

- [1] Vgl. z. B. E. Müller, F. Günther, K. Scheffler u. H. Fettel, *Chem. Ber.* 91, 2888 (1958); G. Bähr u. G. Zoche, *ibid.* 88, 542 (1955); R. Preckel u. P. W. Selwood, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 2765 (1940); U. Bellucco, G. Tagliavini u. P. Favero, *Ricerca sci. Rend. Suppl. A* 32, 98 (1962); *Chem. Abstr.* 57, 13786 (1962).
- [2] H. B. Stegmann, K. Scheffler u. F. Stöcker, *Chem. Ber.* 103, 1279 (1970).

## Herstellung des 3-Butinsäure-orthotriäthylesters und Umsetzung zu 5-Oxo-3-alkinsäureestern und zu Derivaten von 3,5-Dioxoalkansäureestern<sup>[1][\*\*]</sup>

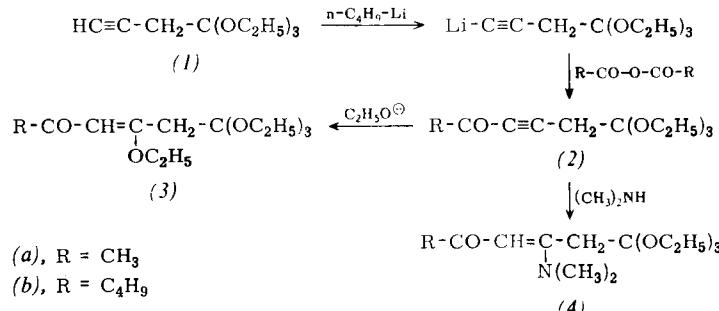
Von Rolf Finding und Ulrich Schmidt<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor Eugen Müller zum 65. Geburtstag gewidmet

Im 3-Butinsäure-orthotriäthylester (1) — den wir aus Propargylmagnesiumbromid und Orthokohlensäure-tetraäthylester gewannen — ist die Carboxylfunktion durch Maskierung als Orthoester vor dem Angriff durch Alkalimetallacylide geschützt, und die Acetylenverbindung ist vor der Umlagerung

Verb.	$n_D^{20}$	Kp (°C/Torr)
(1)	1.4261	73–75/10
(2a)	1.4510	132–135/10
(2b)		156–160/10
(3a)	1.4586	60/0.001 [a]
(3b)	1.4624	80/0.001 [a]
(4a)	1.5003	70–80/0.001 [a]

[a] Badtemperatur bei Kugelrohrdestillation.



(a), R =  $\text{CH}_3$   
(b), R =  $\text{C}_4\text{H}_9$

in die  $\alpha,\beta$ -Stellung oder in die Allenstruktur gesichert. Die Verbindung läßt sich infolgedessen metallieren und anschließend acylieren zu 5-Oxo-3-alkinsäure-orthotriäthylestern (2), die bei der basenkatalysierten Alkoholaddition in Enoläther von 3,5-Dioxoalkansäureestern (3) übergehen. Dimethylamin wird an (2) nahezu quantitativ addiert zu 3-Dimethylamino-5-oxo-3-alkensäure-orthotriäthylestern (4), die in wäßriger Kupfer(II)-acetatlösung/Essigsäure den Kupfer(II)-Komplex der  $\beta$ -Polycarbonylverbindung bilden. Die Reaktionsfolge (1)  $\rightarrow$  (2)  $\rightarrow$  (3) oder (4) ermöglicht die Verlängerung einer Carbonsäure um zwei „Acetyleinheiten“. Die Strukturen von (1)–(4) waren mit den NMR-Spektren im Einklang.

5-Oxo-3-hexinsäure-orthotriäthylester (2a) über 3-Butinsäure-orthotriäthylester (1)

Eine Lösung von 43 g Propargylmagnesiumbromid<sup>[2]</sup> läßt man unter  $\text{N}_2$  in eine Lösung von 48 g Orthokohlensäure-tetraäthylester in 80 ml wasserfreiem Äther langsam bei  $-30^\circ\text{C}$  Innentemperatur eintropfen. Bei langsamer Erhöhung der Temperatur setzt bei  $25^\circ\text{C}$  eine exotherme Reaktion ein. Man sorgt durch Außenkühlung dafür, daß  $30^\circ\text{C}$  nicht überschritten werden, hydrolysiert nach 30 min mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und erhält beim Aufarbeiten 17.3 g (1).

6.9 g (1) in 30 ml THF + 60 ml Äther wurden unter  $\text{N}_2$  bei  $-60^\circ\text{C}$  mit der äquivalenten Menge einer 2 N Lösung von Butyllithium in Petroläther metalliert. Man läßt auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmen und tropft in eine bei  $-60^\circ\text{C}$  gehaltene Lösung von 5 g Acetanhydrid in 50 ml Äther ein. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, schüttelt mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und erhält durch Destillation 4.0 g (2a).

3-Äthoxy-5-oxo-3-hexensäure-orthotriäthylester (3a)

2.3 g (2a) in 2 ml Äthanol tropft man in eine auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 0.23 g Na in 10 ml Äthanol und erwärmt nach einigen min auf Raumtemperatur. Nach 30 min wird mit 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt, ausgeäthert und destilliert [Ausbeute 1.25 g (3a)].

Eingegangen am 28. März 1970 [Z 191]

[\*] R. Finding und Prof. Dr. U. Schmidt  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
A-1090 Wien, Währingerstraße 38 (Österreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Österreichischen Forschungsrat unterstützt.

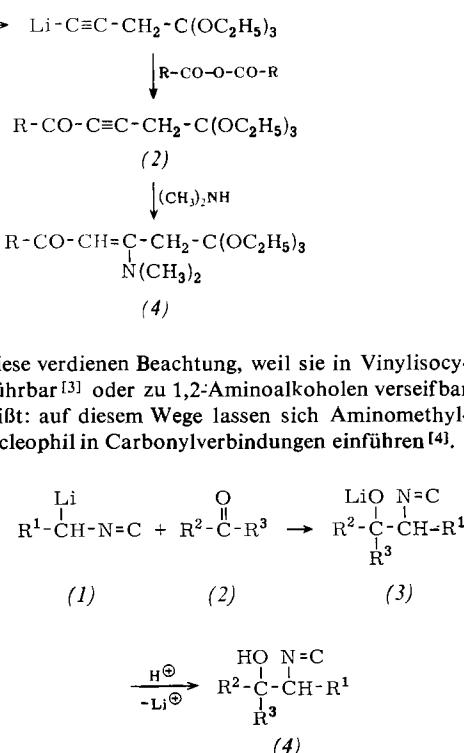
[1]  $\beta$ -Polycarbonylverbindungen, 6. Mitteilung. — 5. Mitteilung: A. Hochrainer, S. Hellweger, W. Silhan u. U. Schmidt, *Mh.* 99, 2153 (1968).

[2] M. Gaudemar, *Ann. Chimie* [13], 1, 161 (1956).

## 2-Isocyan-1-alkanole aus Carbonylverbindungen und $\alpha$ -metallierten Isocyaniden<sup>[1]</sup>

Von Walter A. Böll, Fritz Gerhart, Axel Nürrenbach und Ulrich Schöllkopf<sup>[\*]</sup>

Läßt man  $\alpha$ -Isocyanalkyllithiumverbindungen (1)<sup>[2]</sup> mit Carbonylverbindungen (2) reagieren und neutralisiert nach ca. 10 min (bei  $-70^\circ\text{C}$ ) mit Eisessig, so sind in guten Ausbeuten 2-Isocyan-1-alkanole ( $\beta$ -Hydroxy-isocyanide) (4) zu



erhalten. Diese verdienen Beachtung, weil sie in Vinylisocyanide überführbar<sup>[3]</sup> oder zu 1,2-Aminoalkoholen verseifbar sind, das heißt: auf diesem Wege lassen sich Aminomethylgruppen nucleophil in Carbonylverbindungen einführen<sup>[4]</sup>.

(4)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausb. (%)
(a)	H	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	80
(b)	H	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	75
(c)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	75

Zwischenstufen sind die Addukte (3)<sup>[2]</sup>; setzt man statt Eisessig Benzoylchlorid oder Acetanhydrid zu, so erhält man die Benzoate bzw. Acetate von (4)<sup>[5]</sup>, z. B. beim Versuch mit Isocyanmethyllithium und Benzaldehyd das Benzoat von (3a) ( $\text{Fp} = 57^\circ\text{C}$ ) bzw. das Acetat von (3a) ( $\text{Fp} = 85\text{--}86^\circ\text{C}$ ).

## 1-Isocyan-2-phenyl-2-propanol (4b)

Zu 0.105 mol Butyllithium (66 ml einer 1.6 N Lösung in Hexan) in 100 ml trockenem Tetrahydrofuran tropft man bei  $-70^\circ\text{C}$  unter Rühren (Stickstoffatmosphäre) 5.6 ml (0.1 mol) Methylisocyanid in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran. Zur Suspension des Isocyanmethyllithiums gab man nach 10 min bei der gleichen Temperatur 12.0 g (0.1 mol) Acetophenon in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran und neutralisierte nach 10 min mit 6.3 g (0.105 mol) Eisessig in 10 ml

trockenem Tetrahydrofuran. Man goß die Reaktionsmischung in 0.5 l Wasser, extrahierte dreimal mit 50 ml Benzol, trocknete die Benzollösung ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und engte sie im Vakuum ein. Den Rückstand digerierte man mit 100 ml Petroläther ( $K_p = 50-70^\circ\text{C}$ ), wobei sich 9.2 g (4b) kristallin abschieden. Beim Einengen der Petrolätherlösung fielen nochmals 2.8 g aus;  $F_p = 74-75^\circ\text{C}$ . [IR-Spektrum (KBr): 2170 ( $\nu\text{NC}$ ), 3380  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$ )].

Die Lösung von 5 g (4b) in 20 ml Dioxan tropfte man (Eiskühlung) zur Lösung von 50 ml 2 N Salzsäure und 50 ml Dioxan und rührte 2 Std. Die übliche Aufarbeitung lieferte 3.3 g 1-Formylamino-2-phenyl-2-propanol.

Eingegangen am 9. April 1970 [Z 197]

[\*] Dr. A. Nürrenbach und Dr. W. A. Böll  
Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG  
67 Ludwigshafen

Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dr. F. Gerhart  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] Synthesen mit  $\alpha$ -metallierten Isocyaniden, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: D. Hoppe u. U. Schöllkopf, Angew. Chem. 82, 290 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 300 (1970).

[2] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 80, 842 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 805 (1968).

[3] Vgl. D. S. Matteson u. R. A. Bailey, J. Amer. chem. Soc. 90, 3761 (1968).

[4] Zu dieser Problematik s. auch F. Gerhart u. U. Schöllkopf, Tetrahedron Letters 1968, 6231; Th. Kauffmann, E. Köppelmann u. H. Berg, Angew. Chem. 82, 138 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 163 (1970).

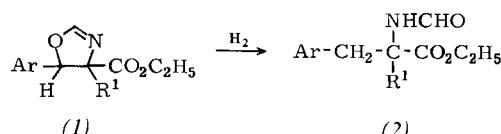
[5] Bei Zugabe von Äthanol, Methanol oder Wasser isoliert man  $\Delta^2$ -Oxazoline, die auch bei der Behandlung von (4) mit Alkali entstehen.

### N-Formyl-phenylalanin-äthylester durch Hydrogenolyse von 5-Aryl-2-oxazolin-4-carbonsäure-äthylestern<sup>[1]</sup>

Von Ulrich Schöllkopf und Dieter Hoppe [\*]

Phenylalanin und seine Derivate (z.B. Tyrosin, Thyroxin, Dopa, Methyl-Dopa etc.) verdienen Interesse wegen ihrer biologischen Aktivität. Wie wir gefunden haben, sind *N*-Formyl-phenylalanin-äthylester (2),  $R^1 = H$ , sowie deren  $\alpha$ -Methyl-Verbindungen (2),  $R^1 = \text{CH}_3$ , zu erhalten, indem man 5-Aryl-2-oxazolin-4-carbonsäure-äthylester (1)<sup>[2]</sup> der Hydrogenolyse mit z.B. Palladium-Aktivkohle in Äthanol unterwirft. Die Verbindungen (2) sind durch Erhitzen mit 20-proz. Salzsäure in Phenylalanine überführbar, während kurzzeitiges Erhitzen mit Kaliumhydroxid in Äthanol *N*-Formyl-phenylalanine liefert.

Bei (1),  $R^1 = \text{CH}_3$ , wird die C—O-Bindung ( $20^\circ\text{C}$ , Atmosphärendruck) ca. zehnmal langsamer als bei (1),  $R^1 = H$ , gespalten; auch Substitution im Kern durch z.B. Methoxy-Gruppen verringert die Hydrogenolysegeschwindigkeit. In diesen Fällen dürfte es empfehlenswert sein, bei höheren Temperaturen oder unter Druck zu hydrieren.



	Ar	$R^1$	hydriert [a] (Std.)	(2), Ausb. (%)
(a)	$C_6H_5$	H	3	99
(b)	$p\text{-CH}_3\text{C}_6H_4$	H	2	95
(c)	$C_6H_5$	$CH_3$	30	99
(d)	$p\text{-CH}_3O\text{C}_6H_4$	H	12	95

[a] Mit Palladium-Aktivkohle, Raumtemperatur, Atmosphärendruck  $H_2$ .

