

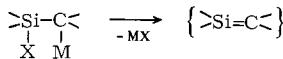
- [2] *W. A. Herrmann, B. Reiter, H. Biersack, J. Organomet. Chem. 97, 245 (1975).*
 - [3] Kristalldaten: triklin, Raumgruppe $\overline{P\bar{1}}$, $a = 803.42(5)$, $b = 909.98(6)$, $c = 938.81(2)$ pm, $\alpha = 74.402(3)$, $\beta = 81.923(3)$, $\gamma = 82.685(6)^\circ$; 2718 beobachtete Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$), MoK_α -Strahlung (0.71069 Å). Computergesteuertes Diffraktometer Enraf-Nonius CAD-4. $R = 0.0379$ ($R_w = 0.0546$).
 - [4] Alle Arbeiten unter N_2 -Schutz und Verwendung wasserfreier Lösungsmittel.
 - [5] Wir synthetisierten diese zuerst von *E. O. Fischer* und *K. Bittler* [Z. Naturforsch. 16B, 835 (1961)] dargestellte Verbindung [6] durch 80 h Rückflußüberhitzen von 1.0 g η - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ in 40 ml Benzol (Ausb. 630 mg, 67%). – Anstelle von (1) kann auch unmittelbar dessen Vorstufe η - $\text{C}_5\text{H}_5\text{Rh}(\text{CO})_2$ zur Synthese von (2a) und (2b) verwendet werden (Ausb. < 50%).
 - [6] Struktur: *O. S. Mills, J. P. Nice, J. Organomet. Chem. 10, 337 (1967); vgl. F. A. Cotton, D. L. Hunter, Inorg. Chem. 13, 2044 (1974).*

Darstellung und einige Reaktionen von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen^[1]

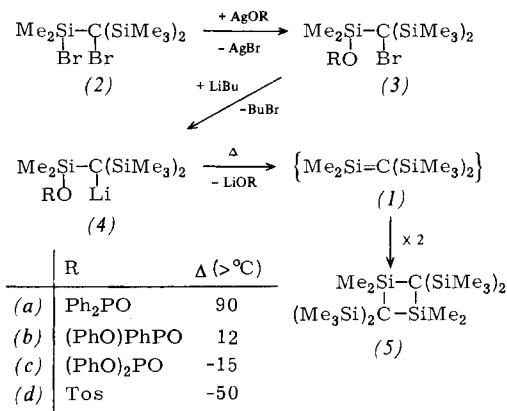
Von Nils Wiberg und Gerhard Preiner^[*]

Die Darstellung ungesättigter Verbindungen des Typs >Si=E (z. B. E=C\textless , N- , O) mit Silicium der Koordinationszahl 3 zählte lange zu den ungelösten „klassischen Problemen“ der Siliciumchemie^[2]. Erst 1966 konnten kurzlebige, rasch dimerisierende Silaethene mit dem charakteristischen Atomgerüst >Si=C\textless als Folgeprodukte der Gasphasenpyrolyse von substituierten Silacyclobutanen bei etwa 600°C eindeutig nachgewiesen werden^[3]. Danach wurden weitere Möglichkeiten der thermischen und auch photochemischen Erzeugung von Silaethenen aufgefunden^[4a, b]. Die pyrolytisch erzeugten Silaethene (insbesondere $\text{Me}_2\text{Si=CH}_2$) ließen sich durch Alkohole, Ketone und Diene abfangen^[4a, c]. Wegen der hohen Temperaturen war und ist hierbei die Auswahl an Afsangreagentien allerdings stark eingeschränkt und die Isolierung vieler präparativ interessanter, aber thermolabiler Afsangprodukte unmöglich.

Wir haben jetzt in Eliminierungsreaktionen nach dem Schema



(X = elektronegativer Substituent, M = Alkalimetall) ein Verfahren gefunden, das die Darstellung von Silaethenen unter sehr milden Bedingungen in organischen Lösungsmitteln ermöglicht und somit ihre Verwendung für synthetisch nutzbare Umsetzungen beträchtlich erweitert. Als Beispiel seien hier die Erzeugung und einige Reaktionen von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen (1) beschrieben.

