

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-mono-hydrat fällt β -Alanin aus. Man gibt 0.1 Äquivalent *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat zu und verdünnt mit 1 ml wasserfreiem CHCl_3 . Nach 24 h wird mit CH_2Cl_2 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} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.39$ 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 596 b]
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 CCl_4 : $\nu_{\text{CO}} = 1710, 1670 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NH}} = 3415 \text{ cm}^{-1}$.
- [4] S. I. Zaryalov, 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^[*]

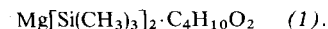
Bei der Reaktion von Cyclohexylmagnesiumbromid mit Triphenylchlorosilan entsteht Hexaphenyldisilan, dessen Bildung durch das intermediäre Auftreten einer Organosilylmagnesium-Verbindung erklärt wird^[1]. Auch für andere Reaktionen, bei denen Silylreste in Gegenwart von Magnesium übertragen werden, nimmt 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 Verbindungskategorie, das Bis(trimethylsilyl)magnesium, in Substanz zu isolieren und damit die Existenzfähigkeit von Organosilylmagnesium-Verbindungen zu beweisen. Rührt 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 Ölpumpenvakuum 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 $^1\text{H-NMR}$ -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 D_2O 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 Ölpumpenvakuum 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 $\text{M} \rightarrow \text{L}$ -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 $\text{Fe} \rightarrow \text{Si}$ -Wechselwirkung ergeben. Für die d^8 -Elektronenfiguration von Fe^0 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 $(d-d)\pi$ -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 „ BH_3 “^[2]. Noch stärker ausgeprägt ist diese Tendenz bei planaren d^8 -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 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl} \cdot n\text{BF}_3$ ($n = 1, 2$)^[4] zeigt. Auch von d^{10} -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.