

- $\text{Cp} \equiv \text{Cyclopentadienyl}$
- (1a), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ (2a), $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$
 (1b), $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ (2b), $\text{R}^1 = \text{CH}_3$
 (1c), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$
 (1d), $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$

ähnlichen Komplexen^[4] durch die Liganden am Aluminium bestimmt. Es trat also kein merklicher Austausch zwischen den Alkylgruppen R^1 am Al und R am Ti ein, bevor die relativ langsamten Reduktionen stattfanden.

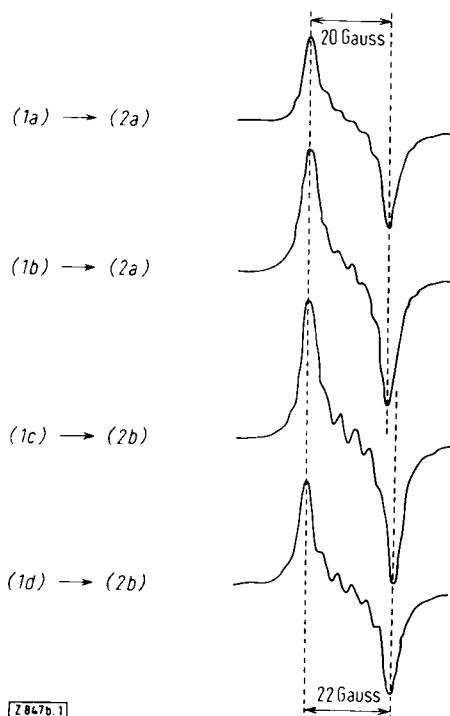


Abb. 1. ESR-Signale während der Reduktion (1) → (2).
 $[\text{TiIV}]_0 = 20 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $\text{Al/Ti} = 2$; $T = 20^\circ\text{C}$; Lösungsmittel Toluol.
 Die Spektren wurden bei ca. 20 % Reduktion aufgenommen.

Die Methylgruppe ist ein schwächerer Elektronendonator als die Äthylgruppe. Dieser Unterschied führt bei Übergangsmetallen mitunter zu starken Effekten^[6, 7]. Bei (2a) wirkt $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons des $\text{Ti}(\text{III})$ stärker entgegen als $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ bei (2b): als Folge davon ist die Spindichte am Al-Kern bei $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ geringer (kleinerer Abstand der Linien im ESR-Signal). Ein entsprechender Einfluß der Donator-Liganden am Al auf die Elektronenverteilung im Komplex läßt sich wie erwartet auch für die $\text{Ti}(\text{IV})$ -Spezies nachweisen. Je größer die Donatorkapazität von R^1 , desto größer ist die Elektronendichte am Ti und desto instabiler daher die Bindung $\text{Ti}-\text{R}$. Die in Abbildung 2 dargestellten Reduktionsgeschwindigkeiten für (1a) → (2a) (oben) und (1c) → (2b) (Mitte) zeigen dies deutlich. Dieses Ergebnis bestätigt die Hypothese^[5], nach der die Stabilität einer Metall-Kohlenstoff-Bindung durch die übrigen Liganden im Komplex gezielt verändert werden kann. Die beobachtete größere Stabilität der $\text{Ti}-\text{CH}_3$ -Bindung im System (1d) → (2b) (Abb. 2 unten) läßt sich auf der Basis des Mulliken-Modells für die CH_3 -Gruppe interpretieren^[8]. Letzteres betrachtet die Methylgruppe als dreifach gebundene $-\text{C}\equiv\text{H}_3$ -Spezies, wobei „ H_3 “ als Pseudoatom behandelt wird. Die beiden senkrecht zur Achse $\text{C}-\text{H}_3$ stehenden π -Molekülorbitale (und die zugehörigen antibindenden MOs)

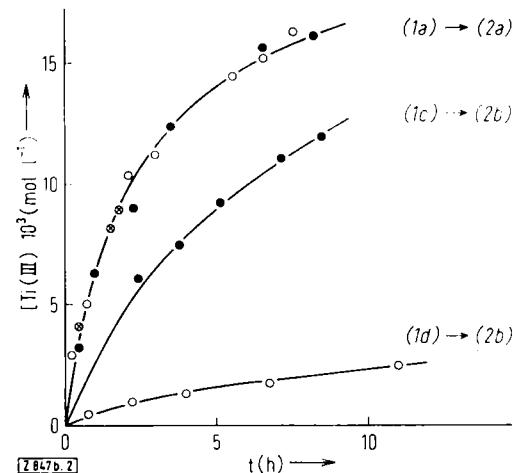


Abb. 2. Konzentration der bei der Reduktion entstehenden $\text{Ti}(\text{III})$ -Komplexe als Funktion der Zeit.
 ● aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität; ○, ⊗ aus der Intensität des ESR-Signals (zwei Versuchsreihen).

sind vom Symmetrie-Standpunkt in idealer Weise zur Wechselwirkung mit den $d-\pi$ -Orbitalen des Titans (d_{xz} , d_{yz}) geeignet. Bei der Äthylgruppe und höheren Homologen ist diese günstige Konfiguration nicht gegeben.

Eingegangen am 22. Juli 1968 [Z 847b]

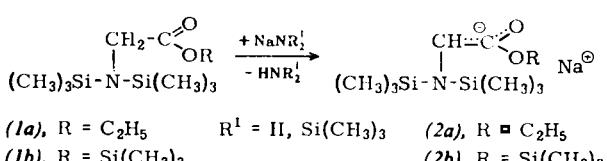
[*] Dr. G. Henrici-Olivé und Dr. S. Olivé
 Monsanto Research S.A.
 CH-8050 Zürich, Eggibühlstraße 36 (Schweiz)

- [1] 4. Mitteilung über ESR-Untersuchungen an Übergangsmetallen. – 3. Mitteilung: G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 80, 796 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Heft 10 (1968).
 [2] Siehe z.B. J. Halpern, Chem. Engng. News 44, Heft vom 31. Okt., S. 68 (1966).
 [3] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 79, 764 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 790 (1967).
 [4] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Advances Chem. Ser., im Druck.
 [5] G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Kolloid-Z., Z. Polymere, im Druck.
 [6] R. A. Firth, H. A. O. Hill, J. M. Pratt, R. G. Thorp u. R. J. P. Williams, Chem. Commun. 1967, 400.
 [7] R. A. Firth, H. A. O. Hill, B. E. Mann, J. M. Pratt u. R. G. Thorp, Chem. Commun. 1967, 1013.
 [8] R. S. Mulliken, C. A. Rieke u. W. G. Brown, J. Amer. chem. Soc. 63, 41 (1941).

Synthese von Aminosäuren aus N,N -Bis(trimethylsilyl)glycinestern^[11]

Von K. Rühlmann und G. Kuhrt^[*]

Bei unseren Arbeiten über N,N -Bis(trimethylsilyl)amine^[2] fanden wir eine sehr bequeme und universelle Aminosäuresynthese. N,N -Bis(trimethylsilyl)glycinester (1) werden mit Na-Bis(trimethylsilyl)amid oder anderen geeigneten Basen zunächst in die (nicht isolierten) Na-Verbindungen (2) übergeführt.



Die Verbindungen (2) können nucleophile Substitutionen oder Additionen eingehen. Mit Alkylhalogeniden werden so die C - (3) und mit Trimethylchlorsilan die O -Substitutionsprodukte (4) erhalten (siehe Tabelle 1).

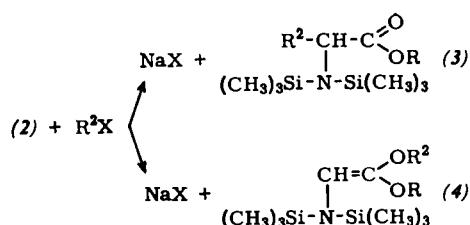
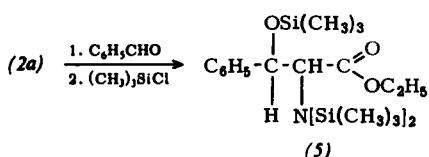


Tabelle 1. *N,N-Bis(trimethylsilyl)aminosäure-äthylester (3) und N,N-Bis(trimethylsilyl)aminoketenacetale (4).*

Verb.	R	R ²	X	K _p (°C/Torr)	n _D ²⁰	Ausb (%)
(3a)	C ₂ H ₅	CH ₃	J	110/11	1,4422	55
(3b)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	J	115–117/12	1,4460	65
(3c)	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ –CH ₂	Br	179–181/10	1,4952	70
(3d)	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ HSi–CH ₂	J	133–134/10	1,4518	52
(4a)	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₃ Si	Cl	118/9	1,4430	77
(4b)	(CH ₃) ₂ Si	(CH ₃) ₃ Si	Cl	122–126/10	1,4397	67

Mit verdünnter wässriger oder ätherischer HCl werden alle Si—O- und Si—N-Bindungen der Verbindungen (3) und (4) rasch und vollständig gespalten. Dabei ergeben (3a)–(3d) Aminosäureäthylester-hydrochloride, (4a) das Glycinäthylester-hydrochlorid und (4b) Glycin.

Mit Aldehyden bilden sich aus (1a) unter Abspaltung von Hexamethyldisiloxan Imine, aus (2a) Salze von β -Hydroxy- α -aminosäure-äthylestern, die mit Trimethylchlorsilan in die N,N,O -Tris(trimethylsilyl)derivate übergeführt werden können. Als Beispiel wird die Umsetzung mit Benzaldehyd zu N,N,O -Tris(trimethylsilyl)phenylserin-äthylester (5) ($K_p = 115^\circ\text{C}/0.5$ Torr, $n_{D}^{20} = 1.4703$) beschrieben.



Das in guter Ausbeute zugängliche (*S*) hydrolysiert mit verdünnter HCl zum Phenylserin-äthylester-hydrochlorid (Fp = 170 °C) [3].

N,N-Bis(trimethylsilyl)glycinester (1):

Glycinäthylester oder Glycin wird mit einem Überschuß Trimethylsilyl-diäthylamin in Gegenwart einer katalytischen Menge $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solange auf ca. 120 °C erhitzt, bis kein Diäthylamin mehr abdestilliert. Zur Reinigung wird der Rückstand im Vakuum destilliert.

(1a) entsteht aus Glycinäthylester; $K_p = 100\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4369$, Ausbeute 75%; (1b) entsteht aus Glycin; $K_p = 106\text{--}108\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4341$, Ausbeute 90%.

N,N-Bis(trimethylsilyl)aminoäure-äthylester (3):

Zu 0,05 mol (1a) in 50 ml Äther werden bei -10 bis 0°C unter Röhren 0,055 mol Na-Bis(trimethylsilyl)amid in 100 ml Äther gegeben. Nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur werden 0,05 mol R₂X zugetropft. Das Gemisch wird anschließend 10–15 Std. zum Sieden erhitzt; darauf wird filtriert und destilliert. (4a) bildet sich unter analogen Bedingungen. Die Synthese von (4b) wird analog bei -60°C durchgeführt.

[1] 30. Mitteilung über die Si-N-Bindung. — 29. Mitteilung: *K.-D. Kaufmann, H. Bormann, K. Rühlmann, G. Engelhardt u. H. Kriegsmann, Chem. Ber. 101, 984 (1968).*

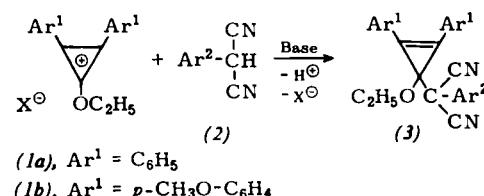
[2] *J. Hils, V. Hagen, H. Ludwig u. K. Rühlmann, Chem. Ber. 99, 776 (1966).*

[3] C. Tanaka u. N. Saito, J. pharmac. Soc. Japan (Yakugaku Zasshi) 82, 136 (1962).

Chinodimethane aus 1,2-Diaryl-3-äthoxy-cyclopropenylum-Ionen

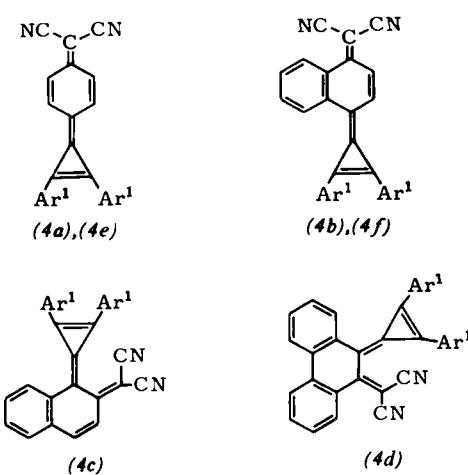
Von *K. Eglmeier* und *Th. Eicher* [*]

1,2-Diaryl-3-äthoxy-cyclopropenylum-Salze (1) [1] ($X = \text{BF}_4^-$) setzen sich mit Aryl-malonsäure-dinitrilen (2) in Gegenwart einer Hilfsbase, vorzugsweise Diisopropyläthylamin (Hünig-Base), unter Bildung von 1:1-Addukten (3) um.



Verb.	Ar ¹	Ar ²	erhal- ten aus	(3) Fp (°C)	(3) Aust (%)
(3a)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(1a)	103–104	24
(3b)	C ₆ H ₅	α-Naphthyl	(1a)	146–147 (Zers.)	27
(3c)	p-CH ₃ O—C ₆ H ₄	β-Naphthyl	(1b)	133–135 (Zers.)	74
(3d)	p-CH ₃ O—C ₆ H ₄	9-Phenanthryl	(1b)	164–165 (Zers.)	62
(3e)	p-CH ₃ O—C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	(1b)	180 (Zers.)	42
(3f)	p-CH ₃ O—C ₆ H ₄	α-Naphthyl	(1b)	161–162 (Zers.)	78

Die Struktur der Addukte (3) als 3-Äthoxy-1-cyclopropene geht aus den IR-Spektren (Cyclopropen-Bande^[2] bei ca. 1800 cm⁻¹) und den NMR-Spektren [CH₂-Quadruplett einer an einem sp³-hybridisierten C-Atom gebundenen Äthoxy-Gruppe ($\tau = 6,5-6,7$)] eindeutig hervor. Beim Erhitzen in der Schmelze, in siedendem Eisessig/Acetanhydrid-Gemisch oder [bei (3f) und (3d)] beim Stehenlassen in CHCl₃ mit katalytischen Mengen Säure wandeln sich die Addukte (3a)



(3e), (3b) und (3f) unter Abspaltung von Äthanol in die *p*-Chinodimethane (4a), (4e), (4b) bzw. (4f) um. Aus (3c) und (3d) dagegen werden die *o*-Chinodimethan-Derivate (4c) bzw. (4d) gebildet.

Eingegangen am 16. April 1968, ergänzt am 25. Juli 1968 [Z 834]

[*] Prof. Dr. K. Rühlmann und Dipl.-Chem. G. Kuhrt
Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin
DDR-104 Berlin 4, Hessische Straße 1-2