

(Aminoethynyl)metallierungen, VIII<sup>1)</sup>**Umsetzungen von  $\beta$ -silylierten Inaminen mit Keten;  
Konkurrenz von (Aminoethynyl)silylierung  
und [2 + 2]-Cycloaddition**

Lothar Henn und Gerhard Himbert \*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 17. Juli 1980

(Silylethynyl)amine **1** reagieren mit Keten (**2**) bevorzugt nach dem Prinzip der [2 + 2]-Cycloaddition zu 2-Silyl-2,3-butadienamiden **6** und zu 3-Amino-2-silyl-2-cyclobuten-1-onen **7**. Letztere hydrolysieren leicht zu den entsprechenden silylfreien Cyclobutenonen **8**. In einigen Fällen isoliert man zusätzlich (s. Umsetzung von **1a** und **1e**) oder ausschließlich (s. Umsetzung von **1d**) 1:2- und 1:3-Addukte, deren Bildung über die hier nicht nachweisbaren (3-Siloxy-3-buten-1-ynyl)amine **4** erklärt wird [„(Aminoethynyl)silylierung“]. Diese Enamine addieren an ihre C/C-Dreifachbindung ein weiteres Ketenmolekül zu entsprechend substituierten Allencarboxamiden (s. **5d**) und Cyclobutenonen **9**. Die Verbindungen **9** hydrolysieren leicht zu den entsprechenden Acetylcyclobutenonen **10** und reagieren mit überschüssigem Keten (**2**) zu den 1:3-Addukten **11** weiter. Das in Substanz isolierbare Cyclobutenon **9d** addiert in gleicher Weise Diphenylketen bzw. *tert*-Butylcyanketen zu analogen Kettenverlängerungsprodukten **14** bzw. **15**.

(Aminoethynyl)metallation, VIII<sup>1)</sup>**Reactions of  $\beta$ -Silylated Ynamines with Ketene; Competition of (Aminoethynyl)silylation and [2 + 2]-Cycloaddition**

(Silylethynyl)amines **1** react with ketene (**2**) to yield according to the principle of the [2 + 2]-cycloaddition preferentially the 2-silyl-2,3-butadienamides **6** and the 3-amino-2-silyl-2-cyclobuten-1-ones **7**. The latter ones hydrolyze easily to the corresponding silyl-free cyclobutenones **8**. In some cases one can isolate besides these compounds (see the reactions of **1a** and **1e**) or exclusively (see the reaction of **1d**) 1:2- and 1:3-adducts, the formation of which can be explained *via* the non detectable (3-siloxy-3-buten-1-ynyl)amines **4** [“(aminoethynyl)silylation”]. These enyamines add to their C/C triple bond a second molecule of ketene (**2**) to give the allene carboxamides (see **5d**) and cyclobutenones **9**. The compounds **9** easily hydrolyze to the corresponding acetylcyclobutenones **10** and they react with exceeding ketene (**2**) to form the 1:3-adducts **11**. The cyclobutenone **9d** isolable in substance adds diphenyl ketene and *tert*-butylcyanoketene in the same way to give the analogous chain prolongation products **14** and **15**.

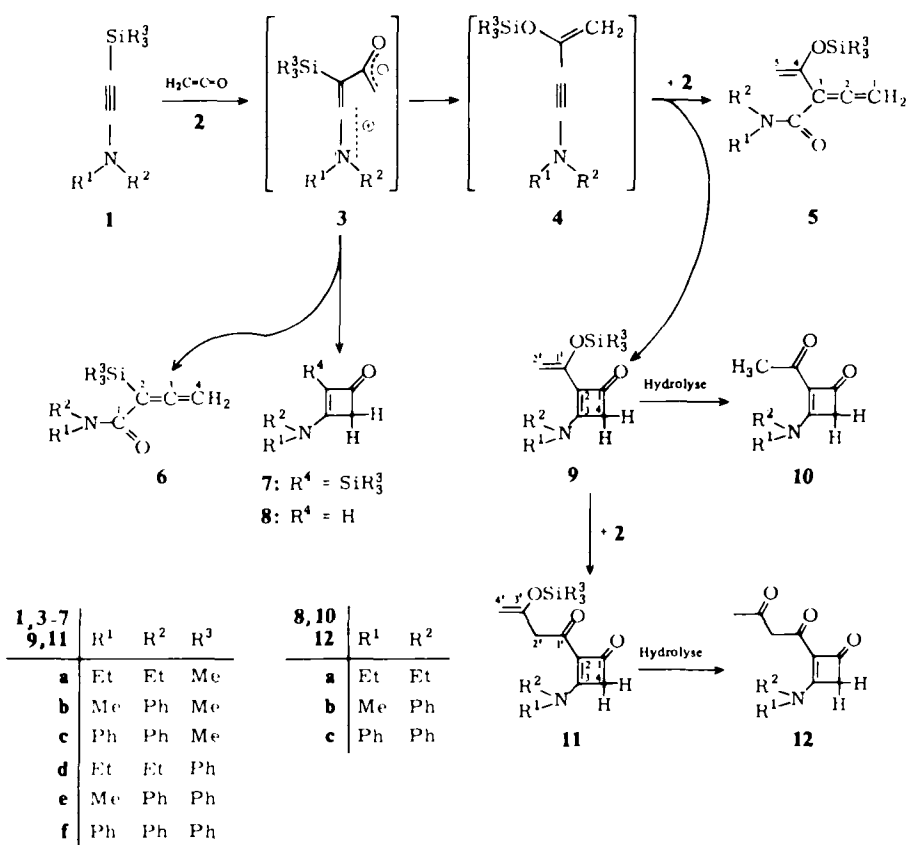
In  $\beta$ -Position silylierte, germylierte und stannylierte Inamine reagieren mit disubstituierten Ketenen bevorzugt unter Verschiebung des elementorganischen Restes zu Derivaten von (3-Elementoxy-3-buten-1-ynyl)aminen<sup>1,2)</sup>. Nebenprodukte werden bei geeigneter Reaktionsführung nicht oder nur in untergeordnetem Maße beobachtet<sup>2)</sup>. Bei der Umsetzung der (Stannylethynyl)amine mit Keten konnten bisher nur die stannylfreien Acetyl-inamine isoliert werden, ohne daß

Chem. Ber. 114 (1981)

die als Zwischenprodukte vorgelagerten Stannyloxy-eninamine nachgewiesen werden konnten. Da Silylvinylderivate hydrolysebeständiger sind, hofften wir, durch Umsetzung von (Silylethynyl)-aminen mit Keten die analogen (3-Siloxy-3-buten-1-ynyl)amine isolieren und diese als wertvolle Synthesebausteine verwenden zu können.

## 1. Umsetzungen mit Überschuß Keten

Schon die ersten orientierenden Umsetzungen der (Silylethynyl)amine **1** mit Keten (**2**) zeigten keine direkten Hinweise auf das Entstehen der gewünschten 3-Siloxy-Eninamine **4**. Selbst bei Verwendung eines Unterschusses an Keten, konnten wir im IR-Spektrum der Reaktionsmischung neben der noch recht intensiven Absorption von **1** im Bereich um  $2160\text{ cm}^{-1}$  keine Andeutung einer für Verbindungen des Typs **4** charakteristischen  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Absorption oberhalb von  $2200\text{ cm}^{-1}$  erkennen. Wir verwendeten daher zunächst Keten immer im Überschuß und kontrollierten den Fortgang der Reaktion am Verschwinden von **1**.



Unter diesen Bedingungen liefern die Umsetzungen der silylierten Inamine **1** mit Keten (**2**) Produktgemische mit verschiedener, von den Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> abhängiger Zusammensetzung. Die spektroskopischen Daten – vor allem die massenspektrometrisch gefundenen Molmassen – der Produkte zeigen, daß **1** und **2** miteinander im Verhältnis 1:1 (**6**, **7**), 1:2 (**5**) und 1:3 (**11**) reagieren. Einige Addukte verlieren bei der normalerweise erforderlichen säulenchromatographischen Auftrennung ihre Silylgruppen durch Hydrolysevorgänge: so die Trimethylsilyl-cyclobutenone **7b** und **c**, das 1,3-Addukt **11a** und die zunächst nicht gefundenen 1:2-Addukte **9**, die dabei in **8b,c**, in **12a** bzw. in **10** übergehen (Isolierte Produkte: s. Formelschema und Tab. 1).

Tab. 1. Isolierte Verbindungen bei den Umsetzungen der (Silylethyl)amine **1** mit Überschuß Keten **2**<sup>a)</sup>

Umsetzungen <b>1</b> + <b>2</b>	1:1-Addukte <sup>b)</sup>		1:2-Addukte <sup>c)</sup>		1:3-Addukte <sup>d)</sup>
	Allen	Cyclobutenon	Allen	Cyclobutenon	Cyclobutenon
<b>1a</b> + <b>2</b>	<b>6a</b> (17%)	–	–	– <sup>e)</sup>	<b>12a</b> (2%)
<b>1b</b> + <b>2</b>	<b>6b</b> (23%)	<b>8b</b> (15%)	–	–	–
<b>1c</b> + <b>2</b>	<b>6c</b> (39%)	<b>8c</b> (17%)	–	–	–
<b>1d</b> + <b>2</b>	–	–	<b>5d</b> (32%)	– <sup>e)</sup>	<b>11d</b> (48%)
<b>1e</b> + <b>2</b>	<b>6e</b> (7%)	<b>7e</b> (6%)	–	<b>10b</b> (26%) <sup>e)</sup>	<b>11e</b> (6%)
<b>1f</b> + <b>2</b>	<b>6f</b> (41%)	–	–	–	–

<sup>a)</sup> Die Isolierung und Trennung der Substanzen geschieht durch Säulenchromatographie an Kieselgel; die bisher gefundenen Ausbeuten sind in Klammern angegeben.

<sup>b)</sup> Entstehen durch [2 + 2]-Cycloaddition.

<sup>c)</sup> Entstehen durch (Aminoethyl)silylierung mit anschließender [2 + 2]-Cycloaddition.

<sup>d)</sup> Entstehen über **9a**, **d** bzw. **e** durch Si-analoge En-Reaktion.

<sup>e)</sup> Die geforderten Cyclobutenone **9a**, **d** und **e** sind unter den angewandten Bedingungen (Ketenüberschuß und Isolierung über Säule) nicht isolierbar; nur **9d** (43%) ist bisher durch Abänderung der Umsetzungs- und Isolierungsbedingungen in Substanz dargestellt worden (s. Teil 2 im Text).

Eine plausible Erklärung für das Entstehen der gefundenen Produkte ist im Formelschema angegeben: Durch Addition des nucleophilen  $\beta$ -C-Atoms des Inamins **1** an die Carbonylgruppe des Ketens (**2**) entsteht das Zwitterion **3**, dem verschiedene Wege zur Weiterreaktion offenstehen<sup>3)</sup>. Wie bei „normal“ substituierten Inaminen (**1**, Alkyl, Aryl, Acyl, statt SiR<sub>3</sub>) beobachtet man bei den hier vorgestellten Reaktionen bevorzugt [2 + 2]-Cycloadditionen zu den Cyclobutenonen **7** (C/C-Verknüpfung) und zu Oxeten (C/O-Verknüpfung), die durch spontane electrocyclische Ringöffnung zu den Allen-carboxamiden **6** isomerisieren<sup>3,4)</sup>. Darüber hinaus steht den silyltragenden Zwitterionen **3** der Weg der (Aminoethyl)metallierung<sup>5)</sup> offen: durch [1,3]-Wanderung des Silylrestes zum Sauerstoffatom entstehen 3-Siloxy-Eninamine **4**<sup>2)</sup>, die hier jedoch bei dem vorhandenen Ketenüberangebot wie „normale“ (s. o.) Inamine zu den Allenen **5** und zu entsprechend substituierten Cyclobutenonen **9** weiterreagieren. Einen ersten direkten Hinweis auf die zunächst nicht in Substanz isolierten Verbindungen **9** lieferte das nach Säulenchromatographie erhaltene, durch hydrolytische Silylabspaltung aus **9e** entstehende Acylcyclobutenon **10b**. Während somit die Entstehung der 1:1- und 1:2-

Addukte relativ leicht erklärt werden konnte, war das Auftreten der 1:3-Addukte für uns zunächst überraschend. Daß – wie vermutet – **9** die direkte Vorstufe zu **11** bildet, konnte durch Isolierung von **9d** und durch Untersuchung seiner Reaktivität geklärt werden (s. Kap. 2).

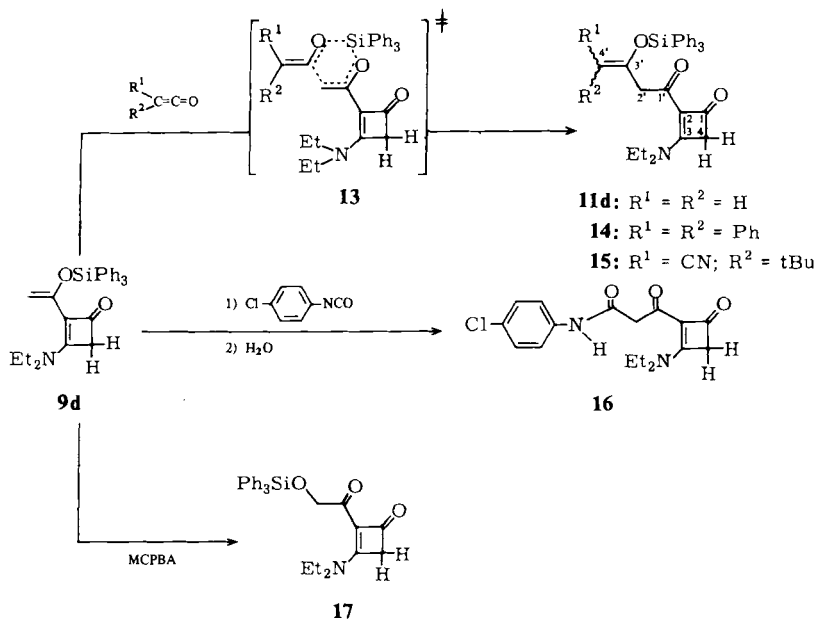
Für unsere Arbeiten von Interesse ist eine Untersuchung der Faktoren, die die Konkurrenz zwischen [2 + 2]-Cycloaddition und (Aminoethinyl)metallierung beeinflussen. Die manchmal geringe Gesamtausbeute (s. Tab. 1) belegt diese Vergleiche mit einer gewissen Unsicherheit, da nicht ganz ausgeschlossen werden kann, daß bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung Nebenprodukte übersehen wurden. Tab. 1 zeigt jedoch einen recht eindeutigen Trend: Die Diethylamino- und die Triphenylsilylgruppe begünstigen im Vergleich zu Anilino-Gruppierungen und zum Trimethylsilylrest die (Aminoethinyl)silylierung. Diphenylamino-Derivate von **1** scheinen hier nur [2 + 2]-Cycloaddukte zu liefern. Betrachtet man **3** als gemeinsames Zwischenprodukt, so sollte die (Aminoethinyl)metallierung um so günstiger sein, je stabiler, d. h. je langlebiger das Zwitterion und je größer die Wanderungstendenz des elementorganischen Restes ist. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß bei Vorhandensein von Stannylgruppen in der identischen Position (**3**,  $\text{SnR}_3^+$  statt  $\text{SiR}_3^+$ ) unabhängig vom vorhandenen Aminrest immer nur Umlagerung stattfindet<sup>1)</sup>. Inwieweit die Stabilität solcher Zwitterionen thermodynamisch (z. B. durch bessere Delokalisation der Ladungen) und/oder kinetisch bedingt ist, bleibt offen. Analoge Zwitterionen mit disubstituierten, d. h. sterisch aufwendigeren Ketenbausteinen (**3**,  $\text{CR}_2$  statt  $\text{CH}_2$ ) reagieren fast ausschließlich zu (Aminoethinyl)metallierungsprodukten<sup>2)</sup>. Hier kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Cycloaddition – zumindest teilweise – über thermisch erlaubte, synchrone ( $\pi^2s + \pi^2a$ )-Prozesse abläuft, während die (Aminoethinyl)silylierung plausibel nur über die Zwitterionen **3** erklärt werden kann. Die vorher genannten Effekte müßten dann auf die Bildungstendenz von **3** bezogen werden.

## 2. Isolierung und Reaktivität von **9d**

Tab. 1 zeigt, daß zur Isolierung eines Vertreters von **9** nur die Keten-Umsetzungen von **1d** oder **1e** in Frage kommen. So gelingt auch bei der Umsetzung von **1d** mit **2** unter kontrollierten Bedingungen (langsameres Einleiten des Ketenstromes und vorzeitiger Abbruch) durch fraktionierende Kristallisation die Isolierung von **9d** in 43proz. Ausbeute; daneben entsteht das Allenderivat **5d** zu 25%.

Erneutes Einwirken von Keten **2** auf das in reiner Form vorher isolierte Vinylcyclobutenon-Derivat **9d** liefert erwartungsgemäß in praktisch quantitativer Ausbeute das 1:3-Addukt **11d**. Analoge Kettenverlängerungen zu **14** bzw. **15** beobachtet man bei den Umsetzungen von **9d** mit Diphenylketen und *tert*-Butylcycanketen.

Die Vinylethergruppierung von **9** zeigt damit bei Angriff von Elektrophilen eine überraschend große Reaktivität, die bereits bei der relativ leichten Hydrolyse dieser Verbindungen (s. Bildung von **10**) zum Ausdruck kommt. Dagegen sind die Allene **5** und die 1:3-Addukte **11**, die die gleiche *O*-silylierte Enoethergruppe tragen, weitaus hydrolysestabiler (sie überstehen zum größten Teil die Bedingungen der Säulenchromatographie), und sie reagieren *nicht* mehr mit Keten **2** weiter (zumindest nicht unter den zu ihrer Synthese angewandten Bedingungen).



Die große Reaktivität von **9** wird jedoch leicht verständlich, wenn man den Charakter von **9** als vinyloges Keten-*O,N*-Acetal in Rechnung stellt. Silylierte Keten-Acetale oder analoge Derivate besitzen im Vergleich zu einfachen *O*-Silyl-Enolethern eine erhöhte Reaktivität, da bei den Umsetzungen durch Silylwanderung oder Silylabspaltung die energiearme Carbonsäurefunktion freigesetzt werden kann<sup>6)</sup>.

Eine der Umsetzung **9** → **11** völlig analoge Reaktivität zeigen  $\alpha$ -Siloxyvinylamine: sie können durch Umsetzung von Silylaminen mit Keten dargestellt und bei vorsichtiger Arbeitsweise auch isoliert werden. Mit Überschuß Keten reagieren sie jedoch sofort weiter zu 3-Siloxy-3-butenamiden<sup>7)</sup>. In Anlehnung an diese Arbeit<sup>7)</sup> schlagen wir für unsere Umsetzung einen der En-Reaktion entsprechenden Mechanismus vor: Formel **13** kennzeichnet den Sechszentren-Übergangszustand der silylanalogen En-Reaktion.

Bei Einwirken von 4-Chlorphenylisocyanat auf **9d** kann das 3-(Cyclobutenyl)-3-oxopropananilid **16** erhalten werden. Auch hier könnte ein en-artiger Mechanismus den Reaktionsweg erklären, wobei im Anschluß die Silylgruppe hydrolytisch aus der Carbonamidgruppe herausgelöst wird. Andere vorgeschlagene Mechanismen für Umsetzungen von silylierten Enolethern mit Isocyanaten sehen [2 + 2]-Cycloadditionen oder normale Acylierungsreaktionen vor<sup>6,8,9)</sup>.

Behandlung von **9d** mit 3-Chlorperbenzoesäure liefert neben dem bereits bekannten Hydrolyseprodukt **10a** das (Siloxyacetyl)cyclobutenon **17**. Als Zwischenprodukte solcher Umsetzungen werden Epoxide diskutiert<sup>10,11)</sup>.

### 3. Spektroskopische Daten und Konstitutionssicherung der Reaktionsprodukte 5 – 17

Die Hauptstrukturelemente der isolierten Substanzen lassen sich relativ leicht an Hand charakteristischer IR-Absorptionen zuordnen: Einige zeigen Cumulenbanden im Bereich 1929–1961  $\text{cm}^{-1}$  und Absorptionen im typischen Carbonamidbereich 1625 bis 1680  $\text{cm}^{-1}$ ; ihnen ordnen wir daher die Allencarboxamid-Strukturen **5** und **6** zu. Den übrigen isolierten Verbindungen (**7–12**, **14–17**) kommt auf Grund hochfrequenter Carbonylabsorptionen (1724–1751  $\text{cm}^{-1}$ ) und sehr intensiver, breiter Banden im Bereich 1560–1617  $\text{cm}^{-1}$  (C/C-Doppelbindungs-Absorption) die Aminocyclobutenon-Struktureinheit zu. Mit Hilfe dieser IR-Sonde läßt sich auch bei den Umsetzungen von **9d** rasch erkennen, daß die Reaktionen an der Vinylether-Seitenkette und nicht am Verring ablaufen.

Tab. 2. IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten der Reaktionsprodukte **5–12** und **14–17**

	IR (KBr) <sup>a)</sup> [ $\text{cm}^{-1}$ ]		$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ -Werte]	
	C=O	C=C=C bzw. C=C	N-Alkyl <sup>b)</sup>	Andere Signale
<b>5d</b>	1637 s	1962 w 1936 w 1613 m	0.96 (t; 3H) 1.06 (t; 3H) 3.10 (q; 2H) 3.36 (q; 2H)	4.35 (m; 2H, =CH <sub>2</sub> ) <sup>c)</sup> 5.13 (s; 2H, =C=CH <sub>2</sub> )
<b>6a</b>	1625 vs	1940 s	1.12 (t; 6H) 3.42 (q; 4H)	0.19 (s; 9H, SiMe <sub>3</sub> ) 4.51 (s; 2H, =C=CH <sub>2</sub> )
<b>6b</b>	1635 vs	1937 s	3.32 (s; 3H)	0.14 (s; 9H, SiMe <sub>3</sub> ) 4.02 (s; 2H, =C=CH <sub>2</sub> )
<b>6c</b>	1680 s 1650 vs 1629 Sh	1929	–	0.18 (s; 9H, SiMe <sub>3</sub> ) 4.05 (s; 2H, =C=CH <sub>2</sub> )
<b>6e</b>	1638 s	1961 m 1938 m	3.19 (s; 3H)	4.16 (s; 2H, =C=CH <sub>2</sub> )
<b>6f</b>	1652 s	1958 m 1938 m	–	4.20 (s; 2H, =C=CH <sub>2</sub> )
<b>7e</b>	1724 s	1576 s 1560 vs	2.93 (s; 3H)	3.33 (s; 2H, Ring-CH <sub>2</sub> )
<b>8b</b>	1740 s 1725 Sh	1605 s 1590 } vs 1572 j 1562	3.47 (s; 3H)	3.17 (s; 2H, Ring-CH <sub>2</sub> ) <sup>d)</sup> 4.85 (s; 1H, Ring-CH) <sup>d)</sup>
<b>8c</b>	1748 s	1550 vs	–	3.20 (s; 2H, Ring-CH <sub>2</sub> ) 4.97 (s; 1H, Ring-CH)
<b>9d</b>	1731 m	1642 m 1617 vs 1582 m	0.90 (t; 3H) 1.15 (t; 3H) 3.24 (q; 2H) 3.56 (q; 2H)	3.05 (s; 2H, Ring-CH <sub>2</sub> ) 4.29 (d; 1H, Vinyl-H) <sup>e)</sup> 4.74 (d; 1H, Vinyl-H) <sup>e)</sup>
<b>10a<sup>f)</sup></b>	1752 s 1745 Sh 1643 vs	1606 vs	1.25 (t; 3H) 1.29 (t; 3H) 3.44 (q; 2H) 4.18 (q; 2H)	2.35 (s; 3H, COMe) 3.19 (s; 2H, Ring-CH <sub>2</sub> )
<b>10b<sup>f)</sup></b>	1741 m 1650 vs	1616 s 1590 s	4.09 (s; 3H)	2.40 (s; 3H, COMe) 2.94 (s; 2H, Ring-CH <sub>2</sub> )

Tab. 2 (Fortsetzung)

	IR(KBr) <sup>a)</sup> [cm <sup>-1</sup> ]		N-Alkyl <sup>b)</sup>	<sup>1</sup> H-NMR(CDCl <sub>3</sub> ) [δ-Werte]
	C=O	C=C=C bzw. C=C		Andere Signale
<b>11d</b>	1739 m	1601 vs	1.16 (t; 3H)	3.09 (s; 2H, Ring-CH <sub>2</sub> )
	1638 s		1.24 (t; 3H)	3.58 (s; 2H, Ketten-CH <sub>2</sub> )
			3.37 (q; 2H)	4.16 (2m; je 1H, =CH <sub>2</sub> ) <sup>g)</sup>
			4.08 (q; 2H)	4.21 (2m; je 1H, =CH <sub>2</sub> ) <sup>g)</sup>
<b>11e</b>	1749 s	1607 s	3.92 (s; 3H)	2.85 (s; 2H, Ring-CH <sub>2</sub> )
	1643 s	1580 s		3.63 (s; 2H, Ketten-CH <sub>2</sub> )
				4.20 (2m; je 1H, =CH <sub>2</sub> ) <sup>g)</sup>
<b>12a</b>	1742 s	1565 vs	1.28 (t; 3H)	2.01 (s; 3H, COMe[E]) <sup>h)</sup>
	1620 vs		1.30 (t; 3H)	2.24 (s; 3H, COMe[K])
			3.44 (q; 2H)	3.21 (s; 2H, Ring-CH <sub>2</sub> [E + K])
			4.14 (q; 2H)	3.88 (s; 2H, Ketten-CH <sub>2</sub> [K])
				6.24 (s; 1H, =CH-[E])
<b>14</b>	1741 m	1604 vs	1.19 (t; 3H)	2.83 (s; 2H, Ring-CH <sub>2</sub> )
	1650 s		1.22 (t; 3H)	3.70 (s; 2H, Ketten-CH <sub>2</sub> )
			3.26 (q; 2H)	
			3.97 (q; 2H)	
<b>15</b>	1746 m	1608 vs	1.20 (t; 3H)	2.87 (s; 2H, Ring-CH <sub>2</sub> )
	1652 s		1.27 (t; 3H)	3.95 (s; 2H, Ketten-CH <sub>2</sub> )
	(2201 m) <sup>i)</sup>		3.33 (q; 2H)	
			4.00 (q; 2H)	
<b>16</b>	1751 m	1610 s	1.29 (t; 3H)	3.27 (s; 2H, Ring-CH <sub>2</sub> )
	1680 s	1588 vs	1.32 (t; 3H)	3.76 (s; 2H, Ketten-CH <sub>2</sub> )
	1642 vs	1547 vs	3.46 (q; 2H)	9.65 (s; 1H, NH) <sup>k)</sup>
			4.16 (q; 2H)	
<b>17</b>	1743 m	1612 vs	1.19 (t; 3H)	3.10 (s; 2H, Ring-CH <sub>2</sub> )
	1665 s		1.24 (t; 3H)	4.85 (s; 2H, OCH <sub>2</sub> )
			3.39 (q; 2H)	
			4.14 (q; 2H)	

<sup>a)</sup> IR (Film) bei **6a**–**c**; Abkürzungen: s stark, vs sehr stark, m mittel, w schwach, Sh Schulter.

<sup>b)</sup> s(NMe); t(N–C–CH<sub>3</sub>); q(N–CH<sub>2</sub>); die Kopplungskonstante bei N-Ethyl-Protonen beträgt 7 Hz.

<sup>c)</sup> Breites Signal mit s-Struktur (sweep width 10 ppm); Aufspaltung erst bei starker Spreizung sichtbar. Im 200-MHz-Spektrum treten zwei schwach strukturierte Absorptionen bei δ = 4.39 und 4.44 auf.

<sup>d)</sup> Breite Singulets (Austauschvorgänge!).

<sup>e)</sup> Die Kopplungskonstante beträgt ≈ 1.4 Hz.

<sup>f)</sup> **10a** und **10b** sind bereits beschrieben, s. Lit. <sup>1)</sup>

<sup>g)</sup> AB-Teil des ABX<sub>2</sub>-Systems (*J*<sub>AB</sub> ≈ 1.5 Hz); eine Allylkopplung ist lediglich bei dem Tieffeldsignal (*cis* zur CH<sub>2</sub>-Gruppe) an einer Verbreiterung und schlechten Strukturierung erkenntlich.

<sup>h)</sup> Gemisch aus 50% Enol [E] und 50% Ketoform [K].

<sup>i)</sup> Absorption der Cyanogruppe.

<sup>k)</sup> IR-Absorptionen der NH-Gruppe: 3232, 3175 und 3112 cm<sup>-1</sup>.

Die weitere Konstitutionssicherung gelingt durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Kernresonanzspektroskopie: Die allenischen Methylenprotonen von **6** bzw. **5** und die Ringmethylenprotonen der Cyclobutenonderivate geben auf Grund ihres enantiotopen Charakters 2H-Singulets im Bereich δ = 4.05–4.51 (**6**) bzw. 5.13 (**5**) und δ = 2.83–3.33 (**7**–**17**). Wegen Rotationsbehinderung findet man für die Diethylaminogruppe (Ausnahme **6a**) sowohl im <sup>1</sup>H- als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum je vier Signale bzw. Signalgruppen (s.

Tab. 2 und Experimenteller Teil). Die beiden vinyllischen Protonen in **5**, **9** und **11** koppeln nur schwach untereinander ( $^2J \approx 1.4$  Hz) und zeigen nur im Fall von **9d** größere Unterschiede in den chemischen Verschiebungen. Eine Allylkopplung bei **11** ist praktisch nicht zu erkennen (s. Tab. 2, Fußnote<sup>8)</sup>).

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von **5d** zeigt in Übereinstimmung mit der Konstitution ein weit zu tiefem Feld verschobenes Signal ( $\delta = 206.36$ ), das wir dem mittleren Allenkohlenstoffatom zuordnen. Für die Signale bei  $\delta = 164.54$  und  $149.11$  sind das Carbonyl- bzw. das Vinylether- $\alpha$ -Kohlenstoffatom verantwortlich. Die beiden Absorptionen bei  $\delta = 81.52$  und  $96.01$  (Triplets im gekoppelten Spektrum) müssen wir den Methylengruppen im Allyl- und Vinylsystem zuschreiben. Die in den  $^{13}\text{C}$ -Spektren von **9d**, **11d** und **11e** gefundenen Triplets bei  $\delta = 95.66$ ,  $95.50$  bzw.  $95.78$  (gekoppelte Spektren) verraten damit eindeutig die Existenz der gleichen Vinylethergruppierungen. Die übrigen Signale lassen sich mit den angegebenen Strukturen in Einklang bringen (s. Experimenteller Teil).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung. Frau M. Alester danken wir für die Ausführung der Elementaranalysen, Herrn G. Haage für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn P. Ruf für die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und Frau M. Jung für die Anfertigung der IR-Spektren und für die Darstellung der Ausgangsinamine.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: IR-Spektrometer 394 der Fa. Perkin-Elmer und IR-20 A der Fa. Beckman. –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Gerät EM 390 der Fa. Varian. –  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Gerät WP 200 der Fa. Bruker (jeweils TMS als innerer Standard). – Massenspektren: Gerät Varian MAT 311. – Elementaranalysen: Elemental Analyzer 240 der Fa. Perkin-Elmer.

Säulenchromatographie: Kieselgel (0.063–0.2 mm) der Fa. Woelm. – Schmelzpunkte: Gerät FP 5 der Fa. Mettler (Aufheizgeschwindigkeit  $3^\circ/\text{min}$ ). – Die bei der Kugelrohrdestillation angegebenen Siedepunkte entsprechen den Temperaturen des Luftbades.

### Ausgangsverbindungen

Die (Silylethynyl)amine **1a–f** werden nach Literaturvorschriften hergestellt<sup>12,13</sup>. Keten (**2**) wird in einem Generator der Fa. Fischer, Meckenheim bei Bonn, durch Acetonpyrolyse bei  $700^\circ\text{C}$  hergestellt. Der entstehende Keten-Methan-Gasstrom wird bei Raumtemp. ohne Nachbehandlung direkt in die inaminhaltige Lösung geleitet. *tert*-Butylcyanketen wird in Benzol durch Thermolyse von 2,5-Diazido-3,6-di-*tert*-butylbenzochinon erzeugt<sup>14</sup>) und in Lösung weiter umgesetzt. Diphenylketen wird nach Literaturvorschrift erzeugt und durch Destillation gereinigt<sup>15</sup>).

1. Umsetzung der (Silylethynyl)amine **1** mit Überschuß Keten (**2**) (Allgemeine Vorschrift): In eine Lösung von 10 mmol **1** in wasserfreiem Ether bzw. wasserfreiem Acetonitril leitet man bei Raumtemp. einen Keten-Methan-Gasstrom ein (nähere Angaben in der Beschreibung der einzelnen Umsetzungen). Die Umsetzungen werden abgebrochen, wenn im IR-Spektrum die C/C-Dreifachbindungs-Absorption von **1** ( $\approx 2160\text{ cm}^{-1}$ ) verschwunden ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Rohöl an 120–150 g Kieselgel mit zunächst 300 ml Chloroform und anschließend mit 1200 ml Chloroform/Ether (9:1) chromatographiert.

a) Umsetzung von *N,N*-Diethyl(trimethylsilylethynyl)amin (**1a**): 1.69 g (10 mmol) in 20 ml Ether, 15 min. Bei der Chromatographie isoliert man nacheinander:



– *N,N*-Diethyl-2-(trimethylsilyl)-2,3-butadienamid (**6a**); 0.35 g (17%) farbloses Öl vom Sdp. 85 °C/0.04 Torr (Kugelrohrdestillation). – MS (70 eV):  $m/e = 211$  (10%,  $M^+$ ), 196 (37,  $M - Me$ ), 147 (64,  $Me_3SiOSiMe_2^?$ ), 100 (50,  $CONEt_2$ ), 73 (100,  $SiMe_3$ ), 72 (70).

$C_{11}H_{21}NOSi$  (211.4) Ber. C 62.50 H 10.01 N 6.62 Gef. C 62.4 H 10.51 N 6.4

– *1*-(2-Diethylamino-4-oxo-1-cyclobuten-1-yl)-1,3-butandion (**12a**); 50 mg (2%) farblose Kristalle vom Schmp. 73 – 74 °C (aus Ether/Petrolether). Eine positive Eisen(III)-chlorid-Reaktion zeigt ein Gleichgewicht mit der Enolform an. – MS (70 eV):  $m/e = 223$  (14%,  $M^+$ ), 166 (34,  $M - CH_3COCH_2$ ), 152 (25), 138 (13,  $M - CH_3COCH_2CO$ ), 124 (26), 110 (24), 85 (28,  $CH_3COCH_2CO$ ), 72 (48,  $NEt_2$ ), 58 (75), 43 (100,  $MeCO$ ).

$C_{12}H_{17}NO_3$  (223.2) Ber. C 64.55 H 7.67 N 6.27 Gef. C 63.9 H 7.62 N 6.1

b) *Umsetzung von N-Methyl-N-(trimethylsilylethinyl)anilin (1b)*: 2.03 g (10 mmol) in 20 ml Ether, 85 min. Bei der Chromatographie isoliert man nacheinander:

– *N-Methyl-2-(trimethylsilyl)-2,3-butadienanilid (6b)*; 0.55 g (23%) farbloses Öl vom Sdp. 115 °C/0.5 Torr (Kugelrohrdestillation). – MS (70 eV):  $m/e = 245$  (17%,  $M^+$ ), 244 (57,  $M - H$ ), 230 (15,  $M - Me$ ), 147 (83), 134 (18,  $CONMePh$ ), 111 (26,  $M - CONMePh$ ), 107 (81), 106 (53,  $NMePh$ ), 77 (43), 73 (100,  $SiMe_3$ ).

$C_{14}H_{19}NOSi$  (245.4) Ber. C 68.52 H 7.80 N 5.71 Gef. C 69.4 H 8.06 N 5.9

– *3-(N-Methylanilino)-2-cyclobuten-1-on (8b)*; 0.25 g (15%) farblose Kristalle vom Schmp. 90 – 91 °C (aus Ether). – MS (70 eV):  $m/e = 173$  (53%,  $M^+$ ), 172 (60,  $M - H$ ), 144 (51), 106 (20,  $NMePh$ ), 104 (21), 82 (100,  $M - Ph - CH_2$ ).

$C_{11}H_{11}NO$  (173.2) Ber. C 76.27 H 6.40 N 8.08 Gef. C 76.0 H 6.61 N 8.0

c) *Umsetzung von N,N-Diphenyl(trimethylsilylethinyl)amin (1c)*: 2.67 g (10 mmol) in 30 ml Acetonitril, 55 min. Bei der Chromatographie erhält man nacheinander:

– *N,N*-Diphenyl-2-(trimethylsilyl)-2,3-butadienamid (**6c**); 1.20 g (39%) farbloses Öl vom Sdp. 135 °C/0.06 Torr (Kugelrohrdestillation). – MS (70 eV):  $m/e = 307$  (3%,  $M^+$ ), 193 (15), 169 (100,  $HNP_2$ ), 168 (51,  $NPh_2$ ), 167 (34), 147 (26), 75 (42), 73 (13,  $SiMe_3$ ).

$C_{19}H_{21}NOSi$  (307.5) Ber. C 74.22 H 6.88 N 4.55 Gef. C 74.5 H 6.78 N 4.5

– *3-(Diphenylamino)-2-cyclobuten-1-on (8c)*; 0.4 g (17%) schwach rosafarbene Kristalle vom Schmp. 146 – 147 °C (aus Chloroform/Ether). – MS (70 eV):  $m/e = 235$  (19%,  $M^+$ ), 234 (38,  $M - H$ ), 206 (19), 168 (17,  $NPh_2$ ), 144 (78,  $M - Ph - CH_2$ ).

$C_{16}H_{13}NO$  (235.3) Ber. C 81.67 H 5.57 N 5.95 Gef. C 81.3 H 5.66 N 6.0

d) *Umsetzung von N,N-Diethyl(triphenylsilylethinyl)amin (1d)*: 3.55 g (10 mmol) in 25 ml Acetonitril, 30 min. Bei der Chromatographie isoliert man nacheinander:

– *N,N*-Diethyl-4-(triphenylsiloxy)-1,2,4-pentatrien-3-carboxamid (**5d**); 1.43 g (32%) farblose Kristalle vom Schmp. 96 – 97 °C (aus Chloroform/Ether). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 12.49$ , 13.86 (2q;  $NCH_2 - CH_3$ ), 39.19, 43.07 (2t;  $NCH_2$ ), 164.54 (s;  $C=O$ ), 81.52 (t; C-1), 206.36 (s; C-2), 104.74 (s; C-3), 149.11 (s; C-4), 96.01 (t; C-5). – MS (70 eV):  $m/e = 439$  (5%,  $M^+$ ), 362 (15,  $M - Ph$ ), 276 (22,  $Ph_3SiOH$ ), 259 (25,  $SiPh_3$ ), 199 (81,  $Ph_2SiOH$ ), 181 (26,  $SiPh_2 - H$ ), 122 (29), 115 (27), 100 (21,  $CONEt_2$ ), 77 (32), 72 (25), 58 (100).

$C_{28}H_{29}NO_2Si$  (439.6) Ber. C 76.50 H 6.65 N 3.19 Gef. C 76.3 H 6.63 N 3.3

– *3-(Diethylamino)-2-[3-(triphenylsiloxy)-3-butenoyl]-2-cyclobuten-1-on (11d)*; 2.32 g (48%) farblose Kristalle vom Schmp. 114 – 115 °C (aus Chloroform/Ether). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 14.09$ , 14.21 (2q;  $N - CH_2 - CH_3$ ), 47.06, 47.30, 47.81, 48.59 (4t;  $2NCH_2$ , C-4, C-2'), 180.05, 186.19 (2s; C-1, C-1'), 114.57 (s; C-2), 153.38 (s; C-3), 167.59 (s; C-3'), 95.50 (t; C-4'). – MS (70

eV):  $m/e = 481$  (10%,  $M^+$ ), 452 (22%,  $M - Et$ ), 404 (35,  $M - Ph$ ), 259 (100,  $SiPh_3$ ), 199 (44,  $Ph_2SiOH$ ), 166 (72,  $M - Ph_3Si - OC(CH_2)CH_2$ ), 98 (79).

$C_{30}H_{31}NO_3Si$  (481.7) Ber. C 74.80 H 6.48 N 2.90 Gef. C 74.4 H 6.42 N 2.8

Bei der Umsetzung ist es in Abweichung zur allgemeinen Vorschrift bequemer, nach Entfernen des Lösungsmittels zunächst in Ether aufzunehmen. Dabei kristallisiert **11d** zum größten Teil aus; durch Säulenchromatographie der Mutterlauge lassen sich anschließend **5d** und geringe Mengen **11d** isolieren.

e) *Umsetzung von N-Methyl-N-(triphenylsilylethynyl)anilin (1e)*: 3.9 g (10 mmol) in 40 ml Acetonitril, 40 min. Nach zweifacher Säulenchromatographie isoliert man nacheinander:

– *Triphenylsilanol*; 0.42 g (15%), identifiziert durch IR-Vergleich mit authentischer Probe.

– *N-Methyl-2-(triphenylsilyl)-2,3-butadienimid (6e)*; 0.30 g (7%) farblose Kristalle vom Schmp. 114–115 °C (aus Chloroform/Ether). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 37.58$  (q;  $N - CH_3$ ), 166.64 (s; C-1), 127.02 (s; C-2), 212.82 (s; C-3), 71.28 (t; C-4), 144.40 (s;  $N - C_{Phenyl}$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 431$  (3%,  $M^+$ ), 276 (35,  $Ph_3SiOH$ ), 259 (14,  $SiPh_3$ ), 199 (100,  $Ph_2SiOH$ ).

$C_{29}H_{25}NOSi$  (431.6) Ber. C 80.70 H 5.84 N 3.24 Gef. C 80.4 H 5.81 N 3.1

– *N-Methyl-2-(triphenylsilyl)acetanilid*; 0.22 g (7%) farblose Kristalle vom Schmp. 119–120 °C (aus Ether).  $\nu$  IR (KBr): 1641  $cm^{-1}$  (C=O). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.63$  (s; 2H,  $CH_2$ ), 3.07 (s; 3H, NMe). – MS (70 eV):  $m/e = 407$  (6%,  $M^+$ ), 330 (65,  $M - Ph$ ), 259 (100,  $SiPh_3$ ), 107 (100, HNMePh).

$C_{27}H_{25}NOSi$  (407.6) Ber. C 79.57 H 6.18 N 3.43 Gef. C 79.5 H 6.26 N 3.4

– *3-(N-Methylanilino)-2-[3-(triphenylsiloxy)-3-butenoyl]-2-cyclobuten-1-on (11e)*: 0.31 g (6%) farblose Kristalle vom Schmp. 103–104 °C (aus Cyclohexan). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 45.34$  (q;  $N - CH_3$ ), 48.86, 48.79 (2t; C-4, C-2'), 181.22, 187.02 (2s; C-1, C-1'), 153.03 (s; C-3), 116.18 (s; C-2), 168.42 (s; C-3'), 95.78 (t; C-4'). – MS (70 eV):  $m/e = 256$  (14,  $M - SiPh_3$ ), 199 (12), 174 (100), 172 [15,  $M - (2-Seitenkette)$ ], 144 (15), 107 (52, HNMePh), 106 (59, NMePh).

$C_{33}H_{29}NO_3Si$  (515.7) Ber. C 76.86 H 5.66 N 2.71 Gef. C 76.6 H 5.65 N 2.7

– *3-(N-Methylanilino)-2-(triphenylsilyl)-2-cyclobuten-1-on (7e)*; 0.23 g (6%) farblose Kristalle vom Schmp. 186–187 °C (aus Chloroform/Ether). – MS (70 eV):  $m/e = 431$  (36%,  $M^+$ ), 430 (72,  $M - H$ ), 354 (30,  $M - Ph$ ), 340 (69,  $M - Ph - CH_2$ ), 259 (100,  $SiPh_3$ ).

$C_{29}H_{25}NOSi$  (431.6) Ber. C 80.70 H 5.84 N 3.24 Gef. C 80.4 H 5.73 N 3.1

– *2-Acetyl-3-(N-methylanilino)-2-cyclobuten-1-on (10b)*; 0.55 g (26%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 95–96 °C; identifiziert durch Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe<sup>1)</sup>.

f) *Umsetzung von N,N-Diphenyl(triphenylsilylethynyl)amin (1f)*: 4.52 g (10 mmol) in 60 ml Acetonitril, 60 min. Nach Säulenchromatographie isoliert man:

– *N,N-Diphenyl-2-(triphenylsilyl)-2,3-butadienamid (6f)*; 2.0 g (41%) farblose Kristalle vom Schmp. 144–145 °C (aus Chloroform/Ether). – MS (70 eV):  $m/e = 493$  (12%,  $M^+$ ), 325 (18,  $M - NPh_2$ ), 254 (80%), 169 (100, HNPh<sub>2</sub>).

$C_{34}H_{27}NOSi$  (493.7) Ber. C 82.72 H 5.51 N 2.83 Gef. C 82.2 H 5.55 N 2.7

## 2. Isolierung und Reaktivität von **9d**

In eine Lösung von 7.1 g (20 mmol) *N,N*-Diethyl(triphenylsilylethynyl)amin (**1d**) in 35 ml Acetonitril leitet man einige Minuten einen nicht allzu starken Keten-Methan-Gasstrom. Man kontrolliert IR-spektroskopisch, daß **1d** nicht vollständig umgesetzt wird. Nach rechtzeitigem Abbruch der Reaktion entfernt man sofort das Lösungsmittel i. Vak. und nimmt in 50 ml Ether auf. Nach Anreiben erhält man 3.53 g (43%) *3-Diethylamino-2-[1-(triphenylsiloxy)vinyl]-2-cyclo-*

*buten-1-on* (**9d**); aus Ether farblose Kristalle vom Schmp. 132–133 °C. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.43, 14.61 (2q; N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 44.92, 46.13 (2t; NCH<sub>2</sub>), 46.76 (t; C-4), 95.66 (t; C-2'), 110.47 (s; C-2), 146.00 (s; C-3), 161.96 (s; C-1'), 178.91 (s; C-1). – MS (19 eV):  $m/e$  = 439 (16%, M<sup>+</sup>), 424 (12, M - Me), 410 (19, M - Et). 276 (100, Ph<sub>3</sub>SiOH), 199 (43, Ph<sub>2</sub>SiOH), 198 (90), 181 (55), 166 (56), 153 (57), 138 (38, M - Ph<sub>3</sub>SiO-Vinyl), 122 (72, PhSiOH), 110 (63).

$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{Si}$  (439.6) Ber. C 76.50 H 6.65 N 3.19 Gef. C 76.4 H 6.60 N 3.2

Aus der Mutterlauge kristallisieren langsam 2.07 g (25%) **5d** aus; identifiziert durch Spektrenvergleich.

*Umsetzung von 9d mit Keten* (2): In eine Lösung von 0.44 g (1 mmol) **9d** in 10 ml wasserfreiem Acetonitril wird etwa 20 min bei Raumtemp. Keten eingeleitet. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak., nimmt in wenig Ether auf und isoliert 0.46 g (96%) **11d**, identifiziert durch Spektrenvergleich.

*3-Diethylamino-2-[4,4-diphenyl-3-(triphenylsiloxy)-3-butenoyl]-2-cyclobuten-1-on* (**14**): Eine Lösung von 0.44 g (1 mmol) **9d** in 10 ml Acetonitril wird bei Raumtemp. mit 0.2 g (1 mmol) Diphenylketen versetzt. Nach 30 min entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an 70 g Kieselgel mit 1000 ml Chloroform/Ether (9:1). Man erhält 0.53 g (84%) **14**; farblose Kristalle vom Schmp. 168–169 °C (aus Ether). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 185.57, 179.54 (2s; C-1, C-1'), 166.81 (s; C-3'). – MS (70 eV):  $m/e$  = 633 (3%, M<sup>+</sup>), 276 (7, Ph<sub>3</sub>SiOH), 259 (8%, Ph<sub>3</sub>Si), 199 (22, Ph<sub>2</sub>SiOH), 166 [30, M - Ph<sub>2</sub>CC(OSiPh<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>], 57 (53), 56 (51), 43 (100, MeCO).

$\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{NO}_3\text{Si}$  (633.9) Ber. C 79.58 H 6.20 N 2.21 Gef. C 79.3 H 6.36 N 2.2

*6-[2-(Diethylamino)-4-oxo-1-cyclobutenyl]-2,2-dimethyl-6-oxo-4-(triphenylsiloxy)-3-hexen-3-carbonitril* (**15**) (*Z* oder *E*): Eine Lösung von 0.45 g (1.5 mmol) 2,5-Diazido-3,6-di-*tert*-butylbenzochinon in 10 ml wasserfreiem Benzol wird 20 min unter Rückfluß erhitzt. Man kühlt auf Raumtemp. ab und tropft die entstandene gelb-orangefarbene *tert*-Butylcyanketen-Lösung zu einer Lösung von 0.44 g (1 mmol) **9d** in 10 ml Benzol. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und nimmt in wenig Ether auf. Nach Anreiben erhält man 0.51 g (91%) **15**; farblose Kristalle vom Schmp. 170–171 °C (aus Ether). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.10, 14.21 (2t; NCCH<sub>3</sub>), 29.95 (q; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.65 (s; CMe<sub>2</sub>), 120.56 (s; CN), 160.66, 166.81 (2s; C-3, C-3'), 179.64, 181.69 (2s; C-1, C-1'). – MS (70 eV):  $m/e$  = 562 (10%, M<sup>+</sup>), 505 (16, M - *t*Bu), 485 (10, M - Ph), 303 (13, M - SiPh<sub>3</sub>), 259 (60, SiPh<sub>3</sub>), 247 (15, M - SiPh<sub>3</sub> - *t*Bu), 199 (44, Ph<sub>2</sub>SiOH), 181 (32), 166 [100, M - *t*BuC(CN)C(OSiPh<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>].

$\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$  (562.8) Ber. C 74.70 H 6.81 N 4.98 Gef. C 74.0 H 6.81 N 4.9

*4'-Chlor-3-[2-(diethylamino)-4-oxo-1-cyclobutenyl]-3-oxopropananilid* (**16**): Eine Mischung von 0.44 g (1.0 mmol) **9d** und 0.16 g (1.0 mmol) 4-Chlorphenylisocyanat in 20 ml Acetonitril wird 6 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand an 65 g Kieselgel mit 1500 ml Chloroform/Ether (9:1) chromatographiert. Man isoliert nacheinander: 0.16 g (58%) Triphenylsilanol, 0.11 g (60%) 2-Acetyl-3-(diethylamino)-2-cyclobuten-1-on (**10a**)<sup>1)</sup> und 0.10 g (30%) **16**; farblose Kristalle vom Schmp. 141–142 °C (aus Petrolether). – MS (70 eV):  $m/e$  = 336 [3%, M<sup>+</sup> ( $^{37}\text{Cl}$ )], 334 [6%, M<sup>+</sup> ( $^{35}\text{Cl}$ )], 276 (25), 199 (62), 166 (49, M - ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHCOCH<sub>2</sub>), 149 (33), 127 (67, ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>), 110 (37), 57 (79), 56 (93), 43 (98), 42 (73), 41 (100).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{ClO}_3$  (334.8) Ber. C 60.99 H 5.72 N 8.37 Gef. C 60.6 H 5.79 N 8.3

*3-(Diethylamino)-2-(triphenylsiloxyacetyl)-2-cyclobuten-1-on* (**17**): Die Lösung von 0.21 g (1.2 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure in 5 ml Dichlormethan wird im Eisbad langsam zu 0.44 g (1.0 mmol) **9d** in 5 ml Dichlormethan getropft. Nach etwa 17 h Rühren bei Raumtemp. entfernt man

das Lösungsmittel i. Vak. und nimmt den Rückstand in 50 ml Ether auf. Nach zweimaligem Ausschütteln mit je 20 ml 5proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung wird mit 20 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Calciumchlorid und Einengen der organischen Phase erhält man 0.15 g (33%) **17**; farblose Kristalle vom Schmp. 154 – 155°C (aus Ether). – MS (70 eV):  $m/e = 455$  (7%, M<sup>+</sup>), 426 (9, M – Et), 378 (81, M – Ph), 276 (40, Ph<sub>3</sub>SiOH), 259 (42, SiPh<sub>3</sub>), 199 (100, Ph<sub>2</sub>SiOH), 166 (72, M – Ph<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>), 122 (32, PhSiOH), 98 (49).

C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>Si (455.6) Ber. C 73.81 H 6.42 N 3.07 Gef. C 73.7 H 6.57 N 3.2

Durch säulenchromatographische Aufarbeitung der Mutterlauge (0.26 g) an 65 g Kieselgel mit 1000 ml Chloroform/Ether (9: 1) erhält man noch 0.08 g (44%) **10a**<sup>1)</sup>, das Hydrolyseprodukt von **9d**.

- 
- <sup>1)</sup> VII. Mitteil.: G. Himbert, L. Henn und R. Hoge, J. Organomet. Chem. **184**, 317 (1980).  
<sup>2)</sup> G. Himbert, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1828.  
<sup>3)</sup> G. Himbert, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 829, und dort zitierte Literatur.  
<sup>4)</sup> J. Ficini, Tetrahedron **32**, 1448 (1976).  
<sup>5)</sup> Zur Definition s.: G. Himbert, J. Chem. Res. (S) **1978**, 104; (M) **1978**, 1445.  
<sup>6)</sup> Übersicht: J. K. Rasmussen, Synthesis **1977**, 91.  
<sup>7)</sup> I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, A. S. Kostyuk, N. I. Savelyeva und V. K. Krygina, J. Organomet. Chem. **17**, 241 (1969).  
<sup>8)</sup> I. Ojima, S. Inaba und Y. Nagai, Chem. Lett. **1974**, 1069.  
<sup>9)</sup> I. Ojima, S. Inaba und Y. Nagai, Tetrahedron Lett. **1973**, 4271.  
<sup>10)</sup> A. G. Brook und D. M. Macrae, J. Organomet. Chem. **77**, C 19 (1974).  
<sup>11)</sup> G. M. Rubottom, M. A. Vasquez und D. R. Pelegrina, Tetrahedron Lett. **1974**, 4319.  
<sup>12)</sup> G. Himbert, D. Frank und M. Regitz, Chem. Ber. **109**, 370 (1976).  
<sup>13)</sup> J. Ficini und A. Duréault, C. R. Acad. Sci., Ser. C **273**, 289 (1971).  
<sup>14)</sup> W. Weyler, W. G. Duncan, M. B. Liewen und H. W. Moore, Org. Synth. **55**, 32 (1976).  
<sup>15)</sup> L. J. Smith und H. H. Hoehn, Org. Synth., Coll. Vol. III, 356 (1967).

[237/80]