

(Aminoethinyl)metallierungen, 12¹⁾

Umsetzungen von Inaminen mit Olefinen vom (Methylen)malonsäure-Typ

Gerhard Himbert* und Wolfgang Brunn

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

Eingegangen am 25. April 1983

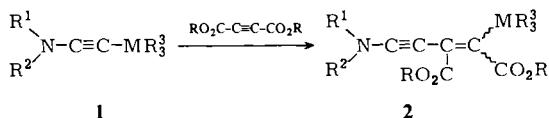
Die (Silylethynyl)- und die (Stannylethynyl)amine **1** reagieren wie auch andere Inamine **7** (H, Me und CO₂Me in der β -Position) mit den Olefinen **3** vom Methylenmalonsäure-Typ zu den 1,3-Butadien-Derivaten **6** und **8**. Diese entstehen durch spontane elektrocyclische Ringöffnung primär gebildeter [2 + 2]-Cycloaddukte. Die Derivate **6a** und **6c** mit Esterfunktion in 1-Position und Trimethylsilylgruppe in 3-Position spalten beim Erhitzen formal Methyl(trimethylsilyl)ether ab und bilden die Methylenecyclobutenone **9** und **11**.

(Aminoethynyl) Metallations, 12¹⁾

Reactions of Ynamines with Olefins of the (Methylene)malonic Acid Type

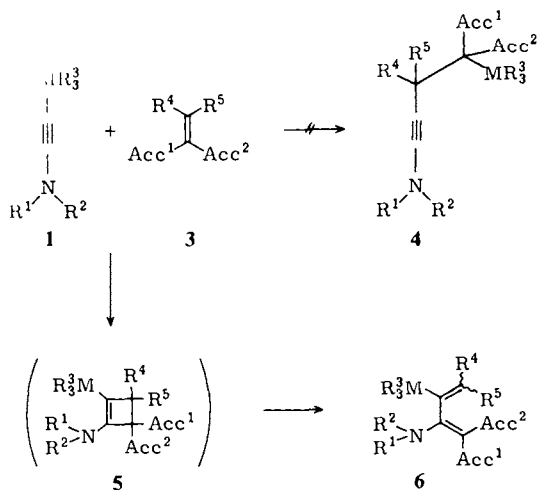
The (silylethynyl)- and the (stannylethynyl)amines **1** react in the same way like other ynamines **7** (H, Me and CO₂Me in the β -position) with the olefins **3** of the methylenemalonic acid type to give the 1,3-butadiene derivatives **6** and **8**. These products arise from the spontaneous electrocyclic ring opening of primarily formed [2 + 2]-cycloadducts. By heating, the derivatives **6a** and **6c** bearing an ester group in the 1-position and a trimethylsilyl group in the 3-position formally lose methyl trimethylsilyl ether and form the methylenecyclobutenones **9** and **11**.

Inamine **1** mit Silyl-, Germyl- und Stannylgruppen in β -Position reagieren mit Acetylendicarbonsäureestern nicht zu Benzolderivaten wie andere Inamine^{2,3)}, sondern unter Insertion des elektrophilen π -Systems in ihre Acetylenkohlenstoff-Elementorganyleinbindung zu den präparativ interessanten Eninaminen **2**^{4–7)}.



Wir gingen nun der Frage nach, ob metallierte Inamine der Konstitution **1** auch mit elektrophilen Olefinen analog die entsprechenden Insertionsprodukte liefern können. Da die Inamine **1** mit monoaktivierten Olefinen und auch mit symmetrisch 1,2-disubstituierten Vertretern nicht oder nur sehr träge reagieren, setzten wir die sehr viel reaktiveren 1,1-disubstituierten Olefine **3** vom Methylenmalonsäuretyp ein. Mit diesen reagieren die Inamine **1** in Acetonitril bereits bei Raumtemperatur oder zumindest beim Erhitzen.

Bei allen Umsetzungen konnten jedoch die erwarteten Insertionsprodukte **4** nicht beobachtet werden (selbst geringe Mengen an **4** hätten an Hand charakteristischer IR-Absorptionen der Alkyl-Inamin-Dreifachbindung entdeckt werden müssen), sondern es entstehen lediglich die Butadiene **6** (s. Tab. 2 und 3).



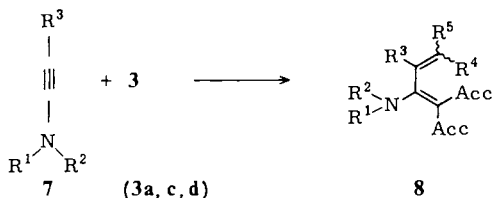
6	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l
R ¹	Et	Me	Et	Et	Me	Et	Ph	Me	Et	Me	Et
R ²	Et	Ph	Et	Et	Ph	Et	Ph	Ph	Et	Ph	Et
MR ₃ ³	SiMe ₃	SnPh ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	SnMe ₃	SiPh ₃	SiPh ₃	SnPh ₃	SiPh ₃	SnPh ₃	SiPh ₃
R ⁴	H	H	H	H	H	H	H	H	[CH ₂] ₅	[CH ₂] ₅	Me
R ⁵	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Me
Acc ¹	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CN	CN	CN	CN	CN	CN	CN	CN	CN
Acc ²	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CN	CN	CN	CN	CN	CN	CN	CN

1	a	b	c	d	e	3	a	b	c	d	e
R ¹	Et	Et	Ph	Me	Me	R ⁴	H	H	H	[CH ₂] ₅	Me
R ²	Et	Et	Ph	Ph	Ph	R ⁵	Ph	Ph	Ph	[CH ₂] ₅	Me
MR ₃ ³	SiMe ₃	SiPh ₃	SiPh ₃	SnMe ₃	SnPh ₃	Acc ¹	CO ₂ Me	CN	CN	CN	CN
						Acc ²	CO ₂ Me	CO ₂ Me	CN	CN	CN

Wir erklären die Bildung der Butadiene **6** über die regiospezifische [2 + 2]-Cycloaddition zu den Cyclobutenen **5**, die anschließend spontan isomerisieren. Das Cyclobuten-Derivat ist hier im Gegensatz zu vielen analogen, in der Literatur⁸⁾ beschriebenen [2 + 2]-Cycloaddukten gewöhnlicher Inamine (**1**; H, Alkyl, Aryl, Acyl statt MR₃³) an monoaktivierte Olefine instabil⁹⁾. Als Triebkraft der Ringöffnung von **5** zu **6** sehen wir die Ausbildung der energiearmen Diacylenamin-Struktureinheit an.

Die Organoelementgruppierung MR₃³ ist hier nicht in der Lage, die Reaktion in Richtung zur Insertion (**1** + **3** ⇌ **4**) zu lenken und spielt auch bei der electrocyclischen Ring-

öffnung (5 → 6) nicht die entscheidende Rolle. Denn, wie orientierende Versuche zeigten, reagieren auch die Inamine 7 mit Wasserstoff, Methyl- bzw. Estergruppen in β -Position mit den Olefinen 3 nach dem gleichen Muster zu den analogen 1,3-Butadienen 8a–e (s. Tab. 2 und 3).



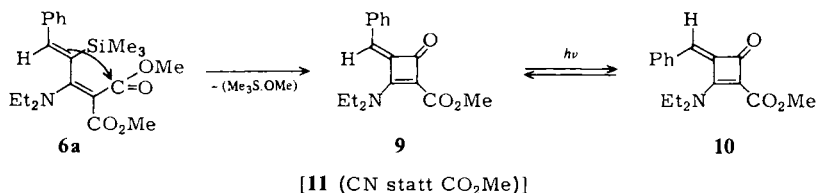
7	a	b	c	d	8	a	b	c	d	e	f
R ¹	Et	Et	Me	Me	R ¹	Et	Et	Et	Me	Me	Et
R ²	Et	Et	Ph	Ph	R ²	Et	Et	Et	Ph	Ph	Et
R ³	Me	CO ₂ Me	H	Me	R ³	Me	Me	CO ₂ Me	H	Me	H
					R ⁴	H	H	H	H	[CH ₂] ₅	H
					R ⁵	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
					Acc	CO ₂ Me	CN	CO ₂ Me	CN	CN	CO ₂ Me

Das Butadien 8f wird bei der Umsetzung des Silylinamins 1b und des Stannylinamins 1a (Sn statt Si; s. Experimenteller Teil) mit Benzylidenmalonester 3a nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhalten.

Die Konstitution der isolierten 1,3-Butadiene 6 und 8 wird zweifelsfrei durch die spektroskopischen Daten belegt: So zeigen im IR-Spektrum niederfrequente Carbonyl- und intensive Nitrilabsorptionen die Konjugation dieser Gruppen mit der Aminfunktion an. Die intensiven Banden im Bereich 1480–1547 cm⁻¹ ordnen wir dem konjugierten Doppelbindungsgerüst zu. Die ¹H-NMR-Spektren der mit den Benzylidenderivaten 3a–c erhaltenen Addukte zeigen an Hand der chemischen Verschiebung des einzelnen Protons ($\delta = 6.24\text{--}8.20$), daß nicht die Cyclobutene 5, sondern die Butadienstrukturen 6a–h und 8a–d und f vorliegen (s. Tab. 3). Allerdings werden in den Spektren von 6b–d und f diese Signale von denen der aromatischen Protonen verdeckt; im Falle der Trimethylsilylverbindungen 6c und 6d ist jedoch durch sorgfältige Integration zu erkennen, daß die singulettartige Absorption bei etwa $\delta = 7.3$ auch das Vinylproton beinhaltet. Die Verdoppelung der Signale und der Multiplizitätcharakter der N-Ethyl-Protonen in den Spektren von 6d, f, i und l offenbaren, daß erstens infolge der starken Konjugation behinderte Rotation an der Vinylkohlenstoff-Amin-Einfachbindung auftritt und zweitens infolge der großen Gruppenhäufung die beiden Doppelbindungssysteme dieser 1,3-Butadiene nicht mehr koplanar sein können¹⁰. Auch die als Beispiele aufgenommenen ¹³C-NMR-Spektren von 6d, f, g und 8d (s. Anhang zu Tab. 3) belegen die vorgeschlagenen offenkettigen Strukturen, da sie neben den Signalen für die N-Alkyl-Kohlenstoffatome (und die Trimethylsilylgruppe bei 6d) nur noch ein Signal bei relativ hohem Feld ($\delta = 64\text{--}48$) enthalten, das auf Grund seines Singulettcharakters dem die beiden Cyangruppen tragenden Vinylkohlenstoffatom C-1 zukommt.

Die Konfiguration der Butadiene **6a**–**h** und **8a**–**c** ist dagegen nicht mit der gleichen Sicherheit bestimmbar. Wie die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, bestehen die isolierten Verbindungen jeweils nur aus einem Diastereomeren¹¹⁾. Nur das säulenchromatographisch isolierte Rohöl von **6a** enthält zu weniger als 8% eine zweite Substanz, die sich an den $^1\text{H-NMR}$ -Signalen bei $\delta = 0.22$ (SiMe_3) und 6.91 ppm (Vinyl-H) zu erkennen gibt und bei der es sich um die zur beschriebenen Verbindung **6a** (s. Tab. 3) diastereomere Verbindung handeln könnte. Berücksichtigt man die Anisotropieeffekte von Ester-carbonyl- und Phenylgruppe und die Unterschiede in der chemischen Verschiebung von zur Silylgruppe *cis*- und *trans*-ständigen Vinylprotonen¹²⁾, sollte dem Hauptprodukt die *Z*-Konfiguration und dem Nebenprodukt die *E*-Konfiguration zugeordnet werden. Im Fall der Trimethylstannyl-Verbindung **6e** läßt sich aus der Größe der Kopplung, die das Vinylproton mit den beiden Zinnisotopen ^{117}Sn und ^{119}Sn zeigt ($^3J \approx 100$ Hz), ableiten¹³⁾, daß der Wasserstoff *trans* zur Stannylgruppe steht und damit die Verbindung ebenfalls *Z*-konfiguriert ist. In den anderen Fällen von **6** muß die Konfiguration offenbleiben, da orientierende Versuche, die isolierten Verbindungen photochemisch und thermisch zu isomerisieren, fehlschlagen, und auch Inkrementberechnungen bisher keine eindeutigen Aussagen gestatten. Beim Erhitzen des Butadiens **8a** in Xylol beobachtet man eine teilweise Isomerisierung (s. Experimenteller Teil); die neu auftretenden Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [$\delta = 0.94$ (t), 2.02(d, $J = 1.5$ Hz; Me), 6.58(q, $J = 1.5$ Hz; Vinyl-H)] ordnen wir dem *Z*-Isomeren zu. Das bei der Umsetzung von **7a** mit **3a** ausschließlich entstehende Butadienderivat **8a** sollte demnach die *E*-Konfiguration besitzen. Wir finden also hier die gleiche geometrische Anordnung wie bei den Verbindungen **6a** und **6e**, d. h. der Phenylrest nimmt bei der Ringöffnung der Cyclobuten-Vorstufe *cis*-Stellung zum ehemaligen inaminischen β -Substituenten ein. Die *E*-Konfiguration der Butadiene **8d** und **8f** ist durch die Größe der Kopplungskonstante ($J_{\text{AB}} \approx 17$ Hz und 16 Hz) eindeutig identifiziert. Eine photochemische Isomerisierung dieser beiden Verbindungen ist uns bisher nicht gelungen; wir erhielten jedoch bei der hydrolytischen Abspaltung der Stannylgruppe aus **6e** ein Isomerengemisch, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben **8d** (*E*-Isomeres) das *Z*-Isomere zu etwa zwei Drittel enthält ($J_{\text{AB}} = 12$ Hz; weitere Daten im Experimentellen Teil).

Bei dem Versuch, **6a** durch Kugelrohrdestillation zu reinigen, beobachtet man eine interessante Reaktion: Nach Aufnahme des Destillats in Ether erhält man eine kristalline Substanz (**9**), die aus **6a** durch Abspaltung von Methyl(trimethylsilyl)ether entsteht.



Diese Umsetzung stellt die *intramolekulare* Variante einer Reaktion dar, die sonst *intermolekular* zwischen Vinylsilanen und Carbonsäurechloriden abläuft. Angriffsort und Stereochemie werden daher durch den sogenannten β -Effekt der Silylgruppe fest-

gelegt¹⁴⁾. Die im Produkt **9** gefundene Geometrie ist rückwirkend ein weiteres Indiz für die von uns getroffene Konfigurationszuordnung für das Butadien **6a**.

Die Struktur des intramolekularen Kondensationsproduktes **9** wird belegt durch die spektroskopischen Daten und vor allem durch Vergleich dieser Daten mit denen der durch Bestrahlung von **9** erzeugten isomeren Verbindung **10** (s. Tab. 1). Die große Ähnlichkeit der IR-Spektren beider Verbindungen macht deutlich, daß bei der Bestrahlung keine tiefgreifende Gerüstveränderung, sondern lediglich eine *cis-trans*-Isomerisierung stattgefunden hat.

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Cyclobutenone **9**–**11**

	IR (KBr) [cm ⁻¹]			¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ in ppm)		
	Ring-C=O	Ester-C=O	C=C	NEt ₂ ^{a)}	=CH-OMe	Phenyl
9	1762 s	1700 s 1692 s	1644 m 1612 s 1579 m	[1.50 (t)] [3.75 (q)]	[1.39 (t)] ^{b)} [4.11 (q)]	6.50 (s) 3.86 (s) 8.10 (mc; 2H) 7.35 (mc; 3H)
10	1743 s	1686 s	1660 s 1600 vs	[0.89 (t)] [3.14 (q)]	[1.27 (t)] ^{b)} [4.08 (q)]	7.08 (s) 3.81 (s) 7.25 (mc; 5H)
11	1753 Sh 1743 m	2174 s (C≡N)	1651 Sh 1645 s 1596 vs	1.39, 1.41 (2 t) 3.68, 3.72 (2 q)	–	6.40 (s) – 8.00 (mc; 2H) 7.36 (mc; 3H)

a) Die Kopplungskonstante beträgt etwa 7 Hz. – b) Zueinander gehörende Signale sind durch Entkopplungsexperimente bestimmt worden. Die Signale im ersten Kasten werden den (*pro-E*)-Ethylprotonen, jene im zweiten Kasten den (*pro-Z*)-Ethylprotonen zugeordnet.

Die IR-Daten der Cyclobutenone **9** und **10** stimmen gut überein mit den in der Literatur beschriebenen Spektren ähnlicher Verbindungen^{15–17)}. Die hochfrequente Absorption im Doppelbindungsbereich wird der Ringcarbonylgruppe zugeordnet, während die zweite einer mit einer Aminfunktion konjugierten Estergruppe zukommen kann.

Die starke Konjugation der Aminogruppe mit den beiden Carbonylgruppen manifestiert sich im Auftreten jeweils zweier Triplets und Quartetts für die beiden *N*-Ethylgruppen in den ¹H-NMR-Spektren von **9** und **10** (s. Tab. 1). Die Einfachbindung zwischen Aminogruppe und Cyclobutenring erhält hohen Doppelbindungscharakter, die freie Rotation um diese Bindung wird erschwert, und damit werden beide Ethylreste magnetisch unterscheidbar. Wir stützen unsere Strukturzuordnung auf folgende Beobachtungen: Im ¹H-NMR-Spektrum von **10** werden die Signale der (*pro-E*)-Ethylprotonen durch den Anisotropieeffekt der ihnen nun zugewandten Phenylgruppe sehr stark hochfeldverschoben, während die Signale der (*pro-Z*)-Gruppe bei etwa gleicher chemischer Verschiebung erscheinen wie im ¹H-NMR-Spektrum von **9** (s. Tab. 1). Im Spektrum von **10** absorbieren alle fünf aromatischen Protonen in einem engen Bereich (δ = 7.2–7.5). Dagegen findet man bei **9** ein deutlich zu tiefem Feld verschobenes 2H-Multiplett, das man den beiden *ortho*-Protonen zurechnen muß und dessen Verschiebung man am leichtesten durch den Einfluß der cisoid-fixierten Ringcarbonylgruppe erklären kann. Umgekehrt übt diese Carbonylgruppe etwa den gleich großen, entschirmenden Effekt auf das vinylische Proton von **10** aus.

Das Butadien **6c** läßt sich der gleichen intramolekularen Reaktion unterwerfen; allerdings reagiert es nicht mehr so bereitwillig wie **6a**; man isoliert dabei in schlechten Aus-

beuten das analoge Cyclobutenon **11** (s. Tab. 1). Daß die isolierte Verbindung **11** die *Z*-Konfiguration besitzt, läßt sich direkt aus den ^1H -NMR-Daten ablesen: Die chemische Verschiebung des Vinylprotonensingulets und das Aufspaltungsmuster der Signale der aromatischen Protonen stimmen praktisch mit denen der Verbindung **9** überein (s. Tab. 1). Die Triplets und Quartetts für die Protonen der beiden Phenylgruppen liegen nahe beieinander, da wegen der fehlenden Methoxycarbonylgruppe keine großen Anisotropieeffekte vorhanden sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät 394 der Fa. Perkin-Elmer. – ^1H -NMR-Spektren: Gerät EM 390 der Firma Varian. – Massenspektren: Gerät MAT 311 der Fa. Varian. – ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker 200-MHz-Gerät. – Elementaranalysen: Elemental Analyzer 240 der Fa. Perkin-Elmer. – Schmelzpunkte: Gerät FP 5 der Fa. Mettler.

Ausgangsverbindungen: Von den eingesetzten Inaminen ist **7a** käuflich¹⁸⁾, während die übrigen Inamine **1** und **7** über die erstmals von *Ficini*¹⁹⁾ beschriebenen Lithium(aminoacetyliden) synthetisiert werden: **1a**²⁰⁾, **1b, c, e**²¹⁾, **1d**⁴⁾, **7b**¹⁵⁾ und **7c, d**¹⁹⁾. Die bis(acceptor)substituierten Olefine **3** werden gemäß bekannten Vorschriften erhalten: **3a**²²⁾, **3b**²³⁾, **3c**²⁴⁾, **3d, e**²⁵⁾.

Butadiene 6a–1 und 8a–e (Allgemeine Vorschrift): Eine Mischung der Inamine **1** bzw. **7** und der elektrophilen Olefine **3** (je 5 mmol) in 20 ml Acetonitril wird bei Raumtemp. gerührt bzw. unter Rückfluß erhitzt (Reaktionsdauer und Methode s. Tab. 2). Die leicht löslichen Addukte **6c–e** und **8a** und **b** kristallisieren nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak., Aufnehmen in Ether, Kühlen und Anreiben. **8c** wird nach Kugelrohrdestillation (Sdp. $\approx 150^\circ\text{C}/0.2$ Torr) und Aufnehmen in wenig Ether kristallisiert erhalten. **6a** wird als Öl nach Säulenchromatographie an 50 g Kieselgel mit Chloroform/Ether (9:1) erhalten (1. gelbe Fraktion). Die übrigen Produkte **6** und **8** kristallisieren spätestens beim Abkühlen aus den Reaktionsmischungen aus und werden durch Absaugen isoliert (Experimentelle und analytische Daten von **6** und **8** s. Tab. 2 und 3).

(E)-2-Diethylamino-4-phenyl-1,3-butadien-1,1-dicarbon säure-dimethylester (8f): Eine Mischung von 3.55 g (10.0 mmol) **1b** und 2.20 g (10.0 mmol) **3a** in 15 ml Acetonitril wird insgesamt 14 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält nach und nach etwa 2 g (76%) Hexaphenyldisiloxan; aus Acetonitril farblose Kristalle vom Schmp. 229°C (Lit.²⁶⁾ $222–224^\circ\text{C}$). Das Filtrat wird eingeeengt und an 60 g Kieselgel mit zunächst 300 ml Chloroform und anschließend 1200 ml Chloroform/Ether (9:1) chromatographiert. Die gelbe Fraktion liefert nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufnahme in Ether 2.0 g (63%) **8f**; aus Ether gelbe Kristalle vom Schmp. $118–120^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 1718 vs, 1658 s, 1639 m, 1510 vs cm^{-1} (C=O/C=C-Bereich). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.19$ (t, $J = 7$ Hz; 6H, NCH_2CH_3), 3.42 (q, $J = 7$ Hz; 4H, NCH_2), 3.66 (s; 6H, 2 OMe), 6.81 und 7.13 (AB-System, $J_{\text{AB}} \approx 16$ Hz; 2H, Vinyl-H), 7.3–7.6 (m; 5H, Aryl-H). – MS (70 eV): $m/e = 317$ (88%, M^+), 302 (100%, $\text{M} - \text{Me}$), 286 (55%, $\text{M} - \text{OMe}$), 258 (78%, $\text{M} - \text{CO}_2\text{Me}$), 242 (89), 186 (65), 180 (47), 155 (72), 130 (54), 127 (55), 115 (56), 103 (25), 91 (32), 77 (24), 72 (46), 59 (44).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ (317.4) Ber. C 68.12 H 7.30 N 4.41 Gef. C 67.8 H 7.36 N 4.6
Molmasse 309 (dampfdruckosmometr. in CH_2Cl_2)

8f wird in etwa gleicher Ausbeute durch Umsetzung von 2.6 g (10 mmol) *N,N*-Diethyl(trimethylstannylethynyl)amin [**1a** (SnMe_3 statt SiMe_3)] und 2.2 g (10 mmol) **3a** in Acetonitril erhal-

Tab. 2. Präparative und analytische Daten der Butadiene 6 und 8

Butadiene 6 und 8	% Ausb. [^a]	Schmp. [Lösungsmittel] ^b	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalysen		
				C	H	N
2-Diethylamino-4-phenyl-3-trimethylsilyl-1,3-butadien-1,1-dicarbon säure-dimethylester	48 [2 h; B]	Öl ^c	C ₂₁ H ₃₁ NO ₃ Si (389.6)	Ber. 64.74 Gef. ^c 62.9	8.02 7.75	3.59 3.5
2-[Methyl(phenylamino)-4-phenyl-3-triphenylstannyl-1,3-butadien-1,1-dicarbon säure-dimethylester	60 [1 d; B]	171 – 172 °C ^d [CHCl ₃ /Ether]	C ₃₉ H ₃₅ NO ₄ Sn (700.4)	Ber. 66.88 Gef. 66.4	5.04 5.05	2.00 2.0
1-Cyan-2-diethylamino-4-phenyl-3-trimethylsilyl-1,3-butadien-1-carbonsäure-methylester	84 [2 d; A]	79 – 80 °C [Petrolether]	C ₂₀ H ₃₈ N ₂ O ₂ Si (356.5)	Ber. 67.37 Gef. 67.2	7.92 7.93	7.86 7.8
2-Diethylamino-4-phenyl-3-trimethylsilyl-1,3-butadien-1,1-dicarbonitril	85 [2 d; A]	89 – 90 °C [Ether/–70 °C]	C ₁₉ H ₂₅ N ₃ Si (323.5)	Ber. 70.54 Gef. 70.4	7.79 7.70	12.99 13.1
2-[Methyl(phenylamino)-4-phenyl-3-trimethylstannyl-1,3-butadien-1,1-dicarbonitril]	78 [2 d; A]	139 – 141 °C ^d [CHCl ₃ /Ether]	C ₂₂ H ₂₃ N ₃ Sn (448.1)	Ber. 58.96 Gef. 58.8	5.17 5.13	9.38 9.4
2-Diethylamino-4-phenyl-3-triphenylsilyl-1,3-butadien-1,1-dicarbonitril	98 [2 d; A]	199 – 200 °C [CHCl ₃ /Ether]	C ₃₄ H ₃₁ N ₃ Si (509.7)	Ber. 80.12 Gef. 79.9	6.13 6.12	8.24 8.2
2-Diphenylamino-4-phenyl-3-triphenylsilyl-1,3-butadien-1,1-dicarbonitril	64 [4 h; B]	243 – 244 °C [CHCl ₃ /Ether]	C ₄₂ H ₃₁ N ₃ Si (605.8)	Ber. 83.27 Gef. 83.2	5.16 5.27	6.94 6.8
2-[Methyl(phenylamino)-4-phenyl-3-triphenylstannyl-1,3-butadien-1,1-dicarbonitril]	54 [8 h; A]	211 – 213 °C ^d [CHCl ₃ /Ether]	C ₃₇ H ₂₉ N ₃ Sn (634.4)	Ber. 70.06 Gef. 69.9	4.61 4.67	6.63 6.6

Tab. 2 (Fortsetzung)

Butadiene 6 und 8	% Ausb. [^a]	Schmp. [Lösungsmittel] b)	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalysen		
				C	H	N
3-Cyclohexyldien-2-diethylamino-3-triphenylsilyl-1-propen-1,1-dicarbonitril	63 [1 d; A]	211 – 212 °C [CH ₂ Cl ₂ /Ether]	C ₃₃ H ₃₅ N ₃ Si (501.8)	Ber. 79.00 Gef. 78.8	7.03 7.01	8.37 8.4
3-Cyclohexyldien-2-[methyl(phenyl)amino]-3-triphenylstannyl-1-propen-1,1-dicarbonitril	40 [1 d; A]	210 – 211 °C [CHCl ₃ /Ether]	C ₃₆ H ₃₃ N ₃ Sn (626.4)	Ber. 69.03 Gef. 68.9	5.31 5.31	6.71 6.7
2-Diethylamino-4-methyl-3-triphenylsilyl-1,3-pentadien-1,1-dicarbonitril	58 [10 h; B]	182 – 183 °C [CHCl ₃ /Ether]	C ₃₀ H ₃₁ N ₃ Si (461.7)	Ber. 78.05 Gef. 77.9	6.77 6.75	9.10 7.9
2-Diethylamino-3-methyl-4-phenyl-1,3-butadien-1,1-dicarbon-säure-dimethylester	97 [2 d; A]	98 – 99 °C [Ether/–70 °C]	C ₁₉ H ₂₅ NO ₄ (331.4)	Ber. 68.86 Gef. 68.7	7.60 7.58	4.23 4.2
2-Diethylamino-3-methyl-4-phenyl-1,3-butadien-1,1-dicarbonitril	52 [2 d; A]	78 – 79 °C [Ether/–70 °C]	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ (265.4)	Ber. 76.95 Gef. 77.0	7.22 7.22	15.84 15.9
2-Diethylamino-4-phenyl-1,3-butadien-1,1,3-tricarbon-säure-trimethylester	53 [3 d; A]	104 – 105 °C [Ether/Petrol-ether]	C ₂₀ H ₂₅ NO ₆ (375.4)	Ber. 63.99 Gef. 64.0	6.71 6.58	3.73 3.7
2-[Methyl(phenyl)amino]-4-phenyl-1,3-butadien-1,1-dicarbonitril	89 [2 d; A]	147 – 148 °C [CHCl ₃ /Ether]	C ₁₉ H ₁₅ N ₃ (285.4)	Ber. 79.98 Gef. 79.6	5.30 5.37	14.73 14.7
3-Cyclohexyldien-2-[methyl(phenyl)amino]-1-buten-1,1-dicarbonitril	69 [12 h; A]	153 – 154 °C [CHCl ₃ /Ether]	C ₁₉ H ₂₁ N ₃ (291.4)	Ber. 78.32 Gef. 78.3	7.26 7.24	14.42 14.4

a) Dauer der Umsetzung; Methode: A Rühren bei Raumtemp., B Rückfluß in Acetonitril. – b) Lösungsmittel, aus dem umkristallisiert wird. – c) Rohöl von der Säulenchromatographie an Kieselgel; durch Destillation wegen Reaktion zu 9 nicht zu reinigen. – d) Substanz schmilzt unter Zersetzung.

ten. Nach 6 d bei Raumtemp. entfernt man das Lösungsmittel und chromatographiert den Rückstand an 80 g Kieselgel mit 500 ml Chloroform und 500 ml Chloroform/Ether (9:1) (Isolierung von **8f** wie vorstehend beschrieben).

Isomerisierung von (E)-8a: Eine Lösung von 0.50 g (E)-**8a** in 20 ml Xylol wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man ein Rohöl, dessen ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) neben den Signalen der eingesetzten Verbindung **8a** (s. Tab. 3) einen zweiten

Tab. 3. Spektroskopische Daten der Butadiene 6

6	IR (KBr) ^{a)} [cm ⁻¹]	¹ H-NMR (CDCl ₃ ; δ in ppm) NEt ₂ ^{b)} /NMe	Andere Signale
6a	1695 vs (C=O)	1.13 (t; 6H, NCH ₂ CH ₃)	0.12 (s; 9H, SiMe ₃)
	1515 vs (C=C)	3.2–3.6 (m; 4H, NCH ₂)	3.70 (s; 6H, CO ₂ Me)
	850 s (SiMe ₃)		7.43 (s; 1H, 4-H)
6b	1720 s } (C=O)	3.11 (s; 3H, NCH ₃)	3.31 (s; 6H, CO ₂ Me)
	1663 s }		6.4–8.0 (m; 26H) ^{d)}
	1490 s (C=C)		
6c	2182 s (C≡N)	1.26 (t; 6H, NCH ₂ CH ₃)	0.10 (s; 9H, SiMe ₃)
	1686 s (C=O)	3.2–4.0 (u; 4H, NCH ₂) ^{c)}	3.72 (s; 3H, CO ₂ Me)
	1485 s (C=C)		7.3 (6H) ^{d,e)}
	838 s (SiMe ₃)		
6d	2200 s } (C≡N)	1.24 (t; 3H, NCH ₂ CH ₃)	0.11 (s; 9H, SiMe ₃)
	2183 s }	1.38 (t; 3H, NCH ₂ CH ₃)	7.38 (6H) ^{d,e)}
	1543 vs (C=C)	3.1–4.3 (m; 4H, NCH ₂)	
	846 s (SiMe ₃)		
6e	2200 s } (C≡N)	3.67 (s; 3H, NMe)	0.07 (s; 9H, SnMe ₃)
	2182 m }		7.1–7.5 (m; 10H)
	1625 w } (C=C)		7.57 (s; 1H, 4-H)
	1520 vs }		
	770 m } (SnMe ₃)		
	755 m }		
6f	2202 s } (C≡N)	0.88 (t; 3H, NCH ₂ CH ₃)	6.8–7.8 (m; 21H) ^{d)}
	2185 m }	1.11 (t; 3H, NCH ₂ CH ₃)	
	1586 w } (C=C)	2.6–4.2 (m; 4H, NCH ₂)	
	1540 vs }		
6g	2205 s } (C≡N)	–	8.2 (s; 1H, 4-H)
	2190 m }		
	1584 w } (C=C)		
	1562 m }		
	1480 vs }		
6h	2200 s } (C≡N)	3.33 (s; 3H, NMe)	7.92 (s; 1H, 4-H)
	2184 m }		
	1510 vs (C=C)		
6i	2196 s } (C≡N)	0.82 (t; 3H, NCH ₂ CH ₃)	1.3–2.6 (m; 10H, [CH ₂] ₅)
	2178 s }	0.98 (t; 3H, NCH ₂ CH ₃)	7.3–7.8 (m; 15H, Aryl-H)
	1590 s } (C=C)	2.6–4.0 (m; 4H, NCH ₂)	
	1530 vs }		
6k	2194 s } (C≡N)	3.32 (s; 3H, NMe)	1.3–2.9 (m; 10H, [CH ₂] ₅)
	2180 Sh }		7.1–7.9 (m; 20H)
	1503 vs (C=C)		
	1490 vs (C=C)		
6l	2202 s } (C≡N)	0.82 (t; 3H, NCH ₂ CH ₃)	1.94 (s; 3H, Me)
	2187 m }	1.00 (t; 3H, NCH ₂ CH ₃)	2.02 (s; 3H, Me)
	1536 vs (C=C)	2.4–4.1 (m; 4H, NCH ₂)	7.2–7.8 (m; 15H)

Tab. 3 (Fortsetzung)

8	IR (KBr) ^{a)} [cm ⁻¹]	¹ H-NMR (CDCl ₃ ; δ in ppm) NEt ₂ ^{b)} /NMe	Andere Signale
8a	1702 s } (C=O)	1.14 (t; 6H, NCH ₂ CH ₃)	3.66 (s; 6H, 2 OMe)
	1684 s }	3.29 (q; 4H, NCH ₂)	2.11 (d; 3H, Me) ^{f)}
	1507 s } (C=C)		6.76 (q; 1H, 4-H) ^{g)} 7.38 (5H) ^{e)}
8b	2202 s } (C≡N)	1.31 (t; 6H, NCH ₂ CH ₃)	2.11 (d; 3H, Me) ^{g)}
	2188 s }	3.60 (u; 4H, NCH ₂) ^{c)}	6.62 (q; 1H, 4-H) ^{g)}
	1547 vs } (C=C)		7.38 (5H) ^{e)}
8c	1710 s } (C=O)	1.08 (t; 6H, NCH ₂ CH ₃)	3.48, 3.78, 3.84 (3 s; je 3H, 3 OMe)
	1675 s }	3.32 (q; 4H, NCH ₂)	7.79 (s; 1H, 4-H)
	1524 s } (C=C)		7.3–7.7 (m; 5H, Aryl-H)
8d	2205 s } (C≡N)	3.68 (s; 3H, NMe)	6.24 (B; 1H, Vinyl-H) ^{h)} 7.1–7.5 (m; 11H)
	2188 m }		
	1629 s }		
	1510 vs } (C=C)		
	1490 s }		
8e	2202 s } (C≡N)	3.47 (s; 3H, NMe)	1.4–2.5 (m; 13H, Me + [CH ₂] ₅)
	2192 s }		7.2–7.6 (m; 5H)
	1530 vs } (C=C)		
8f	1718 vs } (C=O)	1.19 (t; 6H, NCH ₂ CH ₃)	3.66 (s; 6H, CO ₂ Me)
	1658 m }	3.42 (q; 4H, NCH ₂)	6.81, 7.13 (AB; 2H, Vinyl-H) ⁱ⁾
	1639 m }		7.3–7.6 (m; 5H, Aryl-H)
	1510 vs } (C=C)		

a) Nur bei **6a** IR (Film). – b) Die Kopplungskonstante bei t und q beträgt jeweils 7 Hz. – c) Unstrukturierte breite Absorption. – d) Das Singulett des Vinylprotons wird von den Signalen der aromatischen Protonen überdeckt. – e) Singulettähnliches Signal. – f) Kopplungskonstante: ⁴J ≈ 1.2 Hz. – g) Kopplungskonstante: ⁴J ≈ 1.5 Hz; Quartettstruktur nur angedeutet. – h) Vom AB-System ($J_{AB} \approx 17$ Hz) ist nur der Hochfeldteil zu erkennen; der A-Teil wird von den Signalen der aromatischen Protonen verdeckt. – i) Kopplungskonstante: $J_{AB} \approx 16$ Hz.

Anhang: ¹³C-NMR (CDCl₃)-Spektren der Butadiene **6d**, **6f**, **6g** und **8d**. δ (**6d**): 0.21 (q; SiMe₃), 13.62, 13.79 (2 q, NCH₂CH₃), 44.58, 48.42 (2 t, NCH₂), 48.91 (s; C-1), 117.43, 118.93 (2 s; 2 CN), 140.22 (s; C-3), 148.54 (d; J = 153 Hz, C-4), 172.88 (s; C-2), 137.22, 128.7, 128.4, 128.1 (s und 3 d, Aryl-C). – δ (**6f**): 13.49, 14.05, 46.46, 48.40 (2 NCH₂CH₃), 51.50 (C-1), 117.47, 119.31 (2 CN), 153.61 (C-4), 174.40 (C-2), 128.10, 128.25, 129.97, 130.47, 130.59, 131.61, 132.30, 134.81, 136.64 (Aryl-C und C-3). – δ (**6g**): 63.94 (C-1), 113.34, 118.26 (2 CN), 176.15 (C-2), 160.68 (C-4). – δ (**8d**): 44.96 (q, NCH₃), 54.10 (s; C-1), 116.03, 118.04 (2 s, 2 CN), 120.50 (d, C-3), 144.85 (d + s; C-4 + ipso-N-Aryl-C), 168.66 (s; C-2), 134.38 (s, ipso-4-Aryl-C), 126.49, 128.13, 128.78, 129.21, 130.28, 130.79 (6 d, Aryl-C).

Satz von Signalen (30%) zeigt, den wir der entsprechenden *Z*-Verbindung zuordnen: δ = 6.58 (q, J = 1.5 Hz; 1H, Vinyl-H), 2.02 (d, J = 1.5 Hz; 3H, Vinyl-Me), 0.94 (t, J = 7 Hz; 6H, NCH₂CH₃); die anderen Signale werden weitgehend von denen der *E*-Verbindung überdeckt.

Hydrolyse von **6e** an Kieselgel: 0.95 g (2.0 mmol) **6e** werden in Chloroform auf eine Säule mit 50 g Kieselgel aufgetragen. Danach wird mit 500 ml Chloroform/Ether (9:1) sehr langsam (≈ 2 d) eluiert. Nach etwas Trimethylzinnhydroxid isoliert man 0.46 g (70%) (*E/Z*)-**8d**; aus Ether gelbliche Kristalle vom Schmp. 102–103 °C. Laut ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) besteht das Gemisch aus 1/3 (*E*)-**8d** (sonst erhalten durch Umsetzung des β-H-Inamins **7c** mit **3c**) und aus 2/3 (*Z*)-**8d**: δ = 3.43 (s; 3H, NMe), 6.10 und 6.70 (AB-System, $J_{AB} = 12$ Hz; 2H); Signale von (*E*)-**8d** s. Tab. 3.

(*Z*)-3-Benzyliden-2-diethylamino-4-oxo-1-cyclobuten-1-carbonsäure-methylester (**9**): 2.0 g **6a** (Rohöl) werden im Kugelrohr destilliert. Das bis 200°C bei 0.1 Torr erhaltene Rohöl liefert bei Aufnahme in Ether und Kühlen auf -70°C 1.3 g (89%) **9**; aus Ether gelbliche Kristalle vom Schmp. 87–89°C. – IR (KBr) und ¹H-NMR (CDCl₃) s. Tab. 1. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.0, 14.8 (2 q; NCH₂CH₃), 46.0, 49.8 (2 t, NCH₂), 51.3 (q; OCH₃), 179.5 (d, *J* = 11 Hz; C-1), 117.1 (s; C-2), 161.5 (s; C-3), 145.6 (s; C-4), 125.4 (d, *J* = 152 Hz; CHPh), 171.1 (s; CO₂Me), 134.8 (s; *ipso*-Aryl-C), 128.8, 131.1, 129.1 (3 d, *J* ≈ 160 Hz; *o,m,p*-Aryl-C).

C₁₇H₁₉NO₃ (285.3) Ber. C 71.56 H 6.71 N 4.91 **9**: Gef. C 71.8 H 6.84 N 5.0

10: Gef. C 71.4 H 6.69 N 4.9

(*E*)-3-Benzyliden-2-diethylamino-4-oxo-1-cyclobuten-1-carbonsäure-methylester (**10**): 0.50 g (*Z*)-**9** werden in 60 ml wasserfreiem Benzol 2 h mit einer Hg-Hochdrucklampe vom Typ Philips HPK-125 W in einem Pyrexgefäß bestrahlt. Ein nach dem Entfernen des Lösungsmittels aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum zeigt, daß das Rohgemisch aus etwa 60% *Z*- und 40% *E*-Isomerem besteht. Man chromatographiert das Rohgemisch an 80 g Kieselgel mit etwa 700 ml Chloroform/Ether und erhält zunächst verunreinigtes *Z*-Isomeres (wird nicht isoliert, sondern nur ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen), danach das *E*-Isomere. Die Verbindung kristallisiert aus Ether/Petrolether bei -70°C; man erhält 0.15 g (30%) **10**; farblose Kristalle vom Schmp. 67–68°C. – Spektroskopische Daten s. Tab. 1.

(*Z*)-3-Benzyliden-2-diethylamino-4-oxo-1-cyclobuten-1-carbonitril (**11**): Etwa 0.60 g (1.7 mmol) **6c** werden zweimal im Kugelrohr destilliert (jeweils bis 200°C/0.1 Torr); bei Aufnahme des Destillats in Ether erhält man wenige Kristalle (0.1–0.2 g) **11**; aus viel Chloroform/Ether farblose Kristalle vom Schmp. 200–201°C. – IR (KBr)- und ¹H-NMR-Spektren s. Tab. 1.

C₁₆H₁₆N₂O (252.3) Ber. C 76.16 H 6.39 N 11.10 Gef. C 76.1 H 6.37 N 11.0

- ¹) 11. Mittel.: G. Himbert und W. Schwickerath, Liebigs Ann. Chem. **1983**, 1185.
- ²) J. Ficini und C. Barbara, Bull. Soc. Chim. Fr. **1964**, 871.
- ³) H. G. Viehe, R. Fuks und M. Reinstein, Angew. Chem. **76**, 571 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 582 (1964).
- ⁴) G. Himbert, J. Chem. Res. (S) **1978**, 104; (M) **1978**, 1445.
- ⁵) G. Himbert, J. Chem. Res. (S) **1978**, 442; (M) **1978**, 5240.
- ⁶) G. Himbert, J. Chem. Res. (S) **1979**, 88; (M) **1979**, 1201.
- ⁷) Y. Sato, Y. Kobayashi, M. Sigura und H. Shirai, J. Org. Chem. **43**, 199 (1978).
- ⁸) Übersicht: J. Ficini, Tetrahedron **32**, 1448 (1976).
- ⁹) Analoge, spontane Ringöffnungen von Inamin-Addukten sind eher die Ausnahme als die Regel: s. hierzu: J. Ficini, A. Duréault, G. Revial und A. M. Touzin, Tetrahedron Lett. **1974**, 1025; G. Desimoni, P. Righetti und G. Tacconi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1979**, 856; H. H. Schubert und M. Regitz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁰) Die beiden H-Atome der *N*-Methylengruppe werden somit jeweils diastereotop; es resultieren zwei ABX₃-Systeme.
- ¹¹) Nur im Fall von **6g** sind nicht genügend NMR-Signale vorhanden, um diese Aussage zu bestätigen.
- ¹²) T. H. Chan, W. Mychajlowskij und R. Amoureux, Tetrahedron Lett. **1977**, 1605; s. a. Zusammenfassung Lit. ¹⁴).
- ¹³) A. J. Leusink, H. A. Budding und J. W. Marsman, J. Organomet. Chem. **9**, 285 (1967).
- ¹⁴) Übersichten: E. Colvin, Silicon in Organic Synthesis, Butterworths, London 1981; W. P. Weber, Silicon Reagents for Organic Synthesis, Springer-Verlag, Berlin 1983.
- ¹⁵) M. E. Kuehne und P. J. Sheeran, J. Org. Chem. **33**, 4406 (1968).
- ¹⁶) G. Himbert, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 829.
- ¹⁷) G. Himbert, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1828.

- ¹⁸⁾ Fluka-Chemie, Buchs/Schweiz.
¹⁹⁾ *J. Ficini* und *C. Barbara*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1965**, 2787.
²⁰⁾ *J. Ficini* und *A. Duréault*, C. R. Acad. Sci., Ser. C **273**, 289 (1971).
²¹⁾ *G. Himbert*, *D. Frank* und *M. Regitz*, Chem. Ber. **109**, 370 (1976).
²²⁾ *R. Anschütz*, Liebigs Ann. Chem. **354**, 117 (1907); *C. F. H. Allen* und *F. W. Spangler*, Org. Synth. **25**, 43 (1945).
²³⁾ *Bertini*, Gazz. Chim. Ital. **31** (1), 279 [Beilstein **9**, 893].
²⁴⁾ *R. Heuck*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 2251 (1895); *B. B. Corson* und *R. W. Stoughton*, J. Am. Chem. Soc. **50**, 2825 (1928).
²⁵⁾ *A. C. Cope* und *K. E. Hoyle*, J. Am. Chem. Soc. **63**, 733 (1941).
²⁶⁾ *H. Gilman*, *B. Hofferth*, *H. W. Melvin* und *G. E. Dunn*, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5767 (1950).

[146/83]