

trockenem Tetrahydrofuran. Man goß die Reaktionsmischung in 0.5 l Wasser, extrahierte dreimal mit 50 ml Benzol, trocknete die Benzollösung (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und engte sie im Vakuum ein. Den Rückstand digerierte man mit 100 ml Petroläther (K<sub>p</sub> = 50–70 °C), wobei sich 9.2 g (4b) kristallin abschieden. Beim Einengen der Petrolätherlösung fielen nochmals 2.8 g aus; F<sub>p</sub> = 74–75 °C. [IR-Spektrum (KBr): 2170 (ν<sub>N</sub>C), 3380 cm<sup>-1</sup> (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. 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 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).

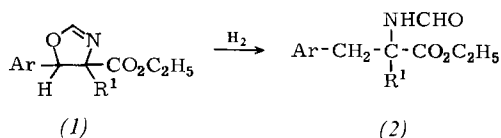
[5] Bei Zugabe von Äthanol, Methanol oder Wasser isoliert man Δ<sup>2</sup>-Oxazoline, die auch bei der Behandlung von (4) mit Alkali entstehen.

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

Von Ulrich Schöllkopf und Dieter Hoppe<sup>[\*]</sup>

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<sup>1</sup> = H, sowie deren α-Methyl-Verbindungen (2), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, 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 kurzes Erhitzen mit Kaliumhydroxid in Äthanol N-Formyl-phenylalanine liefert.

Bei (1), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, wird die C—O-Bindung (20 °C, Atmosphärendruck) ca. zehnmal langsamer als bei (1), R<sup>1</sup> = 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 <sup>1</sup>	hydriert [a] (Std.)	(2), Ausb. (%)
(a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	3	99
(b)	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	2	95
(c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	30	99
(d)	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	12	95

[a] Mit Palladium-Aktivkohle, Raumtemperatur, Atmosphärendruck H<sub>2</sub>.

## 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 (CCl<sub>4</sub>): CH<sub>2</sub>:τ = 7.0 (d, J = 7 Hz), CH:τ = 5.2 (m); IR-Spektrum (Film): 3320 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>NH</sub>), 1740 und 1680 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CO</sub>)].

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. Nürrenbach 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).

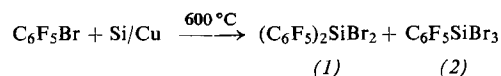
[3] Das 2-Oxazolin muß frei sein von Cyanidionen und von Isocyanid, die den Katalysator vergiften.

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

Von Manfred Weidenbruch und Nezam Wessal<sup>[\*]</sup>

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 SiX<sub>4</sub>-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.

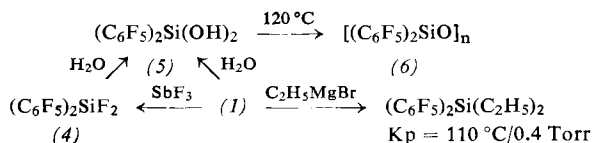
So reagiert Pentafluorbrombenzol bei optimal 600 °C mit einer Kontaktmasse aus 85% Silicium und 15% Kupfer zu 60% Bis(pentafluorphenyl)dibromsilan (1), K<sub>p</sub> = 110 °C/0.6 Torr, und 30% Pentafluorphenyltribromsilan (2), K<sub>p</sub> = 205–208 °C, neben wenig Tris(pentafluorphenyl)bromsilan, F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



Dabei beträgt der Umsatz des C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Br 10 bis 30%, was eine cyclische Reaktionsführung nahelegt, bei der das unverbrauchte C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Br, K<sub>p</sub> = 136 °C, jeweils fraktionierend von den weniger flüchtigen Produkten abdestilliert und erneut über die erhitzte Kontaktmasse geleitet wird. Dekafafluorbi-phenyl (3), F<sub>p</sub> = 68, K<sub>p</sub> = 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 C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Br 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:



Erhitzen von (1) und (2) mit Antimontrifluorid führt zu den Fluorsilanen (4), Kp = 207 °C, bzw.  $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$ , Kp = 102 °C, die analog den Bromsilanen spontan mit Wasser reagieren. Die Hydrolyse von (1) und entsprechend von (4) verläuft über die Stufe des stabilen Silandials (5), Fp = 120–122 °C, das bei der Schmelztemperatur zum harzartigen Polysiloxan (6), Fp > 170 °C, kondensiert. (6) wandelt sich bei längerem Erhitzen oder beim Lagern ohne Änderung der Zusammensetzung in ein thermisch und chemisch sehr resistentes Silicon von celluloidähnlicher Beschaffenheit, Fp > 350 °C, um.

Eingegangen am 28. März 1970 [Z 211]

[\*] Dr. M. Weidenbruch und Dipl.-Chem. N. Wessal  
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der Technischen Hochschule  
51 Aachen, Templergraben 55

[1] 3. Mitteilung über Pentafluorphenylverbindungen. — 2. Mitteilung: M. Schmeißer, N. Wessal u. M. Weidenbruch, Chem. Ber. 101, 1897 (1968).

[2] L. A. Wall, R. E. Donadio u. W. J. Pummer, J. Amer. chem. Soc. 82, 4846 (1960).

