

Silylierung von Enaminonen

Theo Proll und Wolfgang Walter *

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 22. Juli 1982

Bei der Silylierung verschiedener Enaminone zeigte sich, daß *N*-unsubstituierte Enaminone analog zu den Amidinen am Stickstoff derivatisiert werden, während *N*-monosubstituierte Enaminone in jedem Fall am Sauerstoff silyliert werden. Der Beweis der *O*-Silylierung wird mit spektroskopischen Daten erbracht.

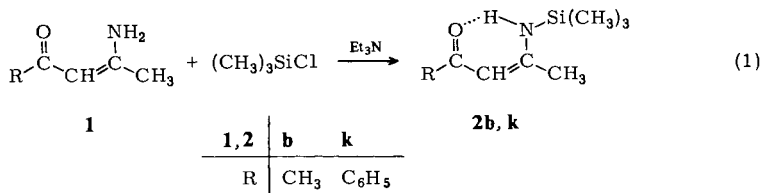
Silylation of Enaminones

Enaminones without a substituent at the nitrogen atom give *N*-substituted products on silylation, in analogy to the corresponding amidines, *N*-monosubstituted enaminones, however, are exclusively silylated at the oxygen atom. This is confirmed by spectroscopic data.

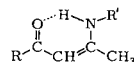
Während die Trimethylsilylierung (im folgenden als Silylierung bezeichnet) der Amide schon länger bekannt ist¹⁻³⁾, gibt es nach unserer Kenntnis noch keine Beobachtungen über die Silylierung der vinylog Amide oder Enaminone⁴⁾

Ergebnisse und Diskussion

Primäre Enaminone konnten problemlos mit Chlortrimethylsilan/Triethylamin silyliert werden [Gl. (1)].



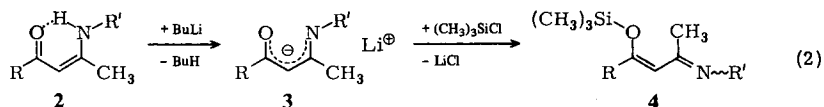
Tab. 1. Charakteristische Daten verschiedener Enaminone 2



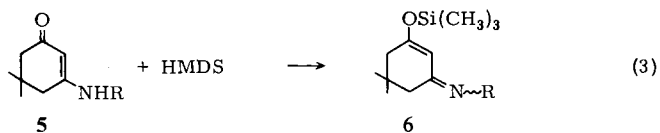
2		a	b	c	i	k
R		CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
R'		CH ₃	Si(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	Si(CH ₃) ₃
IR	$\nu(\text{>C=O})$ [cm ⁻¹]	1560 ss	1560 ss	1560 ss	1560 ss	1560 ss
¹ H-NMR	$\delta(\text{>C-H})$ [ppm]	4.90	5.03	5.10	5.91	5.75

Es wurden nur zwei Vertreter dieser Klasse (**2b** und **k**) dargestellt, da die spektroskopischen Daten so gut mit denen der *N*-Alkyl-enaminone (**2a,c,i**) übereinstimmen⁵⁾, daß auf eine Charakterisierung durch weitere Verbindungen verzichtet werden konnte (vgl. Tab. 2 und 7).

Die sekundären offenkettigen Enaminone **2c–h** ($R' \neq H$) konnten nach vorangegangener Metallierung mit *n*-Butyllithium mit Chlortrimethylsilan derivatisiert werden [Gl. (2)], während die cyclischen Dimedonderivate **5b–g** auch in überschüssigem Hexamethyldisilazan (HMDS) reagierten, ohne daß eine vorherige Metallierung erforderlich war [Gl. (3)]. Die entstandenen vinylogenen Imidate **4** bzw. **6** wurden durch Destillation bei vermindertem Druck gereinigt.



2, 3, 4	c	d	e	f	g	h
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	<i>t</i> Bu
R'	C ₆ H ₅	3-CH ₃ C ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄



5, 6	b	c	d	e	f	g
R	CH ₃	C ₆ H ₅	3-CH ₃ C ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-C ₂ H ₅ O ₂ CC ₆ H ₄

Der Nachweis, daß **4** und **6** *O*-Trimethylsilylderivate sind und nicht die ebenfalls denkbaren *N*- oder auch *C*-trimethylsilylierten Verbindungen, konnte mit Hilfe der ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie geführt werden.

Tab. 2. ¹³C-Chemische Verschiebungen von **2b** und **2k**

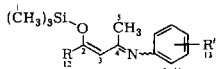
	R	2b Methyl	2k Phenyl
	C-1	0.3	0.3
	C-2	196.2	188.8
	C-3	99.0	95.5
	C-4	164.9	167.1
	C-5	22.1	22.8
	R(6)	29.0	139.9/130.3/127.7/126.6

Der Carbonylkohlenstoff der *N*-Alkyl- und *N*-(Trimethylsilyl)enaminone führt im ¹³C-NMR-Spektrum zu einem Signal bei $\delta \approx 190$. Die erste Absorption der *O*-(Trimethylsilyl)enimidate erscheint jedoch bei wesentlich höherem Feld ($\delta < 170$), was mit der Enimidatstruktur gut in Einklang zu bringen ist (vgl. Tab. 4)⁶⁾. Zur Charakterisierung

Tab. 3. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen der Verbindungen **2b** und **2k** sowie **4c–h**

	2b	2k	4c	4d	4e	4f	4g	4h
Si(CH ₃) ₃	0.27	0.28	0.22 0.23	0.22 0.37	0.13 0.28	0.15 0.25	0.08 0.25	0.25
CH ₃	1.92	1.98	1.73 1.78 1.92 1.95	1.72 1.77 1.90 1.93	1.82 1.83 1.97 ^{a)} 2.32 ^{a)}	1.73 1.77 1.92 1.95	2.06 2.48	1.85
CH	5.03	5.75	4.88 5.33	4.92 5.33	4.87 5.33	4.95 5.33	5.47 5.90	5.32
Ar–H	–	7.33– 7.82 (m)	6.5– 7.3	6.42– 6.83	6.48/6.63 7.13/7.28	6.57 6.65/6.8	6.55– 7.32	6.52/6.65 7.05/7.17
–N–H	10.90	10.87	–	–	–	–	–	–
Sonstige	–	–	–	2.32 (Ar–CH ₃)	–	3.70 (OCH ₃)	–	1.25 (<i>t</i> -Bu) 2.38 (Ar–CH ₃)

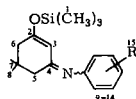
a) Koaleszenz.

Tab. 4. ¹³C-Chemische Verschiebungen der vinylogenen *O*-(Trimethylsilyl)imidate **4c–h**, δ-Werte relativ zu TMS

R R'	CH ₃ H	CH ₃ 3-CH ₃	CH ₃ 4-Cl	CH ₃ 4-OCH ₃	C ₆ H ₅ H	<i>t</i> -Bu 4-CH ₃
C-1	0.6	0.7	0.85	0.7	0.8	1.5
C-2	165.6/ 164.0	165.7/ 164.0	165.4	166.2/ 164.6	162.1	166.3
C-4	157.5/ 156.0	157.5/ 156.0	158.4	157.2/ 155.8	159.2	164.6
C-3	103.8/ 112.3	104.0/ 112.5	103.8/ 112.2	104.1/ 112.6	105.0/ 111.6	105.9
C-5	20.8/ 19.4	24.0/ 19.6	23.2/ 19.7	20.9/ 19.6	23.2/ 19.7	20.8
C-6–11	151.5/ 151.2 128.9/ 128.3 124.3 120.0/ 119.6	151.5/ 151.2 138.5– 116.7 (10 Werte)	150.2 121.6 120.6	144.7/ 144.3 121.4 121.0 120.3	129.1 119.7	– 129.2 120.6 119.6
R(12)	27.2/ 23.8	29.0/ 27.3	29.0/ 27.3	27.3/ 24.0	s. o.	27.8 (CR ₄) 28.5 (CH ₃)
R'(13)	–	21.2	–	55.1	–	25.5

