

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).

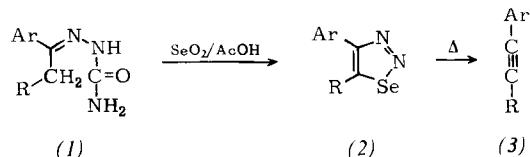
[3] Übersicht: V. Bažant, J. Joklik u. J. Rathouský, *Angew. Chem.* 80, 133 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 112 (1968).

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 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] SeO₂/Dioxan. [c] bei der SeO₂-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.

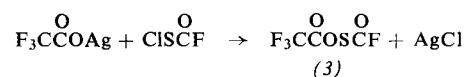
Halogenformyl-perhalogenalkylsulfane und -disulfane^[**]

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

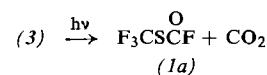
Halogenformyl-perhalogenalkylsulfane (1) und -disulfane (2) waren bisher unbekannt. Durch Reaktionen der Halogenformylgruppe — z.B. Hydrolyse, Alkoholyse, Aminolyse, Thiolyse — sollten sich Derivate dieser Verbindungen erhalten lassen, die sowohl als Herbicide als auch für weitere Synthesen infrage kommen. 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.

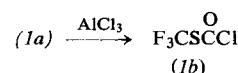
Fluorformylchlorlsulfan reagiert mit Silber-trifluoracetat ohne Lösungsmittel im Bombenrohr schon bei $-10^\circ C$ nahezu quantitativ nach^[2]



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.:

