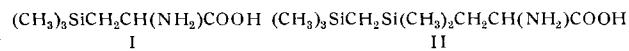
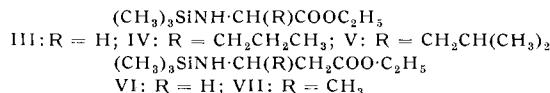


jodid  $((\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{J})$  über den primär entstandenen Silico-neopentyl-acetamino-malonester und  $\omega$ -Trimethylsilyl-silico-neopentyl- $\alpha$ -aminoessigsäure (II) ( $\text{Fp} = 263^\circ\text{C}$ ; Zers.) aus Trimethylsilsilyl-neopentyljodid  $((\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{J}$  über Trimethylsilyl-silico-neopentyl-acetamino-malonester gewonnen. I und II zeigen das gleiche chemische Verhalten wie normale Aminosäuren. Ihre Einheitlichkeit wurde papierchromatographisch erwiesen.



Die Silazan-carbonsäureester ( $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Si}-\text{N}-(\text{CHR}')_n\text{COOR}$ ) können als Derivate der Silazane ( $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Si}-\text{NR}_4\text{R}_5$ ) aufgefaßt werden. Wir haben diese Ester durch Umsatz von Trimethylchlorsilan mit den jeweiligen Aminosäureestern unter Feuchtigkeitsausschluß gewonnen. Auf diese Weise erhielten wir: N-Trimethylsilyl-glycin-äthylester (III) ( $\text{Kp} = 12 \text{ Torr}$ ,  $66-70^\circ\text{C}$ ), N-Trimethylsilyl- $\alpha$ , $\beta$ -norvalin-äthylester (IV) ( $\text{Kp} = 19 \text{ Torr}$ ,  $81-82^\circ\text{C}$ ), N-Trimethylsilyl- $\alpha$ -leucin-äthylester (V) ( $\text{Kp} = 12 \text{ Torr}$ ,  $107-112^\circ\text{C}$ ), N-Trimethylsilyl- $\beta$ -alanin-äthylester (VI) ( $\text{Kp} = 14 \text{ Torr}$ ,  $96-100^\circ\text{C}$ ) und N-Trimethylsilyl- $\alpha$ , $\beta$ -aminobuttersäure-äthylester (VII) ( $\text{Kp} = 20 \text{ Torr}$ ,  $90-95^\circ\text{C}$ ).



Wie alle Silazan-Derivate sind auch die Silazan-carbonsäureester außerordentlich leicht hydrolysierbar.

Eingegangen am 7. Juni 1956 [Z 351]

### Ein Di-benzol-chrom-cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl

#### Über Aromatenkomplexe von Metallen VII\*

Von Doz. Dr. E. O. FISCHER und Dipl.-Chem. H. P. KÖGLER  
Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der TH München

Wir hatten gefunden, daß man das gegen Reduktion sehr stabile  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kation zur Fällung von Carbonyl-Metallaten verwenden kann. So erhält man bei Umsetzungen in wässrig-alkalischer Phase unter Luftausschluß karminrotes  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]^1$ , rostbraunes  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{FeH}(\text{CO})_4]^1$  oder aber auch violettbraunes  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^2$ .

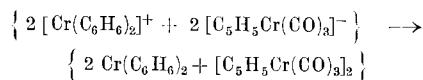
Um eine entsprechende Komplexverbindung darzustellen, bei welcher neben dem  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Ring erstmals gleichzeitig auch  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Liganden vorliegen sollten, wurde die zu erwartende Fällungsreaktion des kürzlich beschriebenen  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^3$  mit  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]$  untersucht.

Es ließ sich im Aquosystem ein grüner, durch Sublimation im Hochvakuum bei  $130^\circ\text{C}$  leicht zu reinigender Niederschlag erhalten. Seine Analyse entsprach der Summenformel  $\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3$ .

$\text{Cr}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3$ : Cr ber. 25,41% C ber. 58,67% H ber. 4,18% gef. 25,17% gef. 58,65% gef. 4,34%

Die Verbindung löst sich nur in stark polaren organischen Solventien wie Methanol oder Aceton, nicht hingegen in Benzol oder Petroläther. Sie schmilzt unter  $\text{N}_2$  nach vorheriger Dunkelfärbung unter gleichzeitiger Zersetzung bei  $215-216^\circ\text{C}$ .

Zur weiteren Aufklärung der Struktur, für welche auch eine primäre innermolekulare Redoxreaktion im Sinne von



noch in Betracht zu ziehen war, wurde eine magnetische Untersuchung ausgeführt<sup>4)</sup>. Sie ergab entsprechend molaren Suszeptibilitäten von

$\chi_{\text{Mol}}^{292^\circ\text{K}} = +1270 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$  bzw.  $\chi_{\text{Mol}}^{198^\circ\text{K}} = +1850 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$  und  $\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = +4050 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$  ein effektives magnetisches Moment von  $1.73 \text{ Bohrschen Magnetonen}$ . Demnach liegt ein ungepaartes Elektron vor.

Zusammen mit den charakteristischen Lösungseigenschaften ergibt sich hieraus, daß die Verbindung als Salz des Typs  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$

\*) VI. Mitteilung E. O. Fischer u. D. Seus, Chem. Ber. im Erscheinen.

<sup>1)</sup> E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforsch. 8b, 1 [1953].

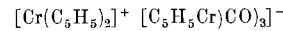
<sup>2)</sup> E. O. Fischer u. W. Hafner, ebenda 10b, 140 [1955].

<sup>3)</sup> Dieselben, a) ebenda 10b, 665 [1955], b) Z. anorg. allg. Chem. im Erscheinen.

<sup>4)</sup> Cand. phys. U. Piesbergen, Phys. Inst. der T. H. München sei hierfür herzlichst gedankt.

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$  aufzufassen ist; der gefundene Paramagnetismus entspricht dem kationischen Komplexen Cr(I). Im Falle des Ablaufs der Redoxreaktion müßte Diamagnetismus resultieren. Fünfring wie Sechsringe stehen erwartungsgemäß unter Einbeziehung ihrer gesamten  $\pi$ -Elektronen sextotie in Durchdringungs-komplexbindung zu den Metallatomen.

Damit stellt die Verbindung zugleich eine Art Analogon zu dem schon früher von uns beschriebenen Di-chrom-tri-eylopentadienyl-tricarbonyl  $\text{Cr}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_3$  dar. Letzteres weist im Sinne einer salzartigen Struktur nach



Paramagnetismus entsprechend drei ungepaarten Elektronen auf, welche dem  $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ -Kation zuzuschreiben sind.

Ein solcher fand sich inzwischen unabhängig auch an grünem, durch Umsetzung von  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  mit  $\text{J}_2$  im Unterschluß in Äther unter  $\text{N}_2$  ausfällbarem  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{J}^5$ . Entsprechend molaren Suszeptibilitäten von  $\chi_{\text{Mol}}^{288^\circ\text{K}} = +6135 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$  bzw.  $\chi_{\text{Mol}}^{195^\circ\text{K}} = +9290 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$  und  $\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = +19030 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$  liegt in der nur in protoneninaktiven, polaren Solventien wie Tetrahydrofuran oder Dioxan unzersetzt löslichen Verbindung ein effektives magnetisches Moment von  $3.81 \text{ Bohrschen Magnetonen}$  vor<sup>4)</sup>.

$\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{J}$ : Cr ber. 16,83% gef. 16,70%.

Darstellung:

1 g ( $\sim 0,005 \text{ Mol}$ )  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ <sup>6)</sup> wird bei 50 at  $\text{H}_2$ -Druck sowie 150 at CO-Druck in einem Dréhautoklaven 15 Std. auf  $70^\circ\text{C}$  erwärmt. Man nimmt den Inhalt nach Abkühlen rasch mit 50 ml  $\text{N}_2$ -gesättigter 1n  $\text{NaOH}$  auf und filtriert anschließend die so erhaltene Lösung von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{Na}$ .

Durch Oxydation mittels Durchsaugen von Luft stellt man aus 0,8 g ( $0,004 \text{ Mol}$ )  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ <sup>3b)</sup> in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  eine Lösung von  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{OH}$  dar und gibt zu dieser im  $\text{N}_2$ -Strom langsam unter stetem Umschütteln die vorbereitete  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{Na}$ -Lösung.

Man läßt den sofort ausfallenden grünen, voluminösen Niederschlag 30 min absitzen und filtriert ihn dann auf einer G2-Fritte ab. Er wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das gelbgrüne Produkt wird zuletzt im Hochvakuum bei  $125-130^\circ\text{C}$  sublimiert. Man erhält dabei dunkelgrüne, schöne, kaum luftempfindliche Kristalle.

Ausbeute:  $\sim 50\%$  bezogen auf  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]\text{Na}$ .

Wir danken der Henkel & Cie. GMBH, Düsseldorf, für wertvolle Unterstützung des einen von uns (H. P. K.).

Eingegangen am 29. Mai 1956 [Z 347]

### Einfache Synthese der $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -amino-propionsäure

Von Doz. Dr. K. D. GUNDERMANN  
und cand. chem. G. HOLT MANN

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Münster/W.

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -amino-propionsäure bzw. deren Hydrochlorid (I) waren bisher nur relativ schwer über Isoserin zugänglich<sup>1)</sup>. Wir fanden, daß sich Phthalimid in Gegenwart von Natrium-methylat-Lösung glatt an  $\alpha$ -Chlor-acrylnitril<sup>2)</sup> addieren läßt. Arbeitet man dabei mit einem großen Überschuß an letzterem (den man wieder gewinnen kann), so entsteht  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phthalimido-propionitril (II),  $\text{Fp} = 143^\circ\text{C}$ . Setzt man dagegen Phthalimid und  $\alpha$ -Chlor-acrylnitril in äquimolarem Verhältnis um, so erhält man  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -( $\omega$ -carbomethoxy- $\beta$ -benzamido-propionitril (III),  $\text{Fp} = 96-97^\circ\text{C}$ , das wohl über (II) durch alkoholytische Spaltung der einen N-CO-Bindung gebildet wird. Durch Hydrolyse von (II) oder (III) mit Salzsäure erhält man (I) in Ausbeuten von 70-80%, bezogen auf das eingesetzte Phthalimid.

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phthalimido-propionitril (II) ist für die Synthese  $\alpha$ -substituierter  $\beta$ -Alanin-Derivate gut geeignet. So erhält man z. B. durch Umsetzung von (II) mit Mercaptanen in Gegenwart von Triäthylamin und anschließende Hydrolyse S-Alkyl-isocysteine.

(I) ergibt nicht nur normale Substitutionsreaktionen am Cl-Atom (vgl. z. B. <sup>1</sup>), sondern es tritt unter geeigneten Reaktionsbedingungen auch Umlagerung der Amino-Gruppe in die  $\alpha$ -Stellung ein. So fanden wir bei Einwirkung von Natrium-methylat oder Natronlauge auf (I) Serin-O-methyläther bzw. Serin. Diese Reaktionen dürften über die bisher noch nicht bekannte Äthylen-imin-carbonsäure verlaufen. Nähre Einzelheiten erscheinen demnächst an anderer Stelle.

Eingegangen am 11. Juni 1956 [Z 350]

<sup>1)</sup> Nach Untersuchungen von W. Hafner.

<sup>2)</sup> E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 56 [1955].

<sup>3)</sup> A. Schöberl u. H. Braun, Liebigs Ann. Chem. 542, 274 [1939].  
<sup>4)</sup> H. Bräntzinger u. Mitarb., diese Ztschr. 60, 311 [1948]; die HCl-Abspaltung aus  $\alpha$ , $\beta$ -Dichlor-propionitril wird am besten mit Chinolin vorgenommen, in Analogie zu dem Verfahren von G. S. Marvel und J. C. Cowan, J. Amer. chem. Soc. 61, 3158 [1939].