### N-Formyl-phenylalanin-äthylester (2a)

5.0 g (23 mmol) 5-Phenyl-2-oxazolin-4-carbonsäure-äthylester (1a)<sup>[2,3]</sup> in 50 ml trockenem Äthanol schüttelte man bei Raumtemperatur mit 0.25 g Palladium-Aktivkohle (10% Palladium, Merck) unter Wasserstoff (Normaldruck), wobei in 3 Std. 510 ml (22 mmol) Wasserstoff aufgenommen wurden. Nach Spülen mit Stickstoff und Abdampfen des Lösungsmittels blieben 5.0 g (99%) (2a) zurück. [NMR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_2:\tau = 7.0$  (d,  $J = 7\text{ Hz}$ ),  $\text{CH}:\tau = 5.2$  (m); IR-Spektrum (Film): 3320  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}$ ), 1740 und 1680  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{CO}$ )].

Eingegangen am 13. März 1970 [Z 178]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[\*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dipl.-Chem. D. Hoppe  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg

[1] Synthesen mit  $\alpha$ -metallierten Isocyaniden, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: D. Hoppe u. U. Schöllkopf, Angew. Chem. 82, 482 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Heft 6 (1970).

[2] D. Hoppe u. U. Schöllkopf, Angew. Chem. 82, 290 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 300 (1970).

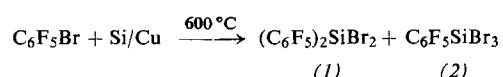
[3] Das 2-Oxazolin muß frei sein von Cyanidionen und von Isocyanid, die den Katalysator vergiften.

### Direktsynthese und Reaktionen von Pentafluorphenylbromsilanen<sup>[1]</sup>

Von Manfred Weidenbruch und Nezam Wessal [\*]

Pentafluorphenylhalogensilane, die im Hinblick auf die Herstellung neuartiger Polysiloxane von Interesse sind, lassen sich nicht durch Umsetzung von Siliciumtetrahalogeniden mit Pentafluorphenylmagnesiumbromid oder Pentafluorphenyllithium erhalten, da selbst bei großem Überschuss der  $\text{SiX}_4$ -Komponente ausschließlich Tetrakis(pentafluorphenyl)silan gebildet wird<sup>[2]</sup>. Wir fanden nun, daß sie leicht und für perhalogenierte Verbindungen erstaunlich selektiv nach dem Verfahren der Direktsynthese<sup>[3]</sup> zugänglich sind.

So reagiert Pentafluorborbenzol bei optimal  $600^\circ\text{C}$  mit einer Kontaktmasse aus 85% Silicium und 15% Kupfer zu 60% Bis(pentafluorphenyl)dibromsilan (1),  $K_p = 110^\circ\text{C}/0.6$  Torr, und 30% Pentafluorphenyltribromsilan (2),  $K_p = 205-208^\circ\text{C}$ , neben wenig Tris(pentafluorphenyl)bromsilan,  $F_p = 83^\circ\text{C}$ .



Dabei beträgt der Umsatz des  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$  10 bis 30%, was eine cyclische Reaktionsführung nahelegt, bei der das unverbrauchte  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$ ,  $K_p = 136^\circ\text{C}$ , jeweils fraktionierend von den weniger flüchtigen Produkten abdestilliert und erneut über die erhitzte Kontaktmasse geleitet wird. Dekafluorbenzylphenyl (3),  $F_p = 68$ ,  $K_p = 188^\circ\text{C}$ , ist das einzige, in nachweisbarer Menge auftretende Nebenprodukt dieser Reaktion; sein Anteil variiert mit dem Kupfergehalt der Kontaktmasse und macht sich bei Werten über 20% störend bemerkbar. Mit reinem Kupfer reagiert  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$  bei  $600^\circ\text{C}$  quantitativ zu (3).

Pentafluorchlorbenzol reagiert in analoger Weise zu Pentafluorphenylchlorsilanen, wobei wegen der höheren Bindungsenergie der R—Cl- gegenüber der R—Br-Bindung der Umsatz erwartungsgemäß niedriger ist. Hexafluorbenzol geht bis  $600^\circ\text{C}$  keine Reaktion mit dem Si/Cu-Kontakt ein.

Die Verwendungsmöglichkeit der Verbindungen (1) und (2) zur Synthese weiterer pentafluorphenylsubstituierter Silane und Polysiloxane deutet die Zusammenstellung einiger Reaktionen von (1) an: