

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

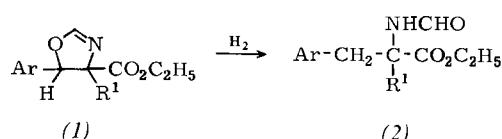
- [1] Synthesen mit α -metallierten Isocyaniden, 6. Mitteilung. — 5. Mitteilung: *D. Hoppe u. U. Schöllkopf*, Angew. Chem. 82, 290 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 300 (1970).
 - [2] *U. Schöllkopf u. F. Gerhart*, Angew. Chem. 80, 842 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 805 (1968).
 - [3] 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), $R^1 = CH_3$, 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), $R^1 = \text{H}$, 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 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)	n-CH ₂ 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 (CCl_4): $\text{CH}_2:\tau = 7.0$ (d, $J = 7$ 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. Schölkopf 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).

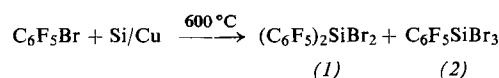
[3] Das 2-Oxazolin muß frei sein von Cyanidionen und von Isocyanid, die den Katalysator vergiften.

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



Dabei beträgt der Umsatz des C_6F_5Br 10 bis 30%, was eine cyclische Reaktionsführung nahelegt, bei der das unverbrauchte C_6F_5Br , $K_p = 136\text{ }^{\circ}\text{C}$, jeweils fraktionierend von den weniger flüchtigen Produkten abdestilliert und erneut über die erhitzte Kontaktmasse geleitet wird. Dekafluorbi-phenyl (3), $F_p = 68$, $K_p = 188\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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 C_6F_5Br bei $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 °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: