

Die Reaktion verläuft regioselektiv unter ausschließlicher Beteiligung der Acetylgruppe. Mit basischen Kondensationsmitteln wie Natriummethanolat reagiert dagegen die Estergruppe von (1)^[5].

Der hier beschriebenen Selbstkondensation liegt keine einfache säurekatalysierte Ketimin-Dimerisierung^[2] zugrunde, denn die Protonierung des Ketimins (3a) mit wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure, die mit Triethylamin wieder rückgängig gemacht werden kann, führt nicht zum Kondensationsprodukt (5a). Offenbar ist die Abspaltung der Silylgruppe aus (4a) zu (4b) wichtig, da anschließend die zur Kondensation benötigte Aminkomponente irreversibel als energiearmes Betain abgespalten werden kann. Diese Vorstellung wird dadurch gestützt, daß (1) mit *N*-(Trimethylsilyl)-β-alanin-methylester zum Ketimin (3b) reagiert, das auch in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat keine Tendenz zur Bildung des Dimeren (5b) zeigt.

Mit (2) können auch Methylglyoxal-dimethylacetal und Cyclopropylmethylketon zu den ungesättigten Ketonen (7) bzw. (8) kondensiert werden (Ausbeuten: 49 bzw. 23%). Die Mengenverhältnisse der (*Z*)- und (*E*)-Isomere betragen 1:20 bzw. 1:3. Die Kondensation gelingt auch mit pertrimethylsilylierten α-Aminosäuren^[6]. So liefert *N*-(Trimethylsilyl)glycin-trimethylsilylester mit Aceton, Methylethylketon, Methyl-*n*-propylketon und Methylisopropylketon ausschließlich die α,β-ungesättigten Ketone (9) bis (12) mit Ausbeuten von 30 bis 70% (nicht optimiert), wobei stets das (*E*)-Isomer überwiegt.

	R
(7)	CH(OCH ₃) ₂
(8)	Cyclopropyl
(9)	CH ₃
(10)	C ₂ H ₅
(11)	<i>n</i> -C ₃ H ₇
(12)	<i>i</i> -C ₃ H ₇

Arbeitsvorschrift

Synthese von (7): 2.03 g Methylglyoxal-dimethylacetal werden mit 6.00 g (2) in 5 ml wasserfreiem CHCl₃ gerührt. Nach kurzer Zeit erwärmt sich das Gemisch, und β-Alanin fällt aus. Nach 5 min versetzt man mit 0.14 g *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat und erwärmt 3 h auf 85°C (Badtemperatur). Nach Verteilen zwischen Wasser und CH₂Cl₂ wird die entwässerte organische Phase eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr (110°C/0.05 Torr) destilliert. Ausbeute: 0.92 g (49%), farloses Öl; IR (CCl₄): 1705, 1640 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃), (*E*)-(7): δ = 2.12 ppm (d, J = 2 Hz, 3 H); 3.31 (s, 6 H); 3.43 (s, 6 H); 4.52 (s, 1 H); 4.64 (breites s, 1 H); 6.68 (pentett, J = 2 Hz, 1 H); (*Z*)-(7): δ = 1.92 ppm (d, J = 2 Hz, 3 H) statt 2.12 (d, J = 2 Hz, 3 H).

Ein eingegangen am 28. Oktober 1976 [Z 596a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 624-45-3 / (2): 17891-86-0 / (3a): 61010-40-0 / (3b): 61010-41-1 /
(5a): 61010-42-2 / (6a): 61010-43-3 / (6b): 61010-44-4 / (Z)-(7): 61010-45-5 /
(E)-(7): 61010-46-6 / (Z)-(8): 37714-95-7 / (E)-(8): 37715-04-1 /
(9): 141-79-7 / (10): 20685-44-3 / (11): 22287-10-1 / (12): 61010-47-7 /
p-Toluolsulfonsäure: 104-15-4 /
N-(Trimethylsilyl)-β-alaninmethylester: 61010-48-8 /
Methylglyoxaldimethylacetal: 6342-56-9 / Cyclopropylmethylketon: 765-43-5 /
N-(Trimethylsilyl)glycintrimethylsilylester: 7364-42-3 / Aceton: 67-64-1 /
Methylethylketon: 78-93-3 / Methyl-*n*-propylketon: 107-87-9 /
Methylisopropylketon: 563-80-4

[1] H. O. House: Modern Synthetic Reactions. 2. Aufl., Benjamin, Menlo Park, Calif. 1972, S. 629ff.; J. Mathieu und J. Weill-Raynal: Formation of C—C Bonds. Thieme, Stuttgart 1975, Bd. II, S. 542.

[2] P. Madsen u. S.-O. Lawesson, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 85, 753 (1966).

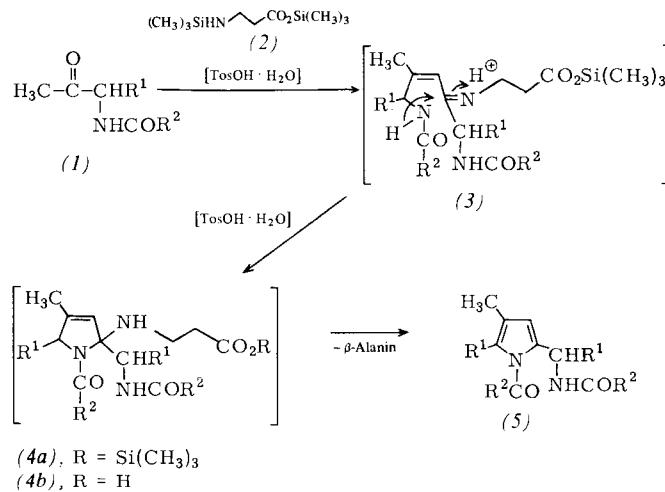
- [3] H. R. Kricheldorf u. M. Fehrle, Synthesis 1974, 420.
- [4] R. Comi, R. W. Franck, R. Reitano u. S. Weinreb, Tetrahedron Lett. 1973, 3107. Die Stöchiometrie der Ketiminbildung folgt der Gleichung: (1) + 1.5 (2) → (3) + 0.5 H₃N⁺CH₂CH₂CO₂⁻ + [(CH₃)₃Si]₂O.
- [5] R. P. Evstigneeva, V. A. Glybina, E. V. Okart u. N. A. Preobrazhenskii, Zh. Obshch. Khim. 30, 2261 (1960); N. V. Zotchik, L. D. Miroshnichenko, R. P. Evstigneeva u. N. A. Preobrazhenskii, ibid. 32, 2823 (1962).
- [6] L. Birkhofer u. A. Ritter, Chem. Ber. 93, 424 (1960).

Kondensation von α-Acylaminoalkyl-methylketonen zu *N*-Acylpyrrolen^[**]

Von Günter Schulz und Wolfgang Steglich^[*]

Wir haben *N*-(Trimethylsilyl)-β-alanin-trimethylsilylester (2) als neues Reagens zur Selbstkondensation von Methylketonen beschrieben^[1]. Dieses Reagens ist auch zur Darstellung von *N*-Acylpyrrolen aus α-Acylaminoalkyl-methylketonen (1) geeignet, die aus α-Aminosäuren mit Acetanhydrid/4-(Dimethylamino)pyridin leicht zugänglich sind^[2].

Man suspendiert (1) in 1.5 Äquivalenten (2) und versetzt mit einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat. Nach kurzem Erwärmen geht (1) in Lösung, und β-Alanin fällt aus. Es wird weiteres *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat zugegeben und mehrere h auf 80°C erwärmt^[1]. Die gebildeten *N*-Acylpyrrole (5) werden gegebenenfalls durch Filtration über Kieselgel vom nicht umgesetzten Ausgangsstoff befreit.



(4a), R = Si(CH₃)₃

(4b), R = H

R ¹	R ²	Ausb. [%]	Fp [°C]
(5a) [4]	H	55	95
(5b)	CH ₃	60	139
(5c)	CH ₃	75	121
(5d)	<i>i</i> -C ₃ H ₇	40	Öl

Die Konstitution der Acylpyrrole (5) ergibt sich aus der Elementaranalyse, den Massenspektren sowie aus den IR- und ¹H-NMR-Spektralen [IR in KBr^[3]: ν_{CO} = 1700–1690 und 1640–1630 cm⁻¹, ν_{NH} = 3280–3260 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃) von (5a): δ = 1.94 ppm (s, 3 H); 2.03 (s, 3 H); 2.51 (s, 3 H); 4.47 (d, J = 6 Hz, 1 H); 6.13 (breites s, 1 H); 6.4–6.9 (Berg, 1 H); 6.79 (breites s, 1 H)].

[*] Dipl.-Chem. G. Schulz, Prof. Dr. W. Steglich

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Durch Hydrolyse mit 2 N NaOH (1 h, Raumtemperatur) läßt sich der Acetylrest vom Pyrrolkern abspalten.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (5b): 1.11 g 3-Acetylaminobutan-2-on werden in einem mit Argon gespülten Kolben mit 3.00 g (2) vereinigt und unter Rühren auf 80 bis 90°C (Badtemperatur) erwärmt, wobei sich das Acetylaminoketon auflöst. Einige min nach Zusatz einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat fällt β -Alanin aus. Man gibt 0.1 Äquivalent *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat zu und verdünnt mit 1 ml wasserfreiem CHCl₃. Nach 24 h wird mit CH₂Cl₂ verrührt, β -Alanin abfiltriert, eingedampft und der Rückstand aus Ether umkristallisiert oder im Vakuum sublimiert. Ausbeute: 0.57 g farblose Kristalle (60 %); Fp 139°C; IR (KBr): 3260, 1692, 1639 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.39 ppm (d, J = 6.5 Hz, 3 H); 1.93 (s, 6 H); 2.29 (breites s, 3 H); 2.58 (s, 3 H); 5.43 (breites m, 1 H); 6.07 (breites s, 1 H); 6.67 (sehr breites d, J = 9 Hz, 1 H).

Eingegangen am 28. Oktober 1976 [Z 596b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 7737-16-8 / (1b): 6628-81-5 / (1c): 18227-62-8 / (1d): 40689-12-1 /
(2): 17891-86-0 / (5a): 38120-89-7 / (5b): 61009-71-0 / (5c): 61009-72-1 /
(5d): 61009-73-2 / *p*-Toluolsulfonsäure: 104-15-4

- [1] G. Schulz u. W. Steglich, Angew. Chem. 89, 255 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 4 (1977)
[2] W. Steglich u. G. Höfle, Angew. Chem. 81, 1001 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 981 (1969).
[3] (5d) in CCl₄: ν_{CO} = 1710, 1670 cm⁻¹, ν_{NH} = 3415 cm⁻¹.
[4] S. I. Zavyalov, N. I. Aronova u. I. F. Mustafaeva, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1972, 1625.

Bis(trimethylsilyl)magnesium, die erste isolierte Organosilylmagnesium-Verbindung^[**]

Von Lutz Rösch^[*]

Bei der Reaktion von Cyclohexylmagnesiumbromid mit Triphenylchlorsilan entsteht Hexaphenyldisilan, dessen Bildung durch das intermediäre Auftreten einer Organosilylmagnesium-Verbindung erklärt wird^[1]. Auch für andere Reaktionen, bei denen Silylreste in Gegenwart von Magnesium übertragen werden, nimmt man Organosilylmagnesium-Verbindungen als Zwischenstufen an^[2], und in letzter Zeit wurden Hinweise auf ihre Existenz in Lösung gefunden^[3].

Es ist uns nun gelungen, den ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse, das Bis(trimethylsilyl)magnesium, in Substanz zu isolieren und damit die Existenzfähigkeit von Organosilylmagnesium-Verbindungen zu beweisen. Röhrt man Bis(trimethylsilyl)quecksilber mit einem Überschuß von Magnesiumpulver in Dimethoxyethan (DME) bei Raumtemperatur, so bildet sich innerhalb weniger Stunden eine intensiv weinrote Lösung. Im Verlauf von mehreren Tagen verschwindet die rote Farbe, und man erhält ein dunkel gefärbtes Gemisch. Filtriert man dieses, entfernt im Ölumpenvakuum die leicht flüchtigen Bestandteile und unterwirft den Rückstand der Sublimation, so erhält man eine farblose Substanz, die sich bei Luftzutritt entzündet. Durch Umkristallisation aus Pentan erhält man