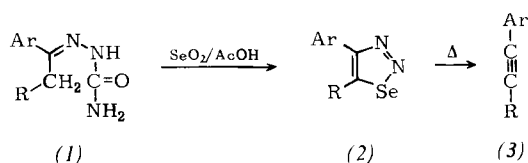
[3] Übersicht: V. Bažant, J. Joklik u. J. Rathouský, Angew. Chem. 80, 133 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 112 (1968).

## Einfache neue Synthese von Arylalkinen

Von Iradj Lalezari, Abbas Shafiee und Mohamed Yalpani[\*]

Vor kurzem konnten wir zeigen, daß bei der Oxidation der Semicarbazone von Arylketonen (1) mit Selen-dioxyd in Essigsäure substituierte 1,2,3-Selenadiazole (2) entstehen<sup>[1]</sup>, die sich seither als Zwischenstufen eines recht einfachen Verfahrens zur Darstellung von Aryl-Derivaten des Acetylens erwiesen haben.

Beim Versuch, 4-Phenyl-1,2,3-selenadiazol (2a) aus Wasser umzukristallisieren, beobachteten wir den durch Temperaturerhöhung bewirkten Zerfall dieser Verbindung unter Entwicklung einer flüchtigen Komponente von angenehmem Geruch sowie eines roten Selen-Rückstandes. Die Wasserdampfdestillation von (2a) ergab eine ölige Flüssigkeit, die im IR bei 2200 cm<sup>-1</sup> absorbiert und mit wäßriger AgNO<sub>3</sub>-Lösung einen grauen Niederschlag bildet, aus dem sich Phenylacetylen (3a) freisetzen läßt.



Ar—C(=O)—CH <sub>2</sub> —R		(2)		Ar—C≡C—R [a]
Ar	R	Fp (°C)	Ausb. (%)	Ausb. (%)
(a) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	76	70	84
p-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	110	73	11
p-Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	130	65	80
p-Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	143	70	85
p-NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	189	65	80
p-CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	78	65	70
p-CH <sub>3</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	101	50	60
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	81	68	72
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	125	61 [b]	67 [c]

[a] Alle Arylalkine wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. [b] SeO<sub>2</sub>/Dioxan. [c] bei der SeO<sub>2</sub>-Oxidation von Deoxybenzoin-semicarbazone in Essigsäure erhält man direkt Diphenylacetylen.

In besserer Ausbeute erhält man das Arylalkin (3) durch Pyrolyse des Selenadiazols (2) im 1:5-Gemisch mit Sand und anschließende Vakuumdestillation; (3) bildet sich auch in alkoholischer Lösung von (2) bei längerdauernder Einwirkung von Sonnenlicht.

Arylketone lassen sich so allgemein (vgl. Tabelle) leicht in Arylalkine überführen; der Verlauf der entsprechenden Umsetzung rein aliphatischer Ketone ist noch ungeklärt.

Eingegangen am 13. März 1970 [Z 206]

[\*] Dr. I. Lalezari und Dr. A. Shafiee  
Department of Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy  
University of Tehran  
Dr. M. Yalpani  
Department of Chemistry  
Aria-Mehr University of Technology  
Teheran (Iran)

[1] I. Lalezari, A. Shafiee u. M. Yalpani, Tetrahedron Letters 1969, 5105.

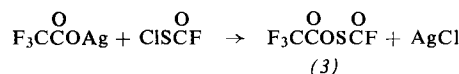
## Halogenformyl-perhalogenalkylsulfane und -disulfane[\*\*]

Von Alois Haas, Hartmut Reinke und Jürgen Sommerhoff[\*\*]

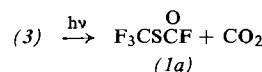
Halogenformyl-perhalogenalkyl-sulfane (1) und -disulfane (2) waren bisher unbekannt. Durch Reaktionen der Halogenformylgruppe — z.B. Hydrolyse, Alkoholyse, Aminolyse, Thiolyse — sollten sich Derivate dieser Verbindungen erhalten lassen, die sowohl als Herbizide als auch für weitere Synthesen infrage kommen. Frühere Versuche, Chlorformyl-trifluormethylsulfan (1b) durch Bestrahlen von CF<sub>3</sub>SCl und CO darzustellen, führten nicht eindeutig zum Erfolg<sup>[1]</sup>.

Wir berichten im folgenden über die gezielte Synthese und eindeutige Charakterisierung von (1b) sowie verwandter Formylchloride und -fluoride.

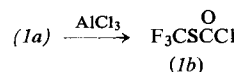
Fluorformylchlorsulfan reagiert mit Silber-trifluoracetat ohne Lösungsmittel im Bombenrohr schon bei -10 °C nahezu quantitativ nach<sup>[2]</sup>



Fluorformyl-trifluoroacetoxysulfan (3) ist eine unter Ausschluß von Feuchtigkeit stabile, farblose Flüssigkeit, die beim Bestrahlen mit UV-Licht<sup>[3]</sup> in CO<sub>2</sub> und Fluorformyl-trifluormethylsulfan (1a) zerfällt.



Mit Aluminiumtrichlorid läßt sich (1a) bei Raumtemperatur in ein Bombenrohr unter Fluor-Chlor-Austausch an der Halogenformylgruppe in (1b) überführen.



Zur Darstellung der analogen Verbindungen des Typs (2) eignet sich besonders die photolytische Umsetzung von Thio-carbonylhalogeniden mit Halogenformylchlorsulfan ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur, z.B.:

