

- [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. Belluco, 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^{[1][**]}

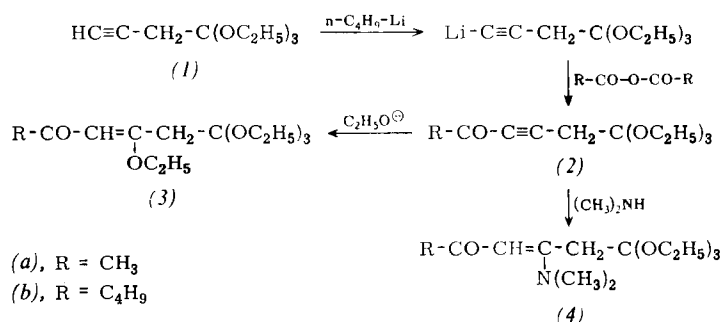
Von Rolf Finding und Ulrich Schmidt^[*]

Herrn Professor Eugen Müller zum 65. Geburtstag gewidmet

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

Verb.	n_D^{20}	K _p (°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.



in die α,β -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-alkinsäure-orthotriäthylestern (4), die in wäßriger Kupfer(II)-acetatlösung/Eisessigsäure den Kupfer(II)-Komplex der β -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^[2] läßt man unter N₂ in eine Lösung von 48 g Orthokohlensäure-tetraäthylester in 80 ml wasserfreiem Äther langsam bei –30 °C Innentemperatur eintropfen. Bei langsamer Erhöhung der Temperatur setzt bei 25 °C eine exotherme Reaktion ein. Man sorgt durch Außenkühlung dafür, daß 30 °C nicht überschritten werden, hydrolysiert nach 30 min mit gesättigter NH₄Cl-Lösung und erhält beim Aufarbeiten 17.3 g (1).

6.9 g (1) in 30 ml THF + 60 ml Äther wurden unter N₂ bei –60 °C mit der äquivalenten Menge einer 2 N Lösung von Butyllithium in Petroläther metalliert. Man läßt auf 0 °C erwärmen und tropft in eine bei –60 °C gehaltene Lösung von 5 g Acetanhydrid in 50 ml Äther ein. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, schüttelt mit gesättigter NH₄Cl-Lösung und erhält durch Destillation 4.0 g (2a).

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

2.3 g (2a) in 2 ml Äthanol tropft man in eine auf 0 °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 H₂O 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] β -Polycarbonylverbindungen, 6. Mitteilung. — 5. Mitteilung: A. Hochrainer, S. Hellweger, W. Silhan u. U. Schmidt, Mh. 99, 2153 (1968).

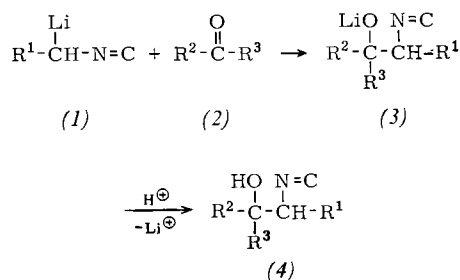
[2] M. Gaudemar, Ann. Chimie [13], 1, 161 (1956).

2-Isocyan-1-alkanoole aus Carbonylverbindungen und α -metallierten Isocyaniden^[1]

Von Walter A. Böll, Fritz Gerhart, Axel Nürrenbach und Ulrich Schöllkopf^[*]

Läßt man α -Isocyanalkyllithiumverbindungen (1)^[2] mit Carbonylverbindungen (2) reagieren und neutralisiert nach ca. 10 min (bei –70 °C) mit Eisessig, so sind in guten Ausbeuten 2-Isocyan-1-alkanoole (β -Hydroxy-isocyanide) (4) zu

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



(4)	R ¹	R ²	R ³	Ausb. (%)
(a)	H	H	C ₆ H ₅	80
(b)	H	CH ₃	C ₆ H ₅	75
(c)	(CH ₃) ₂ N–CH ₂ –CH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅	75

Zwischenstufen sind die Addukte (3)^[2]; setzt man statt Eisessig Benzoylchlorid oder Acetanhydrid zu, so erhält man die Benzoate bzw. Acetate von (4)^[5], z. B. beim Versuch mit Isocyanmethyllithium und Benzaldehyd das Benzoat von (3a) (Fp = 57 °C) bzw. das Acetat von (3a) (Fp = 85–86 °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 tropfte man bei –70 °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 (Na₂SO₄) und engte sie im Vakuum ein. Den Rückstand digerierte man mit 100 ml Petroläther (K_p = 50–70 °C), wobei sich 9.2 g (4b) kristallin abschieden. Beim Einengen der Petrolätherlösung fielen nochmals 2.8 g aus; F_p = 74–75 °C. [IR-Spektrum (KBr): 2170 (ν_NC), 3380 cm⁻¹ (νOH).]