Tab. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der silylierten Dimedonenamine **6b** – **g**. δ -Werte relativ zu TMS

6 R	b CH_3	c C_6H_5	d $3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	e $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$	f $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	g $4\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4$
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0.25	0.07 0.34	0.10 0.29	0.10 0.32	0.15 0.25	0.33
CH_3	1.00 1.02	0.98 1.10	0.98 1.10	0.98 1.10	1.02	1.00 1.13
CH_2	2.05 2.08	2.00 2.12	2.08 2.15	2.00 2.13	2.15 2.28	2.07 2.20
C–H	5.40 5.67	5.22 5.57	5.35 5.67	5.23 5.57	5.52 ^{a)}	5.27 5.70
Ar–H	–	6.58– 7.40 (m)	6.60– 6.98 (m)	6.57/6.7 7.18/7.33	6.73 6.75	6.80/6.93 8.00/8.13
Sonstige	3.02/3.08 (N– CH_3)	–	2.32 (Ar– CH_3)		3.75 (O CH_3)	1.30/1.42/1.53 (CH_3) 4.23/4.35/4.47/ 4.60 (O– CH_2 –)

a) bei 233 K $\delta = 5.40$ und 5.64 Tab. 6. ^{13}C -Chemische Verschiebung von silylierten Dimedonenaminonen, δ -Werte relativ zu TMS

6 R	c H	d 4- CH_3	e 4-Cl	f 4-O CH_3	g 4-CO $_2$ Et	b N– CH_3 ^{a)}
C-1	–0.35	0.1	0.02	–0.1	0.1	0.1
C-2	167.2/ 166.2	167.5 166.5	168.2/ 167.2	166.4	166.5	168.7/ 166.7
C-4	165.3/ 163.7	165.5	166.3/ 164.6	165.2		164.2/ 161.0
C-3	100.8/ 108.5	101.4/ 108.9	100.7/ 108.5	105.2/ 105.9	100.8/ 108.1	98.7/ 109.4
C-5	44.6/47.2	45.0/47.6	44.8/47.4		44.9/47.4	44.3/48.3
C-6	31.5/31.7	31.9/32.1	31.8	31.7	32.0	31.4
C-7	40.5	41.0	40.8	45.5	41.3	31.1/38.4
C-8	27.7	28.1	27.9	27.9	28.1	28.0/28.5
C-9–14	151.2/ 122.2 (7 Linien)	151.5/ 117.1 (8 Linien)	149.8/ 121.8 (5 Linien)	155.5/ 122.0 (4 Linien)	156.0/ 120.4	–
R (15)	–	21.4	–	55.1	166.9 60.5 14.3	45.3/37.3

a) *N*-Methylimidat.

der *O*-(Trimethylsilyl)enimidate können auch die ^{29}Si -NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen herangezogen werden. Aus Tab. 7 ist zu entnehmen, daß der Signalunterschied zwischen den *N*-(Trimethylsilyl)enaminonen und den *O*-(Trimethylsilyl)enimidaten wie bei den entsprechenden Amidderivaten ≈ 15 ppm beträgt, was die unterschiedliche Konstitution der Silylverbindungstypen bestätigt⁷⁻⁹⁾.

Tab. 7. ^{29}Si -Chemische Verschiebung silylierter Acetamide und Enaminone, δ -Werte, relativ zu TMS

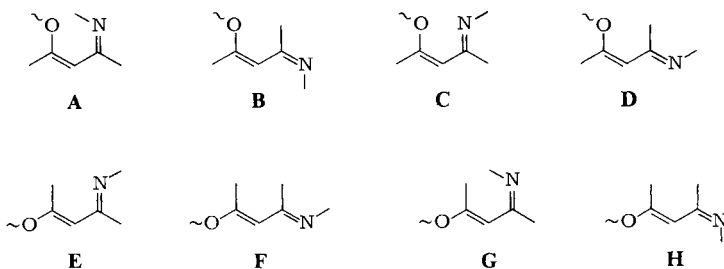
	<i>N</i> -TMS-Acetamid 5.65 ^{a)}	2b 5.3	2k 5.8
R	<i>N</i> -(R)Aryl- <i>O</i> -TMS-acetamid	4f, c, e	6f, c, e
4-OCH ₃	19.19 ^{a)}	18.2	20.2
H	19.6 ^{a)}	18.6	20.2/20.4
4-Cl	20.29 ^{a)}	18.9	20.4/20.7

^{a)} Werte nach Lit.¹⁰⁾.

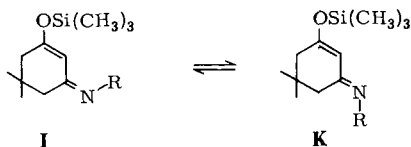
Wesentlich schwieriger als das Problem des Ortes der Silylierung ist das der Konfiguration bzw. Konformation der *O*-(Trimethylsilyl)enimidate zu lösen. Bedingt durch das ausgedehnte π -System sind, ähnlich wie bei den Enaminonen^{11,12)}, acht verschiedene Strukturen denkbar: Zunächst wurden die möglichen Strukturen daraufhin untersucht, ob sie unter Berücksichtigung der Planarität des π -Systems sterisch überhaupt sinnvoll sind. Unter Verwendung verschiedener Molekülmodellbausätze konnten die Strukturen **A** und **G** sofort ausgeschlossen werden.

Weiterhin ist festzustellen, daß in **A** und **C** das Sauerstoff- und das Stickstoffatom so nahe benachbart sind, daß analog zur 1,3-Verschiebung bei den Amidinen eine 1,5-(Trimethylsilyl)-Wanderung zu erwarten wäre^{13,14)}. Da dies nicht beobachtet wird, ist auch die Form **C** als unwahrscheinlich anzusehen.

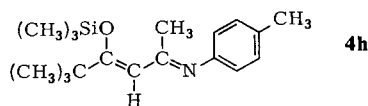
Schema 1: Schematische Darstellung der möglichen Strukturisomeren vinyloger (Trimethylsilyl)imidate



Durch die Wahl von Dimedon als Ausgangssubstanz zur Darstellung der Enaminone wurde die Zahl der daraus darstellbaren *O*-(Trimethylsilyl)-Derivate auf zwei reduziert (**I, K**).



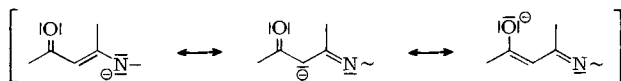
Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der dargestellten Verbindungen zeigen, daß beide Isomeren bei Raumtemperatur im Gleichgewicht vorliegen. Mit Hilfe von D-NMR-Messungen kann gezeigt werden, daß bei erhöhter Temperatur die beiden Teilspektren zusammenfallen¹⁴⁻¹⁶. Charakteristisch sind jeweils die Signale der Trimethylsilylgruppe und des Protons am sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff. Diese Signallagen geben also einen Hinweis darauf, ob bei offenkettigen *O*-(Trimethylsilyl)enimidaten entsprechende Konfigurationen **F** und **H** vorliegen.



Die Verbindung **4h** liegt nach Ausweis des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in nur einer einzigen Konfiguration vor. D-NMR-Untersuchungen ergaben zwischen -70 und 100°C keine signifikanten Veränderungen des Spektrums. Es darf angenommen werden, daß sterische Gründe für die Konfiguration bestimmend sind. Mit Hilfe der Molekülmodellbausätze wurde **D** als sterisch günstigste Konfiguration ermittelt.

Dennoch reichen diese Modellsubstanzen nicht aus, um die auftretenden Konformationen bzw. Konfigurationen der anderen offenkettigen *O*-(Trimethylsilyl)enimide mit Sicherheit zu bestimmen. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung von **4c-g** ergab, daß bei Raumtemperatur zwei Isomere vorliegen; Tieftemperaturmessungen (0 bis -70°C) führten zu einer weiteren Aufspaltung der Signale des einen Isomeren, jedoch nicht auch des zweiten. Bei Erhöhung der Temperatur blieben die Signale beider Isomeren nahezu lagekonstant. Dieser Befund läßt den Schluß zu, daß bei Raumtemperatur eine Isomerie an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung beobachtet wird. Die Möglichkeit zur gegenseitigen Umwandlung ist im deprotonierten Enaminon-Anion gegeben (Schema 2).

