

Erhitzen von (1) und (2) mit Antimontrifluorid führt zu den Fluorsilanen (4), $\text{Kp} = 207^\circ\text{C}$, bzw. $\text{C}_6\text{F}_5\text{SiF}_3$, $\text{Kp} = 102^\circ\text{C}$, die analog den Bromsilanen spontan mit Wasser reagieren. Die Hydrolyse von (1) und entsprechend von (4) verläuft über die Stufe des stabilen Silandials (5), $\text{Fp} = 120\text{--}122^\circ\text{C}$, das bei der Schmelztemperatur zum harzartigen Polysiloxan (6), $\text{Fp} > 170^\circ\text{C}$, 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, $\text{Fp} > 350^\circ\text{C}$, 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).

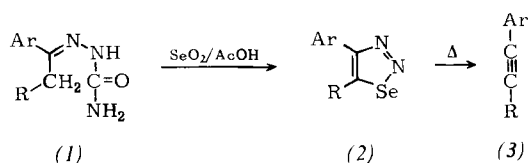
[3] Übersicht: V. Bažant, J. Joklik u. J. Rathouský, Angew.
Chem. 80, 133 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 112
(1968).

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 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 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^{-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 ₆ H ₅	H	76	70	84
p-F—C ₆ H ₄	H	110	73	11
p-Cl—C ₆ H ₄	H	130	65	80
p-Br—C ₆ H ₄	H	143	70	85
p-NO ₂ —C ₆ H ₄	H	189	65	80
p-CH ₃ —C ₆ H ₄	H	78	65	70
p-CH ₃ O—C ₆ H ₄	H	101	50	60
C ₆ H ₅	CH ₃	81	68	72
C ₆ H ₅	C ₆ H 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 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.

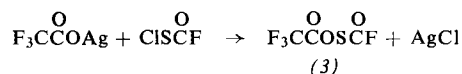
Halogenformyl-perhalogenalkylsulfane und -disulfane[**]

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

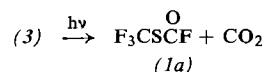
Halogenformyl-perhalogenalkyl-sulfane (1) und -disulfane (2) waren bisher unbekannt. Durch Reaktionen der Halogenformylgruppe — z.B. Hydrolyse, Alkoholyse, Aminolyse, Thiolyse — sollten sich Derivate dieser Verbindungen erhalten lassen, die sowohl als Herbizide als auch für weitere Synthesen infrage kommen. Frühere Versuche, Chlorformyl-trifluormethylsulfan (1b) durch Bestrahlen von CF_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.

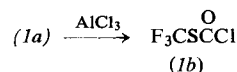
Fluorformylchlorsulfan reagiert mit Silber-trifluoracetat ohne Lösungsmittel im Bombenrohr schon bei -10°C nahezu quantitativ nach^[2]



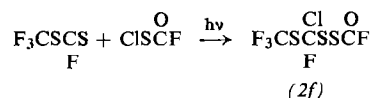
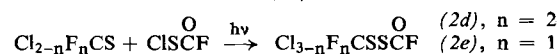
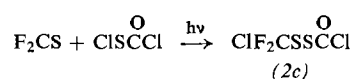
Fluorformyl-trifluoroacetoxysulfan (3) ist eine unter Ausschluß von Feuchtigkeit stabile, farblose Flüssigkeit, die beim Bestrahlen mit UV-Licht^[3] in CO_2 und Fluorformyl-trifluormethylsulfan (1a) zerfällt.



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

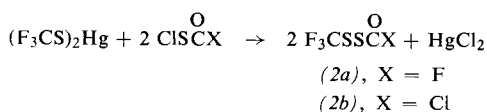


Zur Darstellung der analogen Verbindungen des Typs (2) eignet sich besonders die photolytische Umsetzung von Thio-carbonylhalogeniden mit Halogenformylchlorsulfan ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur, z.B.:



Die Bestrahlungsdauer (15 bis 40 Std.) hängt vom Fluorierungsgrad der Reaktanden ab. Bei den über Radikale ablaufenden Reaktionen^[4] entstehen komplizierte Gemische von Produkten, die sich durch Destillation (1 m-Drehbandkolonne) trennen und gaschromatographisch reinigen lassen.

Fluorformyl- (2a) und Chlorformyl-trifluormethylthioether (2b) bilden sich aus Halogenformylchlorsulfan und Quecksilber(II)-trifluormethanthiolat.



Es fällt hierbei auf, daß das Chlorformylchlorsulfan nur monofunktionell reagiert. Versuche, auch das Cl-Atom der Chlorformylgruppe durch den Trifluormethylthioether zu substituieren, schlugen fehl. Dies stimmt mit Erfahrungen von *Zumach* und *Kühle*^[5] überein, wonach Cl(O)CSCl von Thiolen nur am S-gebundenen Cl-Atom angegriffen wird.

Die Verbindungen (1) und (2) sind wasserklare, leicht bewegliche, unter Feuchtigkeitsausschluß beständige Flüssigkeiten (vgl. Tabelle).

[*] Prof. Dr. A. Haas, Dr. H. Reinke und
Dipl.-Chem. J. Sommerhoff
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität
463 Bochum, Postfach 2148

[**] 3. Mitteilung zur Chemie der F-C-S-Verbindungen. – 2. Mitteilung: [2].

[1] B. H. Tattershall u. G. H. Cady, J. inorg. nuclear Chem. 29, 2819 (1967).

	Kp (°C/Torr)	Fp (°C)	¹⁹ F-NMR δ (ppm) [a]	J _{FF} (Hz)
(1a)	8/760	—	42.0 d (CF ₃) —53.0 q (COF)	19.5
(1b)	46.8/760	—	43.1	—
(2a)	65/760	—	46.5 d (CF ₃) —41.5 q (COF)	2.0
(2b)	103.9/760	—	46.2	—
(2c)	164/760	—44	34.7	—
(2d)	96.6/760	—76	33.3 d (CCl ₂ F ₂) —42.3 t (COF)	2.2
(2e)	143/760	—	26.4 d (CCl ₂ F) —45.0 d (COF)	2.4
(2f)	158/750	—	38.9 d (CF ₃) —44.3 d (COF) 56.0 dq (CClF)	I ₁ = 9.6 I ₂ = 2.0
(3)	74/745	—	75.0 (CF ₃) —20.0 (COF)	—

[a] Interner Standard CCl₃F.

Eingegangen am 9., in veränderter Form am 25. März 1970 [Z 208]

[2] Siehe A. Haas u. D. Y. Oh, Chem. Ber. 102, 77 (1969).

[3] Philips HPK Typ 57203 B/00, 125 W.

[4] A. Haas u. W. Klug, Chem. Ber. 101, 2617 (1968).

[5] G. Zumach u. E. Kühle, Angew. Chem. 82, 63 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 54 (1970).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Probleme der Copolymerisation von Mehrkomponentensystemen

Von Wolfhart Ring^[*]

Die bekannten Gesetzmäßigkeiten der Copolymerisation von Mehrkomponentensystemen basieren auf einfachen kinetischen Ansätzen. Sie ermöglichen die Berechnung der Zusammensetzung eines Copolymeren sowie der Verteilung der Sequenzen gleicher Monomereinheiten in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration und dem Umsatzgrad. Zur Charakterisierung des Copolymerisationsverhaltens werden im allgemeinen die Copolymerisationsparameter („r-Werte“) verwendet, die jeweils für ein gegebenes Monomerenpaar gültig sind und tabelliert vorliegen.

Die Sequenzlängenverteilungen wirken sich bei technischen Copolymeren häufig stark auf die physikalisch-technischen Eigenschaften aus. Dies wird an zwei Beispielen diskutiert: 1. Äthylen-Propen-Kautschuk. Erwünscht ist, daß bei beiden Komponenten keine längeren Sequenzen (> 10–15) auftreten, um die Kristallisation des Produktes möglichst völlig zu unterdrücken. Das kinetische Kriterium für einen geeigneten Katalysator ist ein möglichst niedriger Zahlenwert für das Produkt $r_{\text{Äthylen}} \times r_{\text{Propen}}$.

2. Styrol-Butadien-Copolymere, bedeutsam als synthetische Elastomere. Während die Copolymerisationseigenschaften von Styrol und Butadien bei radikalischer Initiierung hinsichtlich der Sequenzlängenverteilung keine Probleme aufwerfen (erwünscht sind kurze Styrol-Sequenzen), unterscheiden sich die Reaktivitäten der beiden Monomeren bei anionischer Initiierung im allgemeinen so stark, daß diskontinuierliche Copolymerisationsverfahren ausscheiden. Mit kinetischen Rechnungen lassen sich geeignete Reaktionsbedingungen für einen kontinuierlichen Prozeß mit stationärem Reaktorzustand ermitteln^[1].

Die radikalische Copolymerisation läßt sich unter dem allgemeinen Gesichtspunkt des Zusammenhanges zwischen Struktur und Reaktivität diskutieren, wie z. B. die Arbeiten von Bamford und Jenkins^[2] zeigen.

[GDCh-Ortsverband Hannover, am 30. April 1970] [VB 239]

[*] Dr. W. Ring
Chemische Werke Hüls AG
437 Marl

[1] W. Ring, Makromolekulare Chem. 75, 203 (1964).

[2] A. D. Jenkins, Advances Free Radical Chem. 2, (1967) Nr. 2, 139–201.

Neues aus der Chemie der Insektensexuallockstoffe

Von Karl Eiter^[*]

Die bisher bekanntgewordenen Insektensexuallockstoffe lassen sich in folgende Gruppen einteilen: ein- oder mehrfach ungesättigte, geradkettige oder wenig verzweigte Alkohole und ihre Ester; olefinische Carbonsäuren und ihre Ester; terpenartige, heterocyclische und aliphatische Substanzen.

Der Sexuallockstoff des Schwammspinners (*Porthetria* = *Lymantria dispar*), der von Jacobson et al.^[1] als (+)-(1-Hexyl-10-hydroxy-3-cis-decenyl)acetat angegeben und stereospezifisch synthetisiert worden war, wurde von uns^[2] sowie von Stefanovic et al.^[3] stereospezifisch einheitlich synthetisiert und als biologisch unwirksam befunden. Die Einwände der amerikanischen Autoren^[1], daß geringe Beimengungen der *trans*-Verbindung die Aktivität inhibieren, wurden ad absurdum geführt, da Gemische des Syntheseproduktes mit wirksamen Extrakten im Elektroantennogramm (EAG)^[**] eindeutig aktiv waren. Desgleichen haben Jacobson et al.^[1] die Synthese des (1-Hexyl-12-hydroxy-3-cis-dodecenyl)acetats,