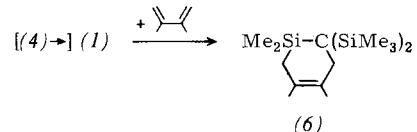


[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. G. Preiner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

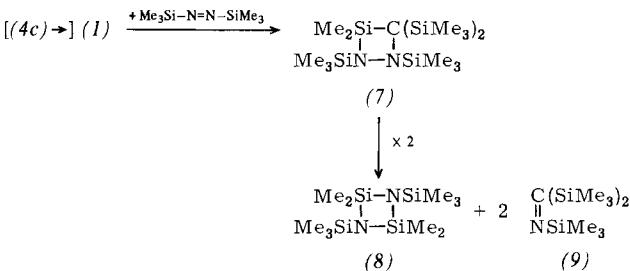
Die ungesättigte, in Abwesenheit von Abfangreagentien zu (5) dimerisierende Siliciumverbindung (1) ist, ausgehend von Dimethyl-bis(trimethylsilyl)brommethyl-bromsilan (2), über (3) und (4) zugänglich.

Die Thermolyse der in organischen Solventien gelösten Zwischenprodukte (4) verläuft um so rascher, je elektronegativer R ist (mit R = Me, Ph zerfällt (4) – zumindest bis 220°C – nicht in der angegebenen Weise).

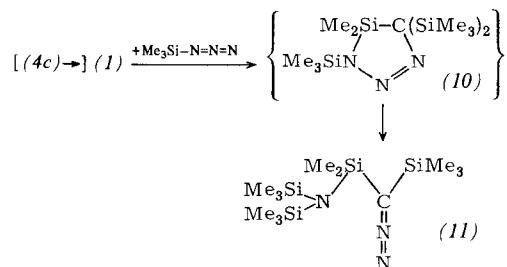
Das Silaethen (1) entsteht beim Erwärmen von (4a-c) im Hochvakuum neben (5) als gasförmiges Reaktionsprodukt und lässt sich massenspektrometrisch direkt nachweisen. Andererseits weist das durch Reaktion von gelöstem (4) mit 2,3-Dimethylbutadien erhältliche, nur als Diels-Alder-Addukt von (1) deutbare Produkt (6) indirekt auf das intermediäre Auftreten von (1) beim Zerfall von (4):



(1) geht außer [2+4]-offenbar auch andere Cycloadditionen rascher als eine Dimerisierung zu (5) ein. So reagiert aus (4c) erzeugtes (1) mit blauem Bis(trimethylsilyl)diazen in einer [2+2]-Cycloaddition unter Bildung der farblosen Vierringverbindung (7), die ihrerseits oberhalb 70°C in das farblose Cyclosilazan (8) und das tintenblaue Ketimin (9) übergeht:



(Wegen der Thermolabilität des Diazens^[5] sowie von (7) verwendet man mit Vorteil die bei niedrigen Temperaturen reaktive Vorstufe (4c).)^[9] Als weiteres Beispiel sei die Umsetzung von (1) mit Trimethylsilylazid erwähnt, die – möglicherweise über ein [2 + 3]-Cycloadditionsprodukt (10) mit einer Triazengruppierung^[6] – nach



mit ca. 50 % Ausbeute zum Diazomethanderivat (11) führt^[7].

Arbeitsvorschrift

Zu 32.46 g (102.1 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ ^[81] in 200 ml THF/100 ml Et₂O tropft man bei -110°C zunächst 103.9 mmol LiBu in 60 ml Hexan, dann 29 ml (203 mmol) PhMe₂SiCl, lässt langsam auftauen und filtriert von LiCl ab. Fraktionierende Destillation liefert bei $125^\circ\text{C}/\text{Hochvak}$. 36.15 g (96.9 mmol) farbloses, alsbald kristallisierendes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}-\text{SiMe}_2\text{Ph}$, das mit 7 ml Br₂ (130°C , 24 h) neben

PhBr 34.66 g (92 mmol) (2) ergibt; Subl. 100 °C/Hochvak., Fp=152 °C.

Zur Synthese von (3) werden 10.5 mmol ROAg (aus AgNO₃ und RONa in Wasser, getrocknet im Hochvak.) mit 10.0 mmol (2) in 10 ml THF 6 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Man filtriert von AgBr ab, zieht das Solvens ab, gibt 10 ml Pentan zum ölichen Rückstand und filtriert von Ungelöstem ab. Aus Pentan kristallisieren die Ester (3) mit ca. 90 % Ausbeute aus; Fp=63 (3a), <0 (3b), 29 (3c), 89 °C (3d).

Zur Synthese von (4) tropft man 5 mmol LiBu in Hexan zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von 5 mmol (3) in 30 ml Pentan. Man filtriert – gegebenenfalls nach Einengen der Lösung – reines (4a-c) bei -78 °C ab. (4d) wurde nicht isoliert.

Eingegangen am 2. März 1977 [Z 693]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 62139-73-5 / (2): 62139-74-6 / (3a): 62139-75-7 / (3b): 62139-76-8 / (3c): 62139-77-9 / (3d): 62182-97-2 / (4a): 62139-78-0 / (4b): 62139-79-1 / (4c): 62139-80-4 / (4d): 62139-56-4 / (5): 54008-64-9 / (6): 62139-57-5 / (7): 62139-58-6 / (8): 2954-84-9 / (9): 62139-59-7 / (Me₃Si)₂CBz₂: 29955-10-0 / PhMe₂SiCl: 768-33-2 / Ph₂P(O)OAg: 62139-60-0 / (PhO)PhP(O)OAg: 62139-61-1 / (PhO)₂P(O)OAg: 22350-95-4 / TosOAg: 16836-95-6 / 2,3-Dimethylbutadien: 513-81-5 / Me₃Si—N=N—SiMe₃: 13436-03-8.

- [1] Ungesättigte Siliciumverbindungen, 1. Mitteilung. Zugleich 40. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. – 39. Mitteilung: N. Wiberg, G. Hübner, Z. Naturforsch. B31, 1317 (1976).
 [2] Erste Versuche: W. Schlenk, J. Remming, Justus Liebigs Ann. Chem. 394, 221 (1912); vgl. hierzu: F. S. Kipping, J. Chem. Soc. 1927, 104.
 [3] N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, L. E. Guselnikov, V. I. Zav'yalov, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. 1966, 584; L. E. Guselnikov, M. C. Flowers, Chem. Commun. 1967, 864.
 [4] a) L. E. Guselnikov, N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, Acc. Chem. Res. 8, 18 (1975); zit. Lit.; b) A. G. Brook, J. W. Harris, J. Am. Chem. Soc. 98, 3381 (1976); H. Sakurai et al., ibid. 98, 7453 (1976); O. L. Chapman et al., ibid. 98, 7844 (1976); M. Ishikawa, T. Fuchikami, M. Kumada, J. Organomet. Chem. 118, 139, 155 (1976); c) C. M. Golini, R. D. Bush, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. 97, 7371 (1975); zit. Lit.
 [5] N. Wiberg, Angew. Chem. 83, 379 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 374 (1971).
 [6] N. Wiberg, H. J. Pracht, J. Organomet. Chem. 40, 289 (1972); zit. Lit.
 [7] Außer (1) entsteht u. a. das auch auf anderem Wege zugängliche Bis(trimethylsilyl)diazomethan (Me₃Si)₂C=N=N; vgl. D. Seyerth, Th. C. Flood, J. Organomet. Chem. 29, C25 (1971).
 [8] D. Seyerth, R. L. Lambirth jr., E. M. Hanson, J. Organomet. Chem. 24, 647 (1970).
 [9] Anmerkung bei der Korrektur (6. 4. 77): Auch Benzophenon als Beispiel einer Carbonylverbindung reagiert mit (1) unter Bildung eines ab 80 °C thermolabilen [2+2]-Cycloaddukts.

Einfache Synthese von α,β -Dehydroaminosäureestern^{[[**]]}

Von Ulrich Schmidt und Elisabeth Öhler^[*]

Professor Hans Nowotny gewidmet

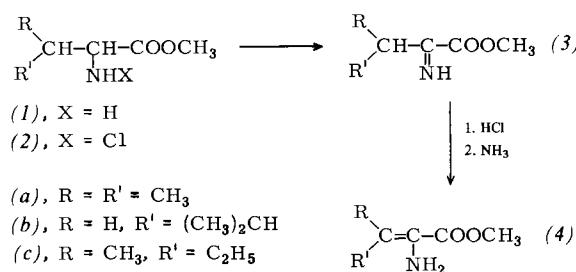
α,β -Dehydroaminosäureester (4) fungieren als Komponenten antibiotischer Peptide und als Zwischenstufen bei Biosynthesen^[2]. Eine Methode für die Herstellung der Ester (4) geht von *tert*-Butoxycarbonylaminosäureestern aus^[3, 4]. Die mit (4) tautomeren α -Iminosäureester (3) sind durch *N*-Chlo-

[*] Prof. Dr. U. Schmidt, Dr. E. Öhler
Organisch-chemisches Institut der Universität
Währinger Straße 38, A-1090 Wien 9 (Österreich)

[**] Dehydroaminosäuren, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich unterstützt.
– 8. Mitteilung: [1]. Zugleich: Aminosäuren und Peptide, 22. Mitteilung.
– 21. Mitteilung: [1].

riierung/Dehydrochlorierung von α -Aminosäureestern (1) zugänglich^[4, 5]. Eine Umlagerung der α -Iminoverbindungen (3) in die Ester (4) wurde bisher nicht beobachtet. Allerdings erhält man bei der Dehydrochlorierung von *N*-(Chlor)phenylalaninester ausschließlich den thermodynamisch stabileren Ester (α -Aminozimtsäureester)^[4].

Wir fanden nun, daß sich die α -Iminosäureester (3) bei tiefer Temperatur mit Chlorwasserstoff in die Hydrochloride der α,β -Dehydroaminosäureester (4)-HCl umlagern lassen. Die Ester (4) können aus den Hydrochloriden mit Ammoniak freigesetzt werden. Bei der genannten Reaktionsfolge ist es nicht nötig, die α -Iminosäureester (3) zu isolieren. Nach der Dehydrochlorierung der *N*-Chlorverbindungen (2) werden sie in der Reaktionslösung direkt umgelagert. α,β -Dehydrovalinmethylester (4a), -leucinmethylester (4b) und -isoleucinmethylester (4c) sind auf diesem Weg leicht zugänglich.



Arbeitsvorschrift

α,β -Dehydroaminosäuremethylester (4): Zu einer eisgekühlten Lösung von 10 mmol Aminosäuremethylester (1) in 20 ml wasserfreiem Ether tropft man unter Lichtausschluß und Rühren 1 Äquivalent *tert*-Butylhypochlorit^[6]. Nach 30 min wird der Ether im Vakuum entfernt. Eine Lösung des Rückstands in 50 ml Chloroform wird nacheinander rasch mit 10 ml 0.5 N Salzsäure und 10 ml Wasser gewaschen und bei 0 °C kurz über Na₂SO₄ getrocknet. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man den nahezu reinen *N*-Chloraminosäuremethylester (2).

In eine Lösung von 10 mmol (2) in 80 ml wasserfreiem Ether wird bei Raumtemperatur rasch und unter kräftigem Rühren eine Lösung von 1.52 g (10 mmol) Diazabicyclo[5.4.0]undecen (DBU) in 20 ml wasserfreiem Ether getropft. Nach 30 min wird auf 0 °C gekühlt und danach von DBU-HCl abgesaugt. Die etherische Lösung des rohen Iminosäureesters (3) wird bei -70 °C unter kräftigem Rühren mit 11 ml einer 1 N Lösung von Chlorwasserstoff in wasserfreiem Ether versetzt. Nach 15 min wird die Lösung weitere 6 h bei 0 °C gerührt, anschließend 15 h bei -20 °C aufbewahrt und danach im Vakuum zur Trockene eingeengt. Das zurückbleibende (4)-HCl wird mehrfach mit wasserfreiem Ether digeriert und rasch abgesaugt. Zur Freisetzung von (4) löst man das kristalline (4)-HCl in 50 ml wasserfreiem Chloroform und leitet unter Eiskühlung 10 min trockenes NH₃ durch, saugt vom Ammoniumchlorid ab und engt im Vakuum ein. Der ölige Rückstand wird im Kugelrohr bei 11 mm und einer Luftbadtemperatur von ca. 110 °C destilliert. – (4a)^[3]: Ausb. 80 % bez. auf (1a); (4b)^[4]: Ausb. 63 % bez. auf (1b). ¹H-NMR (CDCl₃): kein Hinweis auf das Vorliegen von *cis-trans*-Isomeren; δ=1.06 (d, 6H); 2.43 (m, 1H); 3.22 (br. s, 2H); 3.76 (s, 3H); 5.41 (d, 1H) (daneben sind die Signale von ca. 10 % (3b) zu erkennen). – (4c): Ausb. 75 % bez. auf (1c). ¹H-NMR (CDCl₃): (zeigt die Signale von *Z*- und *E*-Isomer im Verhältnis von etwa 1:1): δ=1.02 und 1.04 (t, 3H); 1.74 und 2.02 (s, 3H); 2.12 und 2.46 (q, 2H); 3.40 (br. s, 2H); 3.76 (s, 3H).

Eingegangen am 19. Januar 1977 [Z 662a]