

trockenem Tetrahydrofuran. Man goß die Reaktionsmischung in 0.5 l Wasser, extrahierte dreimal mit 50 ml Benzol, trocknete die Benzollösung (Na_2SO_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 (νNC), 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. 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).

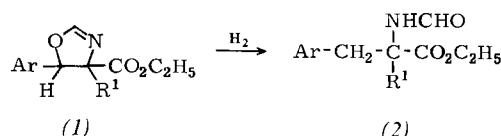
[5] Bei Zugabe von Äthanol, Methanol oder Wasser isoliert man Δ^2 -Oxazoline, die auch bei der Behandlung von (4) mit Alkali entstehen.

N-Formyl-phenylalanin-äthylester durch Hydrogenolyse von 5-Aryl-2-oxazolin-4-carbonsäure-äthylestern^[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), $R^1 = H$, sowie deren α -Methyl-Verbindungen (2), $R^1 = \text{CH}_3$, 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 kurzzeitiges Erhitzen mit Kaliumhydroxid in Äthanol *N*-Formyl-phenylalanine liefert.

Bei (1), $R^1 = \text{CH}_3$, wird die C—O-Bindung (20°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)^[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 (CCl_4): $\text{CH}_2:\tau = 7.0$ (d, $J = 7\text{ Hz}$), $\text{CH}:\tau = 5.2$ (m); IR-Spektrum (Film): 3320 cm^{-1} (νNH), 1740 und 1680 cm^{-1} (νCO)].

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: 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).

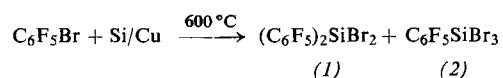
[3] Das 2-Oxazolin muß frei sein von Cyanidionen und von Isocyanid, die den Katalysator vergiften.

Direktsynthese und Reaktionen von Pentafluorphenylbromsilanen^[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 SiX_4 -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.

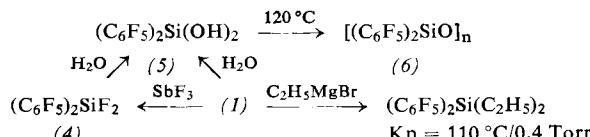
So reagiert Pentafluorborbenzol bei optimal 600°C mit einer Kontaktmasse aus 85% Silicium und 15% Kupfer zu 60% Bis(pentafluorphenyl)dibromsilan (1), $K_p = 110^\circ\text{C}/0.6$ Torr, und 30% Pentafluorphenyltribromsilan (2), $K_p = 205-208^\circ\text{C}$, neben wenig Tris(pentafluorphenyl)bromsilan,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



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°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°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), $K_p = 207^\circ C$, bzw. $C_6F_5SiF_3$, $K_p = 102^\circ C$, die analog den Bromsilanen spontan mit Wasser reagieren. Die Hydrolyse von (1) und entsprechend von (4) verläuft über die Stufe des stabilen Silandiols (5), $F_p = 120-122^\circ C$, das bei der Schmelztemperatur zum harzartigen Polysiloxan (6), $F_p > 170^\circ C$, 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, $F_p > 350^\circ C$, 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).

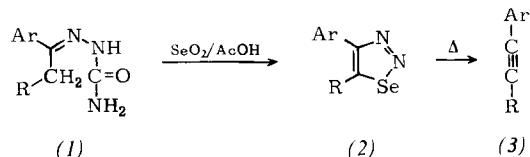
[3] Übersicht: V. Bažant, J. Joklik u. J. Rathouský, *Angew. Chem.* 80, 133 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 112 (1968).

Einfache neue Synthese von Arylalkinen

Von Iraj Lalezari, Abbas Shafiee und Mohamed Yalpani^[*]

Vor kurzem konnten wir zeigen, daß bei der Oxidation der Semicarbazone von Arylketonen (1) mit Selendioxid in Essigsäure substituierte 1,2,3-Selenadiazole (2) entstehen^[1], die sich seither als Zwischenstufen eines recht einfachen Verfahrens zur Darstellung von Aryl-Derivaten des Acetylenos 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^{-1} absorbiert und mit wässriger $AgNO_3$ -Lösung einen grauen Niederschlag bildet, aus dem sich Phenylacetylen (3a) freisetzen läßt.



Ar-C(=O)-CH ₂ -R		(2)		Ar-C≡C-R [a]
Ar	R	Fp (°C)	Ausb. (%)	Ausb. (%)
(a) C_6H_5	H	76	70	84
$p\text{-F-C}_6H_4$	H	110	73	11
$p\text{-Cl-C}_6H_4$	H	130	65	80
$p\text{-Br-C}_6H_4$	H	143	70	85
$p\text{-NO}_2-C_6H_4$	H	189	65	80
$p\text{-CH}_3-C_6H_4$	H	78	65	70
$p\text{-CH}_3O-C_6H_4$	H	101	50	60
C_6H_5	CH_3	81	68	72
C_6H_5	C_6H_5	125	61 [b]	67 [c]

[a] Alle Arylalkine wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. [b] SeO_2 /Dioxan. [c] bei der SeO_2 -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 länger dauernder 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 Teheran
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.

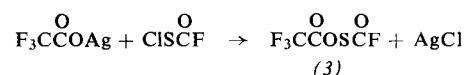
Halogenformyl-perhalogenalkylsulfane und -disulfane^[**]

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

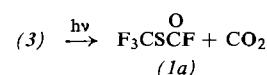
Halogenformyl-perhalogenalkylsulfane (1) und -disulfane (2) waren bisher unbekannt. Durch Reaktionen der Halogenformylgruppe — z.B. Hydrolyse, Alkoholyse, Aminolyse, Thiolyse — sollten sich Derivate dieser Verbindungen erhalten lassen, die sowohl als Herbicide als auch für weitere Synthesen infrage kommen. Frühere Versuche, Chlorformyl-trifluormethylsulfan (1b) durch Bestrahlung von CF_3SCl und CO darzustellen, führten nicht eindeutig zum Erfolg^[1].

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

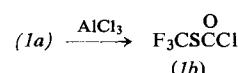
Fluorformylchlorlsulfan reagiert mit Silber-trifluoracetat ohne Lösungsmittel im Bombenrohr schon bei $-10^\circ C$ nahezu quantitativ nach^[2]



Fluorformyl-trifluoracetoxysulfan (3) ist eine unter Ausschluß von Feuchtigkeit stabile, farblose Flüssigkeit, die beim Bestrahlung mit UV-Licht^[3] in CO_2 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 Thiocarbonylhalogeniden mit Halogenformylchlorlsulfan ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur, z.B.:

