

Erhitzen von (1) und (2) mit Antimontrifluorid führt zu den Fluorsilanen (4), Kp = 207 °C, bzw. C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>SiF<sub>3</sub>, 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).

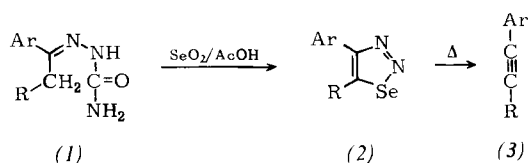
[3] Übersicht: V. Bažant, J. Joklik u. J. Rathouský, Angew.  
Chem. 80, 133 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 112  
(1968).

## 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.

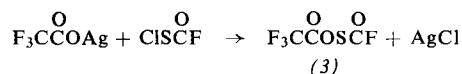
## Halogenformyl-perhalogenalkylsulfane und -disulfane[\*\*]

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

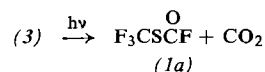
Halogenformyl-perhalogenalkyl-sulfane (1) und -disulfane (2) waren bisher unbekannt. Durch Reaktionen der Halogenformylgruppe — z.B. Hydrolyse, Alkoholyse, Aminolyse, Thiolyse — sollten sich Derivate dieser Verbindungen erhalten lassen, die sowohl als Herbizide als auch für weitere Synthesen infrage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

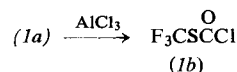
Fluorformylchlorsulfan reagiert mit Silber-trifluoracetat ohne Lösungsmittel im Bombenrohr schon bei -10 °C nahezu quantitativ nach<sup>[2]</sup>



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.:

