., Subl.)