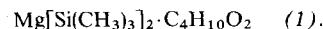
[*] Dr. L. Rösch

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität

Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Herrn Prof. J. Müller danke ich für die Aufnahme des Massenspektrums, Herrn Prof. H. Schumann für die Förderung dieser Arbeit.

gut ausgebildete farblose Nadeln. Das ¹H-NMR-Spektrum in Benzol zeigt neben den Signalen von koordiniertem Dimethoxyethan nur noch ein scharfes Signal in der Nähe von TMS. Bei der Zersetzung der Verbindung mit Wasser oder D₂O entsteht Trimethylsilan bzw. Trimethyldeuteriosilan. Die Elementaranalyse ergibt die Zusammensetzung



Den Beweis für diese Zusammensetzung liefert das Massenspektrum. Es zeigt das Signal für das Molekülion $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Mg} \cdot \text{DME}]^+$ mit der zu erwartenden Isotopenaufspaltung, sowie Signale für die zu erwartenden Spaltprodukte. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes trat erst bei ca. 80°C Zersetzung ein.

Arbeitsvorschrift

Es wurde unter strengstem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und unter Argon als Schutzgas gearbeitet. 8 g sublimiertes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ werden in 30 ml wasserfreiem DME gelöst und mit 10 g Magnesiumpulver im geschlossenen Kolben bis zum Verschwinden der zunächst auftretenden roten Färbung (ca. 8 Tage) gerührt. Die Lösung wird durch eine Glasfritte filtriert, die leicht flüchtigen Bestandteile werden im Ölumpenvakuum bei Raumtemperatur abgezogen, der Rückstand wird bei 50°C und 10^{-5} Torr sublimiert. Man erhält ca. 1 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Mg} \cdot \text{DME}$ als weißes, kristallines Pulver, Fp: ca. 80°C (Zers.).

Eingegangen am 22. November 1976 [Z 609]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Mg}$: 61218-55-1 / $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$: 4656-04-6

- [1] T. G. Selin u. R. West, Tetrahedron 5, 97 (1959).
[2] M. W. George, D. J. Peterson u. H. Gilman, J. Am. Chem. Soc. 82, 403 (1960); J. Dunogues, R. Calas, M. Bolourtchian, C. Biran u. N. Duffaut, J. Organomet. Chem. 55, 257 (1973); H. Schumann u. L. Rösch, Chem. Ber. 107, 854 (1974).
[3] L. Rösch, W. Erb u. H. Müller, Z. Naturforsch. 31b, 281 (1976); E. Colomer u. R. Corriu, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 176.

Ein neuartiges 3z-2e-Bindungssystem^[**]

Von Joseph Grobe, Roland Martin und Uwe Möller^[*]

Untersuchungen zur M→L-Rückbindung in Übergangsmetallkomplexen haben im Falle der Carbonyleisenderivate $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiX}_3]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$)^[1] Hinweise auf eine Fe→Si-Wechselwirkung ergeben. Für die d⁸-Elektronenkonfiguration von Fe⁰ ist dieser Effekt am einfachsten als Lewis-Base-Säure-Wechselwirkung mit $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PMe}_2\text{CH}_2$ — als Base und dem CH_2SiX_3 -Rest als Säure zu beschreiben. Offen ist die Frage, ob sich einer solchen σ -Rückbindung zusätzlich eine (d-d) π -Rückbindung überlagert.

Übergangsmetallverbindungen mit Lewis-Base-Eigenschaften sind bekannt. So bildet z. B. das mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ isoelektronische $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ein Addukt mit „BH₃“^[2]. Noch stärker ausgeprägt ist diese Tendenz bei planaren d⁸-Systemen, wie die Existenz von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl} \cdot \text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^[3] und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl} \cdot \text{nBF}_3$ ($n = 1, 2$)^[4] zeigt. Auch von d¹⁰-Komplexen gibt es entsprechende Addukte mit Lewis-Säuren, z. B. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt} \cdot 2\text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) oder $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt} \cdot \text{SiF}_4$ ^[5].

[*] Prof. Dr. J. Grobe, cand. ing. R. Martin, Dr. U. Möller
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

[**] 6. Mitteilung über Alternativ-Liganden. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: J. Grobe, J. Hendrick, J. Organomet. Chem., im Druck.