

Cp = Cyclopentadienyl

(1a), R = C₂H₅, R¹ = C₂H₅ (2a), R¹ = C₂H₅

(1b), R = CH₃, R¹ = C₂H₅ (2b), R¹ = CH₃

(1c), R = C₂H₅, R¹ = CH₃

(1d), R = CH₃, R¹ = CH₃

ähnlichen Komplexen^[4] durch die Liganden am Aluminium bestimmt. Es trat also kein merklicher Austausch zwischen den Alkylgruppen R¹ am Al und R am Ti ein, bevor die relativ langsamen Reduktionen stattfanden.

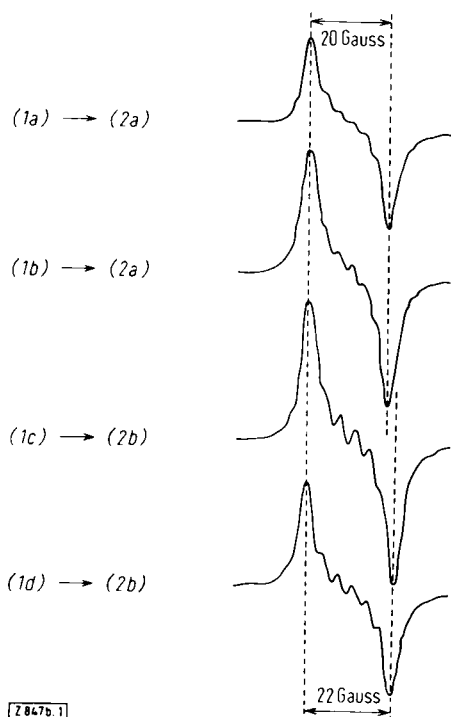


Abb. 1. ESR-Signale während der Reduktion (1) → (2). [Ti^{IV}]₀ = 20 · 10⁻³ mol/l⁻¹; Al/Ti = 2; T = 20 °C; Lösungsmittel Toluol. Die Spektren wurden bei ca. 20 % Reduktion aufgenommen.

Die Methylgruppe ist ein schwächerer Elektronendonator als die Äthylgruppe. Dieser Unterschied führt bei Übergangsmetallen mitunter zu starken Effekten^[6,7]. Bei (2a) wirkt R¹ = C₂H₅ der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons des Ti^{III} stärker entgegen als R¹ = CH₃ bei (2b): als Folge davon ist die Spindichte am Al-Kern bei R¹ = C₂H₅ 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 Ti(IV)-Spezies nachweisen. Je größer die Donatorfähigkeit von R¹, desto größer ist die Elektronendichte am Ti und desto instabiler daher die Bindung Ti–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 Ti-CH₃-Bindung im System (1d) → (2b) (Abb. 2 unten) läßt sich auf der Basis des Mulliken-Modells für die CH₃-Gruppe interpretieren^[8]. Letzteres betrachtet die Methylgruppe als dreifach gebundene C≡H₃-Spezies, wobei „H₃“ als Pseudoatom behandelt wird. Die beiden senkrecht zur Achse C–H₃ stehenden π-Molekülorbitale (und die zugehörigen antibindenden MOs)

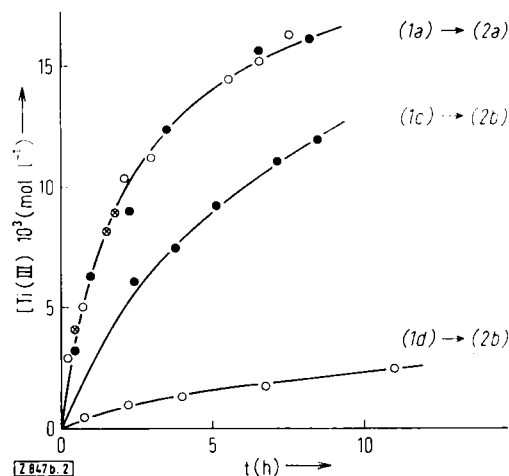


Abb. 2. Konzentration der bei der Reduktion entstehenden Ti(III)-Komplexe als Funktion der Zeit.

●: aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität; o, ⊗: aus der Intensität des ESR-Signals (zwei Versuchsreihen).

sind vom Symmetrie-Standpunkt in idealer Weise zur Wechselwirkung mit den d-π-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, Eggbühlstraße 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.

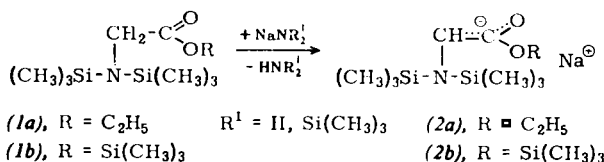
[7] R. A. Firth, H. A. O. Hill, B. E. Mann, J. M. Pratt u. R. G. Thorp, Chem. Commun. 1967, 1013.

[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)glycinester^[1]

Von K. Rühlmann und G. Kuhr^[*]

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).

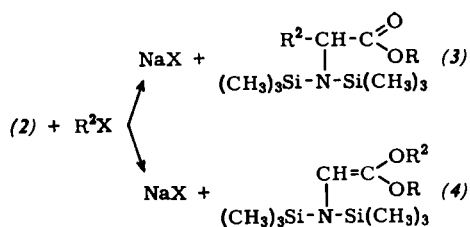
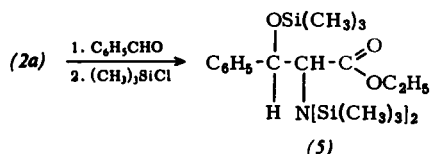


Tabelle 1. *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminosäure-äthylester (3) und *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminoketenacetale (4).

Verb.	R	R ²	X	Kp (°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) ₃ 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) (Kp = 115°C/0,5 Torr, n_D²⁰ = 1,4703) beschrieben.



Das in guter Ausbeute zugängliche (5) 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 (NH₄)₂SO₄ solange auf ca. 120°C erhitzt, bis kein Diäthylamin mehr abdestilliert. Zur Reinigung wird der Rückstand im Vakuum destilliert.

(1a) entsteht aus Glycinäthylester; Kp = 100°C/10 Torr, n_D²⁰ = 1,4369, Ausbeute 75%; (1b) entsteht aus Glycin; Kp = 106–108°C/10 Torr, n_D²⁰ = 1,4341, Ausbeute 90%.

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

Zu 0,05 mol (1a) in 50 ml Äther werden bei –10 bis 0°C unter Rühren 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.

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

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

[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).

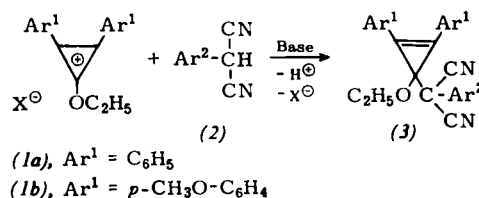
[2] J. Hils, V. Hagen, H. Ludwig u. K. Rühlmann, Chem. Ber. 99, 776 (1966).

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

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

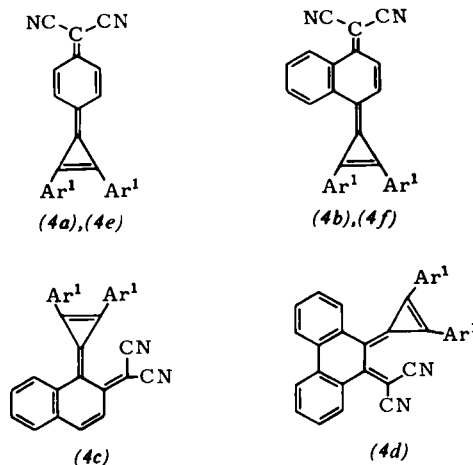
Von K. Eiglmeier und Th. Eicher[*]

1,2-Diaryl-3-äthoxy-cyclopropenylum-Salze (1) [1] (X = BF₄) 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	erhalten 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)	<i>p</i> -CH ₃ O–C ₆ H ₄	β-Naphthyl	(1b)	133–135 (Zers.)	74
(3d)	<i>p</i> -CH ₃ O–C ₆ H ₄	9-Phenanthryl	(1b)	164–165 (Zers.)	62
(3e)	<i>p</i> -CH ₃ O–C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	(1b)	180 (Zers.)	42
(3f)	<i>p</i> -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 (τ = 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.