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. Nürenbach 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 α-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).

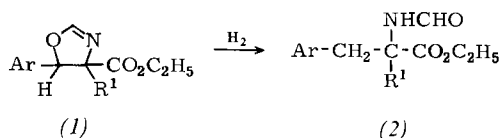
[5] Bei Zugabe von Äthanol, Methanol oder Wasser isoliert man Δ²-Oxazoline, die auch bei der Behandlung von (4) mit Alkali entstehen.

N-Formyl-phenylalanin-äthylester durch Hydrogenolyse von 5-Aryl-2-oxazolin-4-carbonsäure-äthylestern^[1]

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), R¹ = H, sowie deren α-Methyl-Verbindungen (2), R¹ = CH₃, zu erhalten, indem man 5-Aryl-2-oxazolin-4-carbonsäure-äthylester (1)^[2] der Hydrogenolyse mit z.B. Palladium-Aktivkohle in Äthanol unterwirft. Die Verbindungen (2) sind durch Erhitzen mit 20-proz. Salzsäure in Phenylalanine überführbar, während kurzes Erhitzen mit Kaliumhydroxid in Äthanol N-Formyl-phenylalanine liefert.

Bei (1), R¹ = CH₃, wird die C—O-Bindung (20 °C, Atmosphärendruck) ca. zehnmal langsamer als bei (1), R¹ = H, gespalten; auch Substitution im Kern durch z.B. Methoxygruppen 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 ₆ H ₅	H	3	99
(b)	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	2	95
(c)	C ₆ H ₅	CH ₃	30	99
(d)	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	12	95

[a] Mit Palladium-Aktivkohle, Raumtemperatur, Atmosphärendruck H₂.

N-Formyl-phenylalanin-äthylester (2a)

5.0 g (23 mmol) 5-Phenyl-2-oxazolin-4-carbonsäure-äthylester (1a)^[2,3] 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 (CCl₄): CH₂:τ = 7.0 (d, J = 7 Hz), CH:τ = 5.2 (m); IR-Spektrum (Film): 3320 cm⁻¹ (ν_{NH}), 1740 und 1680 cm⁻¹ (ν_{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 α-metallierten Isocyaniden, 7. Mitteilung. — 6. Mitteilung: W. A. Böll, F. Gerhart, A. Nürenbach 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).

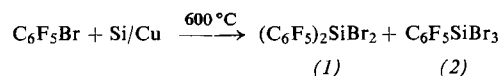
[3] Das 2-Oxazolin muß frei sein von Cyanidionen und von Isocyanid, die den Katalysator vergiften.

Direktsynthese und Reaktionen von Pentafluorphenylbromsilanen^[1]

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 SiX₄-Komponente ausschließlich Tetrakis(pentafluorphenyl)silan gebildet wird^[2]. Wir fanden nun, daß sie leicht und für perhalogenierte Verbindungen erstaunlich selektiv nach dem Verfahren der Direktsynthese^[3] zugänglich sind.

So reagiert Pentafluorbrombenzol bei optimal 600 °C mit einer Kontaktmasse aus 85% Silicium und 15% Kupfer zu 60% Bis(pentafluorphenyl)dibromsilan (1), K_p = 110 °C/0.6 Torr, und 30% Pentafluorphenyltribromsilan (2), K_p = 205–208 °C, neben wenig Tris(pentafluorphenyl)bromsilan, F_p = 83 °C.



Dabei beträgt der Umsatz des C₆F₅Br 10 bis 30%, was eine cyclische Reaktionsführung nahelegt, bei der das unverbrauchte C₆F₅Br, K_p = 136 °C, jeweils fraktionierend von den weniger flüchtigen Produkten abdestilliert und erneut über die erhitzte Kontaktmasse geleitet wird. Dekafluorbi-phenyl (3), F_p = 68, K_p = 188 °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 C₆F₅Br bei 600 °C quantitativ zu (3).

Pentafluorchlorbenzol reagiert in analoger Weise zu Pentafluorphenylchlorosilanen, wobei wegen der höheren Bindungsenergie der R—Cl- gegenüber der R—Br-Bindung der Umsatz erwartungsgemäß niedriger ist. Hexafluorbenzol geht bis 600 °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: