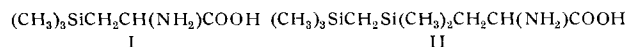
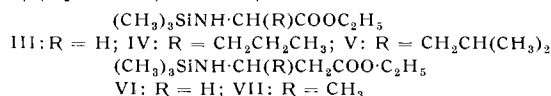


jodid  $((\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{J})$  über den primär entstandenen Silico-neopentyl-acetamino-malonester und  $\omega$ -Trimethylsilyl-silico-neopentyl- $\alpha$ -aminoessigsäure (II) (Fp 263 °C; Zers.) aus Trimethylsilylsilico-neopentyljodid  $((\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{J})$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



Die Silazan-carbonsäureester  $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{-Si-N}^{\text{H}}\text{-(CHR')}_n\text{-COOR})$  können als Derivate der Silazane  $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{-Si-NR}_4\text{R}_5)$  aufgefaßt werden. Wir haben diese Ester durch Umsatz von Trimethylchlorosilan mit den jeweiligen Aminosäureestern unter Feuchtigkeitsausschluß gewonnen. Auf diese Weise erhielten wir: N-Trimethylsilyl-glycin-äthylester (III) (Kp 12 Torr, 66–70 °C), N-Trimethylsilyl-D, L-norvalin-äthylester (IV) (Kp 19 Torr, 81–82 °C), N-Trimethylsilyl-L-leucin-äthylester (V) (Kp 12 Torr, 107–112 °C), N-Trimethylsilyl- $\beta$ -alanin-äthylester (VI) (Kp 14 Torr, 96–100 °C) und N-Trimethylsilyl-D, L- $\beta$ -aminobuttersäure-äthylester (VII) (Kp 20 Torr, 90–95 °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  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]^+$ , rostbraunes  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{FeH}(\text{CO})_4]^+$  oder aber auch violettbraunes  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$ .

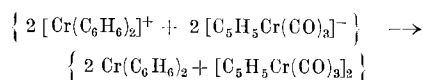
Um eine entsprechende Komplexverbindung darzustellen, bei welcher neben dem  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ring erstmals gleichzeitig auch  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Liganden vorliegen sollten, wurde die zu erwartende Fällungsreaktion des kürzlich beschriebenen  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  mit 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

Es ließ sich im Aquosystem ein grüner, durch Sublimation im Hochvakuum bei 130 °C leicht zu reinigender Niedererschlag 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 Dunkel-färbung unter gleichzeitiger Zersetzung bei 215–216 °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 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.

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

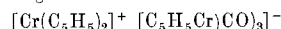
2) E. O. Fischer u. W. Hafner, ebenda 10b, 140 [1955].

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

4) 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  $\pi$ -Elektronensysteme in Durchdringungs-komplexbindung zu den Metallatomen.

Damit stellt die Verbindung zugleich eine Art Analogon zu dem schon früher von uns beschriebenen Di-chrom-tri-cyclopentadienyl-tricarbonyl  $\text{Cr}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3$  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 Unterschuß in Äther unter  $\text{N}_2$  ausfällbarem  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{J}^+$ . 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 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 ( $\sim 0,005 \text{ Mol}$ )  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  wird bei 50 at  $\text{H}_2$ -Druck sowie 150 at  $\text{CO}$ -Druck in einem Drehautoklaven 15 Std. auf 70 °C erwärmt. Man nimmt den Inhalt nach Abkühlen rasch mit 50 ml  $\text{N}_2$ -gesättigter 1n 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 Mol)  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  eine Lösung von  $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{OH}$  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 Nieder-schlag 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 gelbgrünliche Produkt wird zuletzt im Hochvakuum bei 125–130 °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 wiedergewinnen kann), so entsteht  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phthalimido-propionitril (II), Fp 143 °C. Setzt man dagegen Phthalimid und  $\alpha$ -Chlor-acrylnitril in äquimolarem Verhältnis um, so erhält man  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -(o-carbomethoxy)-benzamido-propionitril (III), Fp 96–97 °C, das wohl über (II) durch alkohololytische 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-isoeysteine.

(I) ergibt nicht nur normale Substitutionsreaktionen am Cl-Atom (vgl. z. B. 1<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 Äthylimin-carbonsäure verlaufen. Nähere Einzelheiten erscheinen demnächst an anderer Stelle.

Eingegangen am 11. Juni 1956 [Z 350]

1) Nach Untersuchungen von W. Hafner.

6) E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 56 [1955].

1) A. Schöberl u. H. Braun, Liebigs Ann. Chem. 542, 274 [1939].

2) H. Brintzinger 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].