

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

Dimethyl-^[3,4] und Diäthylaluminiumfluorid^[2] sind dagegen tetramer und bilden achtecklige Ringe. Im ¹H-NMR-Spektrum des Dimethylaluminiumfluorids [(CH₃)₂AlF]₄ fanden wir bei Gegenwart von Spuren (CH₃)₃Al ein 1:2:1-Triplettsignal, J(¹H-C-Al-¹⁹F) = 4,65 Hz, welches das Vorliegen von koordinativ zweiwertigem Fluor beweist. Ein vergleichbares Triplettsignal ist in den Spektren von (1) und (2) nicht zu beobachten. Es fällt vermutlich raschen Austauschvorgängen zum Opfer^[9].

Eingegangen am 5. Juli 1967 [Z 558]

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. H. F. Klein und cand. chem. K. Eiglmeier
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. Lehmkuhl, 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).

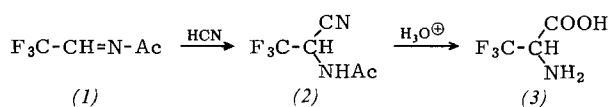
[8] s = schwach, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter, m = mittel.

[9] A. C. M. Wanders u. E. Konijnenberg, Tetrahedron Letters 1967, 2081.

Eine einfache Synthese von 3,3,3-Trifluoralanin^[1]

Von F. Weygand, W. Steglich und F. Fraunberger^[*]

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



(2a), Ac = C₆H₅CO-, Ausb. 81%, Fp = 127,5–128,5°C

(2b), Ac = C₆H₅-CH₂O-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^[3] erhaltenen Produkt übereinstimmt. Bei nur 4-stündigem Kochen mit 1 N HCl wird (2a) partiell zum *N*-Benzoyl-3,3,3-trifluoralanin^[3] verseift (Ausbeute: 65%). Da *N*-Acyl-trifluoracetaldimine aus *N*-Acyl-1-chlor-2,2,2-trifluoräthylaminen^[4] leicht zugänglich sind, können auf diesem Wege bequem größere Mengen an (3) hergestellt werden.

Arbeitsvorschriften

(2b): 5 g *N*-Benzyloxycarbonyl-1-chlor-2,2,2-trifluoräthylamin^[4,5] 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.

H₂SO₄ erhalten und über P₂O₅ 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-trihalogenacetaldimine 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).

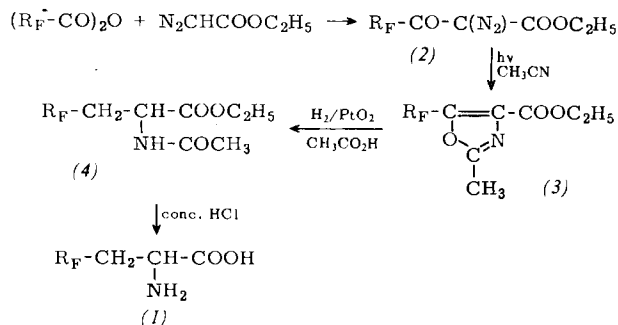
[4] F. Weygand, W. Steglich, I. Lengyel, F. Fraunberger, A. Maierhofer u. W. Oettmeier, Chem. Ber. 99, 1944 (1966).

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

Allgemeine Methode zur Darstellung von β-Perfluoralkyl-alaninen

Von W. Steglich, H.-U. Heininger, H. Dworschak und F. Weygand^[*]

Nachdem wir kürzlich über die Synthese von *C*-Perfluoralkylglycinen berichtet haben^[1], beschreiben wir nun ein allgemeines Verfahren zur Darstellung von β-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)^[2]. Deren katalytische Hydrierung in Eisessig in Gegenwart von PtO₂ liefert *N*-Acetyl-β-perfluoralkylalanin-äthylester (4) (Ausb.



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