Schema 2: Schematische Darstellung der wichtigsten Grenzformeln deprotonierter Enaminone



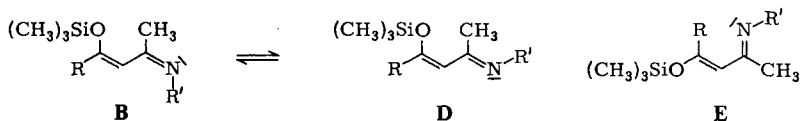
Ein Vergleich der chemischen Verschiebung der Protonen am sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom mit dem von **4h** ergibt eine gute Übereinstimmung der bei tiefen Temperaturen aufspaltenden Signale, d.h. hier ist eine Zuordnung zu **B** und **D** möglich.

Zur strukturellen Charakterisierung des zweiten Isomeren verbleiben die Möglichkeiten **E**, **F** und **H**. Da keine dynamischen Effekte zu beobachten sind, liegt die Vermutung nahe, daß die Verbindungen **4c-g** in der Form **E** vorliegen, die keine Isomerie am

Stickstoff zuläßt. Durch Vergleich der chemischen Verschiebung der schon erwähnten Methinprotonen mit denen der Dimedonderivate im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, die ja in den Konfigurationen analog **F** und **H** vorliegen, wird diese Annahme bestätigt. Der Unterschied beträgt 0.3 bzw. 0.7 ppm, d. h. die offenkettigen *O*-(Trimethylsilyl)enimide liegen in keiner den Dimedonderivaten entsprechenden Form vor.

Es existieren also offenkettige *O*-(Trimethylsilyl)enimide, denen wir die drei Konfigurationen **B**, **D** und **E** (Schema 3) zuordnen.

Schema 3. Auftretende geometrische Isomere der vinylogen (Trimethylsilyl)imide **4c–g**



Experimenteller Teil

IR-Spektren: Spektrometer 297 der Fa. Perkin-Elmer. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Geräte T 60 und EM 360 der Fa. Varian, D-NMR-Messungen am Gerät NV 14 mit Temperaturregler V 6040 der Fa. Varian (Tetramethylsilan als innerer Standard). Die Temperatur wurde mit Hilfe der chemischen Verschiebungen im Methanol- bzw. Ethylenglycolspektrum bestimmt. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Gerät WP 60 der Fa. Bruker. – $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren: Gerät WH 90 der Fa. Bruker mit Multikernereinheit und Bruker-Frequenzsynthesizer (bei 72.14 MHz). Die Spektren wurden unter Zusatz von 0.1 mol-% Chromacetylacetonat in CDCl_3 mit 5 s Pulsabstand und 20 μs Pulsdauer gemessen (δ -Werte relativ zu Tetramethylsilan, $\delta = 0$ ppm). – Analytische Gaschromatogramme: Gerät Fractovap 2400 T der Fa. Carlo Erba. – Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem und getrocknetem Stickstoff in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

4-[(Trimethylsilyl)amino]-3-penten-2-on (2b): 2.0 g (20 mmol) 4-Amino-3-penten-2-on (**1b**) in 30 ml Benzol werden mit 5 ml Triethylamin versetzt. Unter Kühlung mit Eiswasser und Rühren tropft man anschließend 3 ml (25 mmol) Chlortrimethylsilan in 10 ml Benzol zu. Es wird weiter über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Absaugen des Hydrochlorids werden das Lösungsmittel sowie überschüssiges Triethylamin und Chlortrimethylsilan in eine Kühlfalle abgezogen. Das anfallende Rohprodukt ist bereits analysenrein. Ausb. 3.0 g (87%). Sdp. 46°C/0.07 mbar.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NOSi}$ (171.3) Ber. C 56.09 H 10.00 N 8.18 Gef. C 56.42 H 9.79 N 8.24

1-Phenyl-3-[(trimethylsilyl)amino]-2-buten-1-on (2k): Darstellung analog **2b** aus 3.2 g (20 mmol) 3-Amino-1-phenyl-2-buten-1-on (**1k**). Ausb. 4.24 g (92%). Sdp. 108°C/0.15 mbar.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NOSi}$ (233.4) Ber. C 66.90 H 8.21 N 6.00 Gef. C 65.52 H 8.18 N 5.81

Darstellung von **4c–h**

Die Metallierungsmethode wurde im Fall von **2d** bezüglich der Temperatur variiert (–20, 25, 57–67°C). NMR-Spektren der drei Rohprodukte zeigen, daß der Anteil an Nebenprodukten bei tieferen Temperaturen höher ist. Daher wurden die Verbindungen **2c–h** ausschließlich bei 57–67°C metalliert. Die Methode sei am Beispiel von **4d** beschrieben:

N-(m-Tolyl)-4-(trimethylsilyloxy)-3-penten-2-imin (4d): In einem 100-ml-Kolben werden zu einem Gemisch aus 30 ml Benzol und 20 ml *n*-Hexan 2.0 g (10.5 mmol) **2d** gegeben und durch Rühren vollständig aufgelöst. 6 ml (9.7 mmol) einer 15proz. Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan werden unter Rühren so zugetropft, daß sich die Innentemperatur zwischen 57 und 67°C einregu-

liert. Nach vollständiger Zugabe ist das Lithiumsalz **3d** voluminös ausgefallen. Nach dem Zutropfen von 1.5 ml (12.5 mmol) Chlortrimethylsilan wird über Nacht weitergerührt und anschließend weitere 24 h stehengelassen. Das ausgefallene LiCl wird unter Stickstoff über eine Fritte D 3 abfiltriert und das Lösungsmittel bei Raumtemp. i. Vak. in eine Kühlfalle abgezogen. Das Rohprodukt wird destillativ gereinigt. Sdp. 139°C/2.5 mbar. Ausb. 1.76 g (64%). Die Verbindung ließ sich durch Destillation nicht in analysenreiner Form erhalten; eine umfassende spektroskopische Untersuchung sichert sie jedoch in ausreichendem Maße ab.

N-Phenyl-4-(trimethylsiloxy)-3-penten-2-imin (**4c**): Eingesetzt: 3.5 g (20 mmol) **2c**, 12 ml (19.5 mmol) *n*-Butyllithium, 3 ml (25 mmol) Chlortrimethylsilan. Lösungsmittel *n*-Hexan. Sdp. 31°C/0.4 mbar. Ausb. 1.25 g (26%).

$C_{14}H_{21}NOSi$ (247.4) Ber. C 67.69 H 8.56 N 5.66 Gef. C 66.79 H 8.63 N 5.82

N-(4-Chlorphenyl)-4-(trimethylsiloxy)-3-penten-2-imin (**4e**): Eingesetzt: 3.1 g (15 mmol) **2e**, 8.8 ml (14.5 mmol) *n*-Butyllithium, 2.4 ml (20 mmol) Chlortrimethylsilan. Lösungsmittel Benzol/*n*-Hexan (1 : 1). Sdp. 112°C/0.05 mbar, Ausb. 3.0 g (71%).

$C_{14}H_{20}ClNOSi$ (281.9) Ber. C 59.66 H 7.15 N 4.97 Gef. C 58.86 H 7.56 N 4.77

N-(4-Methoxyphenyl)-4-(trimethylsiloxy)-3-penten-2-imin (**4f**): Eingesetzt: 4.1 g (20 mmol) **2f**, 12 ml (19.5 mmol) *n*-Butyllithium, 3 ml (25 mmol) Chlortrimethylsilan, Lösungsmittel Benzol/*n*-Hexan (3 : 2). Sdp. 132°C/0.05 mbar, Ausb. 3.5 g (63%).

$C_{15}H_{23}NO_2Si$ (277.5) Ber. C 64.94 H 8.36 N 5.05 Gef. C 64.93 H 9.03 N 4.73

N,4-Diphenyl-4-(trimethylsiloxy)-3-buten-2-imin (**4g**): Eingesetzt: 2.37 g (10 mmol) **2g**, 5.5 ml (9 mmol) *n*-Butyllithium, 1.5 ml (12.5 mmol) Chlortrimethylsilan. Lösungsmittel Benzol/*n*-Hexan (3 : 2). Sdp. 191°C/2.5 mbar. Ausb. 1 g (32%). Die Verbindung ließ sich durch Destillation nicht in analysenreiner Form erhalten; eine umfassende spektroskopische Untersuchung sichert sie jedoch in ausreichendem Maße ab.

5,5-Dimethyl-*N*-(*p*-tolyl)-4-(trimethylsiloxy)-3-hexen-2-imin (**4h**): Eingesetzt: 2.3 g (10 mmol) **2h**, 6 ml (9.8 mmol) *n*-Butyllithium, 1.5 ml (12.5 mmol) Chlortrimethylsilan. Lösungsmittel Benzol. Sdp. 153°C/2.0 mbar. Ausb. 1.1 g (36%).

$C_{18}H_{29}NOSi$ (303.5) Ber. C 71.23 H 9.63 N 4.61 Gef. C 67.12*) H 9.13 N 4.63

Umsetzung der Verbindungen 5b – g mit überschüssigem Hexamethyldisilazan (HMDS) ohne Lösungsmittel

Die Methode sei am Beispiel von **5c** dargestellt:

5,5-Dimethyl-*N*-phenyl-3-(trimethylsiloxy)-2-cyclohexen-1-imin (**6c**): 3.64 g (17 mol) **5c** werden zusammen mit 20 ml (86 mmol) HMDS in einen 50-ml-Kolben mit Magnetührer und Rückflußkühler gegeben. Die Mischung wird anschließend in einem gegen die Atmosphäre geschlossenen System unter Rückfluß erhitzt (Ölbad 160°C). Das gebildete Ammoniak kann durch ein angeschlossenes Blubberventil entweichen. Durch NMR-Proben wird die Umsetzung verfolgt. Nach 20 h ist die Umsetzung vollständig, und das Heizbad kann entfernt werden. Die abgekühlte Lösung wird über eine kleine Fritte D 3 filtriert, um einige vorhandene Feststoffteile zu entfernen. Nach dem Umfüllen in eine Destillationsapparatur wird zunächst bei Raumtemp. i. Ölpumpenvak. das überschüssige HMDS in eine Kühlfalle abgezogen und anschließend das Produkt destilliert. Sdp. 131°C/2.0 mbar. Ausb. 3.0 g (61%)

$C_{17}H_{25}NOSi$ (287.5) Ber. C 71.03 H 8.77 N 4.87 Gef. C 70.31 H 9.26 N 5.04

*) Der niedrige Analysenwert ist auf die Bildung leichtflüchtiger Siliciumcarbide bei der Verbrennung zurückzuführen.

N,5,5-Trimethyl-3-(trimethylsiloxy)-2-cyclohexen-1-imin (**6b**): Eingesetzt: 2.26 g (15 mmol) **5b**, 20 ml (86 mmol) HMDS, Reaktionszeit 20 h. Sdp. 61 °C/0.07 mbar, Ausb. 0.9 g (27%).

C₁₂H₂₃NOSi (225.4) Ber. C 63.94 H 10.28 N 6.21 Gef. C 62.15 H 10.60 N 5.78

5,5-Dimethyl-*N*-(*m*-tolyl)-3-(trimethylsiloxy)-2-cyclohexen-1-imin (**6d**): Eingesetzt: 2.29 g (10 mmol) **5d**, 20 ml (86 mmol) HMDS, Reaktionszeit 20 h. Sdp. 118 °C/0.13 mbar, Ausb. 1.3 g (43%).

C₁₈H₂₇NOSi (301.5) Ber. C 71.71 H 9.03 N 4.65 Gef. C 71.09 H 9.22 N 5.10

N-(4-Chlorphenyl)-5,5-dimethyl-3-(trimethylsiloxy)-2-cyclohexen-1-imin (**6e**): Eingesetzt: 2.5 g (10 mmol) **5e**, 20 ml (86 mmol) HMDS, Reaktionszeit 24 h, Sdp. 140 °C/1.0 mbar, Ausb. 2.3 g (71%).

C₁₇H₂₄ClNOSi (321.9) Ber. C 63.43 H 7.51 N 4.35 Gef. C 63.38 H 7.67 N 4.28

N-(4-Methoxyphenyl)-5,5-dimethyl-3-(trimethylsiloxy)-2-cyclohexen-1-imin (**6f**): Eingesetzt: 3.2 g (13 ml) **5f**, 25 mmol (107.5 mmol) HMDS, Reaktionszeit 24 h, Sdp. 136 °C/0.07 mbar, Ausb. 2.9 g (70%).

C₁₈H₂₇NO₂Si (317.5) Ber. C 68.09 H 8.57 N 4.41 Gef. C 66.55^{a)} H 8.91 N 4.38

^{a)} Siehe Fußnote S. 1571.

N-[4-(Ethoxycarbonyl)phenyl]-5,5-dimethyl-3-(trimethylsiloxy)-2-cyclohexen-1-imin (**6g**): Eingesetzt: 2.8 g (10 mmol) **5g**, 25 ml (107.5 mmol) HMDS, Reaktionszeit 24 h, Sdp. 151 °C/0.08 mbar, Ausb. 2.65 g (74%).

C₂₀H₂₉NO₃Si (359.5) Ber. C 66.81 H 8.13 N 3.90 Gef. C 66.69 H 8.29 N 3.85

- 1) Rohm & Haas Co. (Erf. M. J. Hurwitz und P. L. De Benneville), US-Pat. 2876324 (3. März, 1959) [Chem. Abstr. **53**, 12238 (1959)].
- 2) J. Pump und U. Wannagat, Monatsh. Chem. **93**, 352 (1962).
- 3) W. Gießler, Dissertation, Univ. Köln 1963
- 4) Zur Darstellung von Enaminonen vgl. C. Beyer und L. Claisen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 2178 (1887); C. Beyer, ebenda **24**, 1662 (1891); Organikum VEB-Verlag der Wissenschaften, S. 482, Berlin 1976.
- 5) J. Dabrowski, K. Kamińska-Trela und L. Kozerski, Org. Magn. Reson. **6**, 499 (1974).
- 6) Bruker ¹³C-Chemical Shift in Organic Compounds, Bruker Physik AG, Karlsruhe 1976.
- 7) G. R. Holzman, P. C. Lauterbur, J. H. Anderson und W. Koth, J. Chem. Phys. **25**, 172 (1956).
- 8) P. C. Lauterbur, in Determination of Organic Structures by Physical Methods (Herausg. F. C. Nachod und W. D. Phillips), Band 2, S. 465 ff., Academic Press, N. Y. 1962; J. Schraml und J. M. Bellama, ebenda, Band 6, S. 203 ff., Academic Press, N. Y. 1976
- 9) B. K. Hunter und L. W. Reeves, Can. J. Chem. **46**, 1399 (1968).
- 10) H. Jancke, G. Engelhardt, S. Wagner, W. Dirnens, G. Herzog, E. Thieme und K. Rühlmann, J. Organomet. Chem. **134**, 21 (1977)
- 11) L. M. Jackman und F. A. Cotton, Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, N. Y. 1975.
- 12) I. Wennerbeck und J. Sandström, Org. Magn. Reson. **4**, 783 (1972).
- 13) H.-W. Lüke, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1973.
- 14) H.-W. Lüke, Dissertation, Univ. Hamburg 1978.
- 15) D. Y. Curtin, E. J. Grubbs und C. G. McCarty, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2775 (1966).
- 16) M. Raban und E. Carlson, J. Am. Chem. Soc. **93**, 685 (1971).

[232/82]