

# Acetylierung von *N*-(Trimethylsilyl)ketenimininen: *N*-Acylketenimine und $\alpha$ -Cyanketone

Stefan Meier und Ernst-Ulrich Würthwein\*

Organisch-chemisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität Münster,  
Orléansring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 17. April 1990

**Key Words:** Ketenimines, *N*-silyl- and *N*-acyl- / Nitrile anions /  $\alpha$ -Cyano ketones / Regiochemistry of acylation reactions / Calculations, MNDO

## Acylation of *N*-(Trimethylsilyl)ketenimines: *N*-Acylketenimines and $\alpha$ -Cyano Ketones

The acylation reactions of *N*-(trimethylsilyl)ketenimines **1** with different acyl halides **4** yields *N*-acylketenimines **2** and/or  $\alpha$ -cyano ketones **3**, depending on the substitution pattern of compounds **1** and the halogen atom in **4**. In some cases, novel adducts of enamide type **5**, **6** are isolated. The new *N*-acylketenimines **2a**, **b** are stable at room temperature and have

been fully characterized; compounds **2c**, **d**, however, were found to dimerize yielding the 1,3,5-oxadiazines **7**. For comparison, the analogous acylation reactions of nitrile anions were also studied. MNDO calculations are used to rationalize the regiochemistry in terms of kinetic and thermodynamic control.

*N*-Silylimine<sup>1)</sup> sind wertvolle Reagentien zur nucleophilen Einführung von Iminogruppen in organische Moleküle; man verwendet sie vorteilhaft anstelle von NH-Iminen oder Imin-Anionen, die viel weniger stabil und häufig unzugänglich sind.

Über die synthetische Verwendung von *N*-Silylketenimininen **1**, die gegenüber *N*-Silyliminen eine zusätzliche kumulierte Doppelbindung enthalten, ist hingegen nur wenig bekannt<sup>2)</sup>. Sie können in gleicher Weise als Syntheseäquivalente für die sehr instabilen und kaum zugänglichen NH-Ketenimine<sup>3)</sup> angesehen werden.

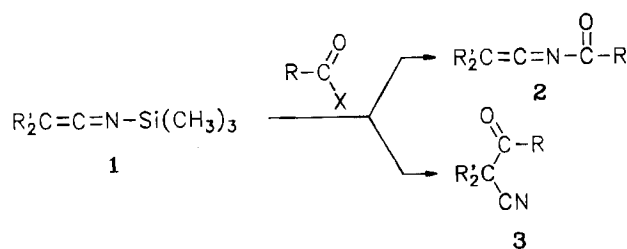
Im Rahmen unserer Untersuchungen über Amide mit einem zweifach koordinierten Stickstoffatom<sup>4)</sup> berichten wir hier über einen neuen Zugang zur Klasse der *N*-Acylketenimine **2**, die Acylierung von *N*-Silylketenimininen **1**. Diese Homologen der *N*-Silylimine verfügen allerdings über zwei nucleophile Zentren, nämlich am Stickstoffatom und an C-2. Die Untersuchung der Regiochemie und deren mögliche Beeinflussung sind die zentralen Fragen dieser Untersuchung.

Aus den Arbeiten von Frainnet et al.<sup>5)</sup> ist bekannt, daß *N*-(Trimethylsilyl)diphenylketenimin von Acylierungsmitteln ausschließlich an C-2 angegriffen wird, wobei substituierte  $\alpha$ -Cyanketone **3** gebildet werden. Wir konnten diese Ergebnisse bestätigen<sup>6)</sup>. In der Literatur findet sich offenbar kein Hinweis auf eine *N*-Acylierung von *N*-Silylketenimininen **1**, die zu den wenig untersuchten *N*-Acylketenimininen **2** führen sollte. Von Wentrup et al.<sup>7)</sup> wurde über die Blitzlichtpyrolyse von 4-Benzyliden-5(4*H*)-oxazolen berichtet; die Verbindungen **2** wurden bei tiefer Temperatur IR-spektroskopisch nachgewiesen. Die Staudinger-Reaktion von Diphenylketen mit *N*-Acyliminophosphoranen führt nach Arbeiten von Zbiral et al.<sup>8)</sup> ebenfalls zu **2** (IR-Nachweis). Capuano et al.<sup>9)</sup> nutzten die Wittig-Reaktion von *N*-Acylisocyanaten mit Methylenphosphoranen als Darstellungsweg; die Verbindungen **2** wurden allerdings nicht isoliert, sondern in situ weiter umgesetzt. Eckhardt und Perst<sup>10)</sup> formulierten ein konjugiertes *N*-Acylketenimin als Zwischenstufe bei der Belichtung von 2,4-Cyclohexadienimininen.

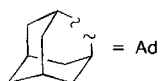
Zum Vergleich mit den Reaktionen der *N*-Silylketenimine haben wir zusätzlich die durch Deprotonierung von Nitrilen zugänglichen Nitril-Lithium-Verbindungen<sup>11)</sup> auf ihre Regioselektivität bei Acylierungsreaktionen überprüft.

## Darstellung der *N*-Silylketenimine **1**

Um bei den Acylierungsversuchen die Bildung der *N*-Acylketenimine **2** zu fördern, konzentrierten wir uns in dieser Studie auf die Untersuchung solcher neuartiger *N*-(Trimethylsilyl)ketenimine **1**, die durch sterisch anspruchsvolle Gruppen an C-2 substituiert sind. Aus Di-*tert*-butylacetonitril<sup>12)</sup> (über Di-*tert*-butylketen<sup>13)</sup>) und 2-Adamantancarbonitril<sup>14)</sup> konnten durch Deprotonierung und Umsetzung mit Chlortrimethylsilan die bislang nicht beschriebenen *N*-Silylketenimine *N*-(Trimethylsilyl)di-*tert*-butylvinylidenamin (**1a**) und *N*-(Trimethylsilyl)-2-adamantylidenmethyl-enamin (**1b**) in 68% bzw. 87% Ausbeute erhalten werden. In gleicher Weise wurde das schon von Frainnet et al. beschriebene Diphenyl-Derivat **1c** hergestellt<sup>20)</sup>.

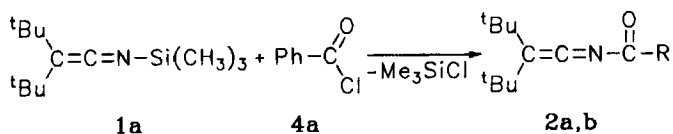


1	R'	2	R'	R	3	R'	R
a	<i>t</i> Bu	a	<i>t</i> Bu	Ph	a	Ad	Ph
b	Ad	b	<i>t</i> Bu	OMe	b	Ad	OMe
c	Ph	c	Ad	OPh	c	Ph	OPh
		d	Ad	OMe	d	Ph	4-Tol
		e	Ph	OMe	e	Ph	Ph
		f	Ph	OEt			
		g	Ph	Ph			
		h	Ph	Me			



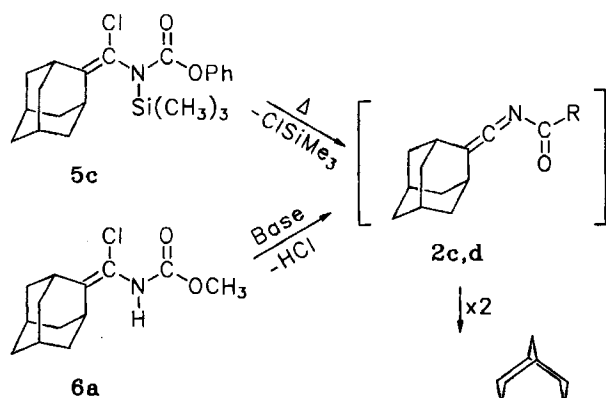
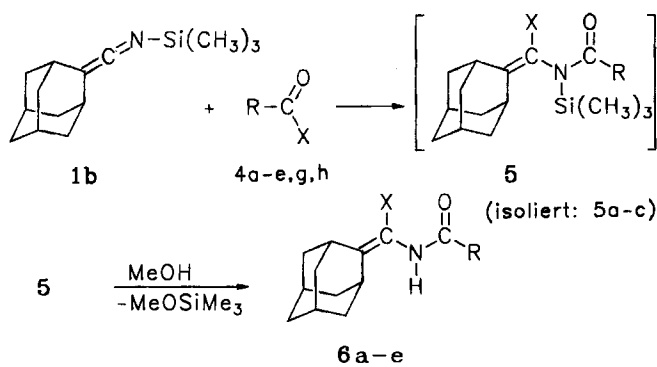
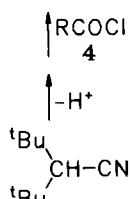
## Acylierungsversuche

Das Di-*tert*-butyl-Derivat **1a** wird wie erwartet von Benzoylchlorid (**4a**) in Dichlormethan am Stickstoffatom unter Bildung von *N*-Di-*tert*-Butylvinylidenbenzamid (**2a**) angegriffen, das nach Destillation in 52% Ausbeute erhalten wer-



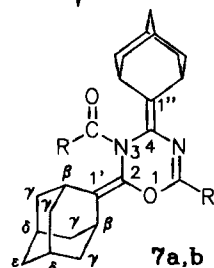
4	X	R
a	Cl	Ph
b	Cl	OMe
c	Cl	OEt
d	Cl	OPh
e	Cl	Me
f	Cl	4-Tol
g	Br	Ph
h	Br	Me
i	F	Ph

5	X	R
a	Cl	OMe
b	Cl	OEt
c	Cl	OPh



6	X	R
a	Cl	OMe
b	Cl	OPh
c	Cl	Me
d	Cl	Ph
e	Br	Me
f	Br	Ph

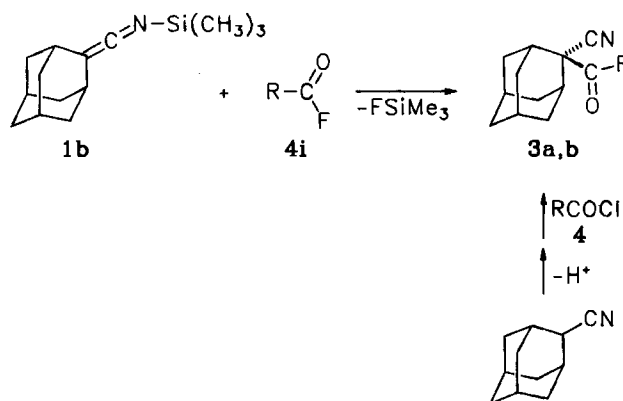
7	R
a	OPh
b	OMe



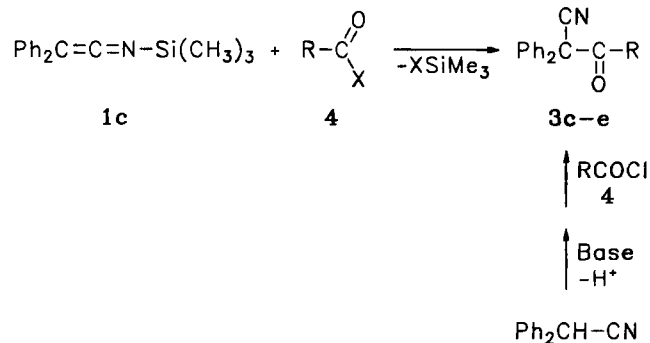
den konnte. Diese Substanz ist allerdings auch einfacher durch Deprotonierung von Di-*tert*-butylacetonitril mit Lithium-diethylamid (aus *n*-Butyllithium und Diethylamin) und Abfangen der intermediären Lithium-Verbindung mit Benzoylchlorid (**4a**) erhältlich; analog reagiert die Lithium-Verbindung auch mit Chlorameisensäure-methylester (**4b**) zum Carbaminsäure-Derivat **2b**. Hinweise auf eine konkurrierende Reaktion an C-2 fanden sich nicht. Neben den von uns (s. u.) untersuchten Diphenyl-substituierten *N*-Acylketenimininen **2e,f** handelt es sich bei **2a** und **2b** um die bisher einzigen isolierbaren, bei Raumtemperatur stabilen Vertreter dieser hochreaktiven Substanzklasse, die vollständig charakterisiert werden konnten.

Die Acylierungsreaktionen des Adamantyl-Derivates **1b** lassen sich durch Wahl der Reagentien **4** hinsichtlich der Regiochemie kontrollieren. Sowohl Carbonsäurechloride **4a–e** als auch Carbonsäurebromide **4g,h** greifen zunächst am Stickstoffatom unter Bildung von **5** an; im Gegensatz zur Reaktion von **1a** jedoch findet man Addition an die C=N-Bindung, nicht aber Substitution der Silylgruppe durch den Acylrest. Die erwartete spontane Abspaltung von Trimethylsilyl-halogenid findet zumindest bei Raumtemperatur nicht statt. In einigen Fällen konnten die neuartigen *N*-Acyl-*N*-silyl- $\alpha$ -halogen-enamine **5** in guten Ausbeuten isoliert werden (**5a** und **b**). Diese Substanzen sind extrem feuchtigkeitsempfindlich; beim Versuch der Destillation von **5c** tritt langsame Eliminierung von Trimethylsilyl-halogenid ein; das entstehende *N*-Acylketenimin **2c** ist unter diesen Bedingungen jedoch nicht isolierbar, da es spontan zu dem 1,3,5-Oxadiazin **7a** dimerisiert. Durch kontrollierte Methanolyse können die silylierten Verbindungen **5** in die stabileren  $\alpha$ -Halogen-enamide **6** übergeführt werden; mit Hilfe von Aminbasen läßt sich aus ihnen Halogenwasserstoff eliminieren. Aus **6a** z. B. erhält man dann das *N*-Acylketenimin-Dimer **7b**; das intermediäre *N*-Acylketenimin **2d** läßt sich unter den notwendigen Reaktionsbedingungen nicht isolieren, aber IR-spektroskopisch nachweisen (Cumulenebande bei  $2020\text{ cm}^{-1}$ , die bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden verschwindet).

Benzoylfluorid (**4i**) hingegen greift das Adamantyl-System **1b** an C-2 der Ketenimin-Gruppierung an, trotz der sterischen Behinderung durch den Adamantyl-Rest; als einziges Produkt wurde das  $\alpha$ -Cyanketon **3a** in 77% Ausbeute erhalten.



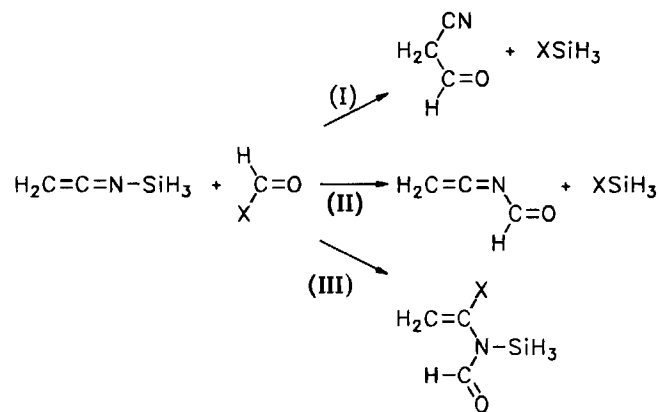
Zum Vergleich wurden auch zwei Versuche zur Acylierung der aus 2-Adamantancarbonitril durch Deprotonierung mit Lithium-diisopropylamid zugänglichen Nitril-Lithium-Verbindung durchgeführt. Die untersuchten Acylierungsmittel **4a** und **4b** ergaben das entsprechende  $\alpha$ -Cyanketon **3a**, **3b** in 69 bzw. 76% Ausbeute. Hinweise auf *N*-Acylierung fanden sich nicht.



Das sterisch weniger gehinderte *N*-(Trimethylsilyl)diphenylketenimin (**1c**) reagiert mit allen untersuchten Acylierungsmitteln **4d**, **4f**, **4g** und **4i** ausschließlich unter Bildung der  $\alpha$ -Cyanketone **3c–e**, wie auch zum Teil schon vor Freinnet et al.<sup>5</sup> berichtet worden war. Dieselben Verbindungen **3c** und **3d** konnten jetzt auch durch Deprotonierung von Diphenylacetonitril und nachfolgende Acylierung erhalten werden.

**MNDO-Berechnungen zur Acylierung von *N*-Silylketenimininen**

Zur Deutung der experimentellen Ergebnisse wurden MNDO-Modellberechnungen<sup>15</sup> am unsubstituierten Grundkörper (*N*-Silylketenimin) durchgeführt. Der größte HOMO-Koeffizient befindet sich demnach am  $\beta$ -Kohlenstoffatom, die höchste Ladungsdichte hingegen wie erwartet am Stickstoffatom. Die Bildungswärme des *C*-Acylierungsproduktes  $\alpha$ -Cyanacetaldehyd (–6.9 kcal/mol) ist um ca. 20.4 kcal/mol niedriger als die des isomeren *N*-Formylketenimins. Eine thermodynamisch kontrollierte Reaktion sollte also im Falle des Grundkörpers zum *C*-Acylierungsprodukt führen; kinetische Kontrolle könnte möglicherweise (z. B. ladungskontrolliert) das instabilere *N*-Acylketenimin ergeben.



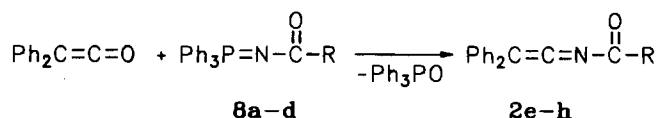
Tab. 1. Berechnete Reaktionswärmen  $\Delta H_R$  [kcal/mol] für die Reaktionen I–III (MNDO-Ergebnisse)

X	$\Delta H_R$ (I)	$\Delta H_R$ (II)	$\Delta H_R$ (III)
Cl	–40.4	–18.9	–25.2
Br	–28.7	–7.3	–27.1
F	–15.4	6.1	–26.0

Auch die Natur des Carbonsäurehalogenids wurde bei den Berechnungen berücksichtigt (Tab. 1): In Abhängigkeit vom Carbonsäurehalogenid wurden die Reaktionswärmen für die drei Modellreaktionen I, II und III ermittelt. Demnach ist die Acylierung an C-2 bei Verwendung von Formylfluorid deutlich und bei Formylchlorid geringfügig thermodynamisch bevorzugt (Reaktion I); die Differenzen in den berechneten Reaktionswärmen spiegeln vor allem die Unterschiede in den C–X- und Si–X-Bindungsstärken wider, wobei die Si–F-Bindungsbildung besonders maßgebend ist. Für Formylbromid ist die Addition (Reaktion III) am stärksten exotherm, da die Bildung der sehr schwachen Si–Br-Bindung vermieden werden kann. Die chemisch interessanteste Reaktion II ist in allen Fällen gegenüber den Konkurrenzprozessen I und III benachteiligt; sie ist, wie experimentell am Beispiel der Acylierung von *N*-Trimethylsilyldi-*tert*-Butylketenimin gezeigt werden konnte, nur dann realisierbar, wenn Reaktion I (und wahrscheinlich auch Reaktion III) aus sterischen Gründen behindert ist.

**Darstellung von *N*-Acylketenimininen durch Staudinger-Reaktion**

In Anlehnung an das von Zbiral et al.<sup>8</sup> gefundene Verfahren setzten wir Diphenylketen mit einer Reihe von *N*-Acyliminophosphoranen **8**<sup>16</sup> um und erhielten die neuen *N*-Acylketenimine **2e–h**. Während die Isolierung der Carbonsäureester **2e, f** in 76 bzw. 80% Ausbeute gelang, konnten die empfindlicheren Amide **2g, h** nur als Rohprodukte IR-spektroskopisch charakterisiert werden.



8	R
a	OMe
b	OEt
c	Ph
d	Me

Di-*tert*-Butylketen läßt sich nach dieser Methode nicht mit *N*-Acyliminophosphoranen umsetzen; vermutlich sind sterische Gründe dafür verantwortlich.

**Spektroskopische Eigenschaften der *N*-Acylketenimine 2**

Die IR-Spektren (Tab. 2) der *N*-Acylketenimine **2** sind durch zwei intensive Absorptionsbanden im Bereich von

1650–2100  $\text{cm}^{-1}$  gekennzeichnet. In Analogie zu Ketenenimin und *N*-Silylketenimin ordnen wir die Bande bei höheren Wellenzahlen (1970–2040  $\text{cm}^{-1}$ ) der asymmetrischen Cumulen-Valenzschwingung zu. Die Bande bei niedrigerer Wellenzahl (1650–1740  $\text{cm}^{-1}$ ) führen wir auf die Carbonyl-Valenzschwingung zurück; sie liegt im charakteristischen Bereich der *N*-Methylencarbonsäureamide oder *N*-Methylencarbaminsäureester<sup>4)</sup>.

Tab. 2. Spektroskopische Daten der stabileren *N*-Acylketenimine 2

Nr.	R'	R	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]		<sup>13</sup> C-NMR		
			C=C=N	C=O	C=C=N	C=C=N	C=O
2a	<i>t</i> Bu	Ph	2010	1690	87.5	169.9	173.1
2b	<i>t</i> Bu	OMe	2000	1740	87.9	201.8	157.9
2e	Ph	OMe	2020	1750	78.5	197.9	155.8
2f	Ph	OEt	2020	1745	77.4	196.7	154.3
2g	Ph	Ph	2020	1690			
2h	Ph	Me	2020	1730			

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 2 enthalten kaum Strukturinformationen, sind aber zur Reinheitskontrolle nützlich. Wichtiger sind die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tab. 2). Darin erscheinen die Cumulensignale bei sehr verschiedenem Feld: das Tieffeldsignal ( $\delta = 196\text{--}202$ ) wird dem sp-hybridisierten C-1 zugeordnet, das bei hohem Feld ( $\delta = 77\text{--}88$ ) dem sp<sup>2</sup>-hybridisierten C-2<sup>17)</sup>. Die Carbonylkohlenstoffsignale ( $\delta = 154\text{--}173$ ) findet man im üblichen Amid- oder Carbamidbereich. Die Spektren von 2e lassen bei Raumtemperatur und auch bei tiefer Temperatur ( $-100^\circ\text{C}$ ) nur einen einfachen Signalsatz erkennen; dynamische Phänomene in dem entsprechenden Energiebereich können daher direkt nicht nachgewiesen werden; auf Grund von Berechnungen<sup>18)</sup> sind jedoch rasche Rotationen um die C–N-Bindung und Inversionen am Stickstoffatom anzunehmen (vgl. auch Lit.<sup>4)</sup>). Das alkyl-substituierte Derivat 2b wurde auch UV-spektroskopisch vermessen; die intensitätsarme Absorption bei 202 nm ( $\lg \epsilon = 2.7$ ; *n*-Hexan) wird dem  $\pi\text{--}\pi^*$ -Übergang zugeordnet (vgl. Lit.<sup>19)</sup>).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für hilfreiche Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter strengem Feuchtigkeitsausschluss ( $\text{N}_2$ ) in wasserfreien Lösungsmitteln ausgeführt. – IR: Acculab 1, 3 und 8 der Fa. Beckman, PE 298 der Fa. Perkin-Elmer. – <sup>1</sup>H-NMR: JNM-C-60-HL (60 MHz), JMX-PMX-60 (60 MHz) und JNM-GX-400 (400 MHz) der Fa. Jeol, WM 300 (300 MHz) und AM 360 (360 MHz) der Fa. Bruker, TMS als interner Standard. – <sup>13</sup>C-NMR: JNM-PS-100 (25.15 MHz) und JNM-GX-400 (100 MHz) der Fa. Jeol, WM 300 (75.47 MHz) und AM 360 (90.56 MHz) der Fa. Bruker, TMS als interner Standard. – MS: MAT 312 der Fa. Finnigan. – Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

**Darstellung von *N*-(Trimethylsilyl)vinylidenaminen 1.** – Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung des sek. Amins in 20 ml THF tropft man bei  $-78^\circ\text{C}$  eine äquivalente Menge 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan. Nach 30 min. Rühren tropft man eine

Lösung des entsprechenden Nitrils in 25 ml THF zu und läßt danach auf Raumtemp. aufwärmen. Nach angegebener Reaktionszeit hat sich eine gelbe bis tiefgelbe Lösung gebildet, die nun wieder auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit einer Lösung von Chlortrimethylsilan in 10 ml THF versetzt wird. Dabei erfolgt deutliche Farbaufhellung. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. werden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt, der Rückstand wird in 25 ml *n*-Hexan aufgenommen und ausgefallenes Lithiumchlorid abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und der Rückstand fraktionierend destilliert.

***N*-(Trimethylsilyl)di-*tert*-butylvinylidenamin (1a):** Aus 0.274 g (3.75 mmol, 0.388 ml) Diethylamin, 2.34 ml (3.75 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung, 0.50 g (3.26 mmol) Di-*tert*-butylacetonitril<sup>12)</sup> und 0.90 g (8.28 mmol, 1.04 ml) Chlortrimethylsilan erhält man nach 24 stdg. Reaktionszeit und nachfolgender Destillation eine blaßgelbe Flüssigkeit; Ausb. 0.50 g (68%) 1a; Sdp.  $70\text{--}72^\circ\text{C}/10$  Torr. – Das Produkt ist nach <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Auswertung zu ca. 10% mit Nitril verunreinigt. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2950$   $\text{cm}^{-1}$  (s), 2900 (m), 2860 (m, CH, aliph.), 2050 (s), 2020 (vs, C=C=N), 1470 (m, br.), 1380 (w), 1360 (m), 1345 (w), 1250 (s), 1230 (m), 1185 (m). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.21$  [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.16 [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. – <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -0.31$  [Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.41 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.21 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 69.41 (C=C=N), 192.7 (C=C=N).

***N*-(Trimethylsilyl)-2-adamantylidenmethylenamin (1b):** Aus 2.02 g (20 mmol, 2.80 ml) Diisopropylamin, 12.5 ml (20 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung, 3.23 g (20 mmol) 2-Adamantanonitril<sup>14)</sup> und 4.35 g (40 mmol, 5.08 ml) Chlortrimethylsilan erhält man (nach 2 h Reaktionszeit) eine gelbe Flüssigkeit; Ausb. 4.0 g (86%) 1b; Sdp.  $69\text{--}71^\circ\text{C}/0.05$  Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2940$   $\text{cm}^{-1}$  (s), 2900 (s), 2830 (s, CH, aliph.), 2020 (vs, C=C=N), 1245 (s), 840 (s, br., SiMe<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.27$  (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.95 (m, br., 12H, Ad.-H), 2.55 (m, br., Ad-β-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.81$  (q, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 119.6 Hz, SiMe<sub>3</sub>), 28.33 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 119.7 Hz, Ad-δ-C), 29.50 (d, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 131.8 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-Cα</sub> = 42.4 Hz, Ad-β-C), 37.10 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 125.7 Hz, Ad.-ε-C), 38.48 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128.4 Hz, Ad.-γ-C), 57.70 (s, <sup>1</sup>J<sub>C-Cβ</sub> = 42.4 Hz, <sup>1</sup>J<sub>C-C1</sub> = 92 Hz, Ad.-α-C), 192.29 (s, <sup>1</sup>J<sub>CC</sub> = 92 Hz, C=N).

***N*-Acylketenimin 2a durch Acylierung von 1a:** Zu einer Lösung von 135 mg (0.6 mmol) 1a in 10 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 84.2 mg (0.6 mmol, 70  $\mu\text{l}$ ) Benzoylchlorid (4a) in 5 ml Dichlormethan und erhitzt anschließend 2 h unter Rückfluß. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird durch Kurzwegdestillation gereinigt. Man erhält 2a als gelbes, viskoses Öl; Ausb. 80 mg (52%); Sdp.  $85\text{--}87^\circ\text{C}$  (Ölbadtemp.)/0.01 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3060$   $\text{cm}^{-1}$  (vw, CH, arom.), 2960 (m), 2900 (w), 2860 (w, CH, aliph.), 2040 (m, sh), 2010 (s), 1970 (m, sh, C=C=N), 1690 (s, C=O), 1600 (w), 1580 (vw), 1480 (w), 1460 (w, sh), 1450 (w), 1390 (w), 1365 (w), 1350 (m), 1310 (w), 1235 (s), 1210 (m). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.28$  [s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 7.53 (m, 3H, *p*-, *m*-H), 8.13 (m, 2H, *o*-H). – <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 31.96$  [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.59 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 86.50 (C=C=N), 128.5 (C<sub>o/m</sub>), 130.0 (C<sub>o/m</sub>), 132.2 (C<sub>i</sub>), 133.7 (C<sub>p</sub>), 173.1 (C=O), 196.6 (C=C=N). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 257 (1) [M<sup>+</sup>], 122 (16), 105 (100) [PhCO<sup>+</sup>], 77 (84) [Ph<sup>+</sup>], 57 (74) [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>]. – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 199.8 nm (4.390), 236.8 (4.100), 355.2 (2.710).

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}$  (257.5) Ber. C 79.33 H 9.01 N 5.44  
Gef. C 79.22 H 8.94 N 5.65

## Acylierung von 1b

**Acylierung unter Erhaltung der Silylgruppierung: Enamide 5.** – Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von *N*-Silylketenimin

**1b** in 20 ml Dichlormethan tropft man bei 0°C eine Lösung von Chlorameisensäureester in 10 ml Dichlormethan. Danach läßt man auf Raumtemp. aufwärmen und rührt noch weitere 24 h, wobei Entfärbung der zunächst blaßgelben Lösung erfolgt. Im Vakuum werden danach alle flüchtigen Bestandteile entfernt, und der Rückstand wird destilliert.

**Enamid 5a** durch Addition von Chlorameisensäure-methylester (**4b**): Aus 1.5 g (6.4 mmol) **1b** und 0.6 g (6.4 mmol, 0.5 ml) **4b** erhält man nach Kurzwegdestillation ein farbloses, viskoses Öl, das als *N*-Silylenamid **5a** identifiziert wird; Ausb. 1.85 g (88%); Sdp. 110–115°C (Ölbadtemp.)/0.05 Torr. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2940 cm<sup>-1</sup> (m, sh), 2900 (s), 2840 (s, CH, aliph.), 1720 (s), 1690 (s, C=O), 1650 (w, C=C), 1430 (m), 1295 (s), 1285 (s), 1260 (s), 1240 (s), 1230 (s). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 0.28 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.85 (m, br., 12H, Ad.-H), 2.68, 3.07 (2 m, br., 2H, Ad.- $\beta$ -H), 3.72 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (25 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -0.91 (SiMe<sub>3</sub>), 27.29, 27.38 (Ad.- $\delta$ -C), 33.48, 33.92 (Ad.- $\beta$ -C), 36.22 (Ad.- $\epsilon$ -C), 37.33, 37.39, 37.46, 37.94 (Ad.- $\gamma$ -C), 52.23 (OCH<sub>3</sub>), 116.68 (Ad.- $\alpha$ -C), 142.24 (=C–Cl), 156.85 (C=O). – MS (70 eV, 150°C):  $m/z$  (%) = 327 (20) [M<sup>+</sup>] (Cl-Isotopenmuster), 292 (3) [M<sup>+</sup> – Cl], 255 (10) [M<sup>+</sup> – Me<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>], 223 (84) [M<sup>+</sup> – Me<sub>3</sub>SiOMe], 188 (22) [Ad=C=N=C=O<sup>+</sup>], 160 (63) [AdCN<sup>+</sup>], 147 (100) [C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>]<sup>+</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>ClNO<sub>2</sub>Si (327.9) Ber. C 58.60 H 7.99 N 4.27  
Gef. C 59.03 H 8.02 N 4.42

**Enamin 5b** durch Addition von Chlorameisensäure-ethylester (**4c**): Aus 1.05 g (4.5 mmol) **1b** und 0.55 g (5.0 mmol, 0.48 ml) **4c** erhält man nach Kurzwegdestillation ein farbloses Öl; Ausb. 1.20 g (78%) **5b**; Sdp. 120–125°C (Ölbadtemp.)/0.05 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2990 cm<sup>-1</sup> (m), 2960 (s, sh), 2920 (vs), 2860 (s, CH, aliph.), 1730 (s), 1700 (s, C=O), 1660 (m, C=C), 1455 (m), 1300 (s), 1290 (s), 1275 (s), 1260 (s), 1250 (s), 1190 (m). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 0.27 (s, 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.25 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.83 (m, br., 12H, Ad.-H), 2.68, 3.03 (2 m, br., 2H, Ad.- $\beta$ -H), 4.13 (q, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -0.71 (SiMe<sub>3</sub>), 14.03 (CH<sub>3</sub>), 27.38, 27.47 (Ad.- $\delta$ -C), 33.54, 34.02 (Ad.- $\beta$ -C), 36.31 (Ad.- $\epsilon$ -C), 37.41, 37.47, 37.57, 38.08 (Ad.- $\gamma$ -C), 61.28 (OCH<sub>2</sub>), 116.89 (Ad.- $\alpha$ -C), 142.20 (=C–Cl), 156.43 (C=O). – MS (70 eV, 20°C):  $m/z$  (%) = 341 (38) [M<sup>+</sup>, Cl-Isotopenmuster], 306 (100) [M<sup>+</sup> – Me<sub>2</sub>SiOEt], 188 (23) [Ad=C=N=C=O<sup>+</sup>], 160 (72) [AdCN<sup>+</sup>], 147 (86) [C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>]<sup>+</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>ClNO<sub>2</sub>Si (341.9) Ber. C 59.71 H 8.25 N 4.10  
Gef. C 60.36 H 8.37 N 4.31

**Enamid 5c** durch Addition von Chlorameisensäure-phenylester **4d** und dessen thermische Reaktion zu Oxadiazin **9a**: Aus 0.68 g (2.91 mmol) **1b** und 0.46 g (2.91 mmol, 0.37 ml) **4d** erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum einen viskosen Rückstand, dessen IR-Spektrum auf ein Additionsprodukt **5c** hinweist. – IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3020 cm<sup>-1</sup> (vw, CH, arom.), 2920 (vs), 2840 (m, CH, aliph.), 1720 (s), 1700 (vs, C=O), 1645 (w, C=C), 1590 (w), 1490 (m), 1440 (w), 1300–1250 (s, br.), 1200 (vs), 1170 (m), 1120 (m).

Beim Versuch der Destillation bricht bei 140°C/0.04 Torr das Vakuum zusammen und die Substanz in der Vorlage verfestigt sich zusehends. Aufnahme des Feststoffes in *n*-Hexan/Essigester und Umkristallisation liefert *2,4-Bis(2-adamantyliden)-6-phenoxy-4H-1,3,5-oxadiazin-3(2H)-carbonsäure-phenylester (7a)* als farblose, rhombische Kristalle; Ausb. 0.55 g (67%); Schmp. 205–207°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup> (vw), 3030 (vw, CH, arom.), 2910 (vs), 2890 (vs), 2840 (s, CH, aliph.), 1740 (s, C=O), 1710 (m), 1650 (s), 1640 (vs, C=N, C=C), 1585 (m), 1485 (m), 1445 (m), 1365 (m), 1350 (m), 1335 (m), 1315 (s), 1290 (vs), 1275 (vs), 1260 (vs), 1240 (vs), 1215

(vs), 1200 (vs), 1180 (s). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.50–2.10 (m, br., 24H, Ad.-H), 2.83 (m, br., 2H, Ad.- $\beta$ -H), 3.17 (m, br., 2H, Ad.- $\beta$ -H), 7.00–7.60 (m, 10H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 27.71, 27.83, 27.90, 28.15 (4 Ad.- $\delta$ -C), 29.50, 30.75, 31.72, 32.96 (4 Ad.- $\beta$ -C), 36.59, 36.87, 37.18, 37.29, 37.86 (br.), 38.03, 38.44, 38.94, 39.18 (10 C, Ad.- $\gamma$ , $\epsilon$ -C), 120.43 (C-1'/C-1''), 120.66 (C<sub>o</sub>), 121.39 (C<sub>o</sub>), 125.02 (C<sub>p</sub>), 125.56 (C<sub>p</sub>), 127.43 (C-1'/C-1''), 127.98 (C-2/C-4), 128.97 (C<sub>m</sub>), 129.24 (C<sub>m</sub>), 134.84 (C-4/C-2), 148.40 (C<sub>i</sub>), 151.00 (C<sub>i</sub>), 151.63 (C=N), 151.81 (C=O). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 562 (20) [M<sup>+</sup>], 469 (2) [M<sup>+</sup> – PhO], 441 (2) [M<sup>+</sup> – PhCO<sub>2</sub>], 400 (16) [M<sup>+</sup> – Ad=C=O], 281 (74), 237 (30), 180 (22), 160 (38) [AdCN<sup>+</sup>], 134 (43), 77 (100) [Ph<sup>+</sup>].

C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (562.7) Ber. C 76.84 H 6.81 N 4.98  
Gef. C 76.74 H 6.88 N 4.69

#### Acylierung unter Verlust der Silylgruppierung

$\alpha$ -Cyanketone **3** durch Acylierung mit Benzoylfluorid (**4i**): Zu einer Lösung von 1.25 g (5.4 mmol) **1b** in 20 ml Dichlormethan tropft man 0.67 g (5.4 mmol, 0.58 ml) **4i** in 20 ml Dichlormethan. Nach 72stdg. Rühren bei Raumtemp. ist die Reaktion beendet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält *2-Benzoyl-2-adamantancarbinolitril (3a)* als farblose Kristalle; Ausb. 1.1 g (77%); Schmp. 101–103°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3040 cm<sup>-1</sup> (w, CH, arom.), 2930 (m, sh), 2880 (s), 2830 (m, CH, aliph.), 2220 (w, CN), 1680 (s, C=O), 1595 (m, arom.), 1450 (m), 1445 (m), 1240 (s), 1220 (m). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.73, 2.00, 2.57 ppm (4 m, br., 12 Ad.-H), 2.73 (m, br., 2H, Ad.- $\beta$ -H), 7.57 (m, 3H, *p/m*-H), 8.03 (m, 2H, *o*-H). – <sup>13</sup>C-NMR (25.15 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.18 (Ad.- $\delta$ -C), 31.97, 34.28 (Ad.- $\gamma$ -C), 33.22 (Ad.- $\beta$ -C), 36.61 (Ad.- $\epsilon$ -C), 52.33 (Ad.- $\alpha$ -C), 120.37 (CN), 128.26 (*o/m*-C), 128.47 (*o/m*-C), 132.69 (*p*-C), 135.17 (*i*-C), 195.29 (C=O). – MS (70 eV, 50°C):  $m/z$  (%) = 265 (9) [M<sup>+</sup>], 179 (4), 105 (100) [PhCO<sup>+</sup>].

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO (265.5) Ber. C 81.47 H 7.22 N 5.28  
Gef. C 81.18 H 7.26 N 5.45

#### Enamide **6a–d** durch Acylierung mit Säurechloriden und anschließende Methanololyse

**Allgemeine Arbeitsvorschrift:** Zu einer Lösung von *N*-Silylketenimin in 20 ml Dichlormethan tropft man bei 0°C eine Lösung von Säurechlorid in 10 ml Dichlormethan. Nach beendeter Zugabe rührt man 24 h bei Raumtemp. und entfernt danach alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der Rückstand wird wieder in 20 ml Dichlormethan aufgenommen, mit Methanol versetzt und weitere 12 h gerührt. Anschließend wird erneut eingeeengt und der Rückstand umkristallisiert.

**Enamid 6a** durch Acylierung mit **4b**: Aus 2.65 g (11.35 mmol) **1b**, 1.07 g (11.35 mmol, 0.88 ml) **4b** und 0.36 g (11.35 mmol, 0.46 ml) Methanol erhält man nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan/Essigester farblose Kristalle von **6a**; Ausb. 2.5 g (86%); Schmp. 88–90°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3260 cm<sup>-1</sup> (s, br., NH), 2915 (m, sh), 2905 (s), 2895 (s), 2840 (m, CH, aliph.), 1705 (s, Amid I), 1665 (w, C=C), 1500 (s, Amid II), 1270 (s), 1245 (m), 1045 (m). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.84 (m, br., 12H, Ad.-H), 2.88 (m, br., 1H, Ad.- $\beta$ -H), 3.06 (m, br., 1H, Ad.- $\beta$ -H), 3.74 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.33 (s, br., 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR (25 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 27.42 (Ad.- $\delta$ -C), 33.79, 34.16 (Ad.- $\beta$ -C), 36.34 (Ad.- $\epsilon$ -C), 37.77, 38.07 (Ad.- $\gamma$ -C), 52.63 (OCH<sub>3</sub>), 111.3 (Ad.- $\alpha$ -C), 145.8 (=C–Cl), 154.8 (C=O). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 255 (94) [M<sup>+</sup>], 223 (28) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH], 220 (100) [M<sup>+</sup> – Cl], 219 (18) [M<sup>+</sup> – HCl], 196 (14), 188 (25), 160 (50).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>ClNO<sub>2</sub> (255.8) Ber. C 61.05 H 7.09 N 5.48  
Gef. C 61.04 H 7.24 N 5.68

**Enamid 6b durch Acylierung mit 4d:** Aus 1.02 g (4.37 mmol) **1b**, 0.68 g (4.37 mmol, 0.55 ml) **4d** und 0.14 g (4.37 mmol, 0.18 ml) Methanol erhält man nach Umkristallisation aus Nitromethan farblose Nadeln von **6b**; Ausb. 1.2 g (86%); Schmp. 173–175 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3280  $\text{cm}^{-1}$  (s, NH), 2940 (w, sh), 2900 (s), 2840 (m, CH, aliph.), 1710 (s, C=O), 1650 (w, C=C), 1590 (vw), 1485 (s), 1445 (w), 1335 (vw), 1320 (vw), 1250 (s), 1240 (s), 1220 (m, sh), 1210 (s), 1135 (m). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 1.83 (m, br., 12H, Ad.-H), 3.01 (m, br., 2H, Ad.- $\beta$ -H), 7.30 (m, 5H, arom. H), 9.53 (s, br., 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 27.03 (Ad.- $\delta$ -C), 33.49, 33.62 (Ad.- $\beta$ -C), 35.92 (Ad.- $\epsilon$ -C), 37.54, 37.77 (Ad.- $\gamma$ -C), 112.3 ( $\alpha$ -Ad.-C), 121.5 ( $\text{C}_o$ ), 125.3 ( $\text{C}_p$ ), 129.3 ( $\text{C}_m$ ), 143.8 (=C—Cl), 150.6 ( $\text{C}_i$ ), 152.6 (C=O). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 317 (3)  $[\text{M}^\oplus]$ , 281 (11)  $[\text{M}^\oplus - \text{HCl}]$ , 223 (52)  $[\text{M}^\oplus - \text{PhOH}]$ , 188 (14), 180 (10), 160 (57), 105 (32), 94 (76), 91 (57), 77 (100)  $[\text{Ph}^\oplus]$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClNO}_2$  (317.8) Ber. C 68.03 H 6.34 N 4.41  
Gef. C 68.02 H 6.38 N 4.41

**Enamid 6c durch Acylierung mit Acetylchlorid (4e):** Aus 0.51 g (2.18 mmol) **1b**, 0.17 g (2.18 mmol, 0.155 ml) **4e** und 0.07 g (2.18 mmol, 88  $\mu\text{l}$ ) Methanol erhält man nach Umkristallisation aus *n*-Hexan/Essigester farbloses, mikrokristallines **6c**; Ausb. 0.35 g (67%); Schmp. 150–152 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3200  $\text{cm}^{-1}$  (m, br., NH), 3140 (w), 2970 (vw), 2900 (s), 2880 (m, sh), 2840 (m, CH, aliph.), 1650 (vs, br., Amid I, C=C), 1505 (s, br., Amid II), 1440 (m), 1365 (m), 1345 (w), 1335 (vw), 1320 (vw), 1290 (vw), 1270 (m), 1240 (m), 1220 (vw), 1210 (vw), 1130 (m). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.87 (m, br., 12H, Ad.-H), 2.10 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.77 (m, br., 1H, Ad.- $\beta$ -H), 3.10 (m, br., 1H, Ad.- $\beta$ -H), 7.10 (s, br., 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 19.83, 22.92 ( $\text{CH}_3$ ), 27.35, 27.55 (Ad.- $\delta$ -C), 33.87, 34.14, 34.20, 34.38 (Ad.- $\beta$ -C), 36.26, 36.52 (Ad.- $\epsilon$ -C), 37.82, 37.97, 38.26 (Ad.- $\gamma$ -C), 110.7, 113.1 (Ad.- $\alpha$ -C), 145.3, 147.7 (=C—Cl), 166.9, 173.9 (C=O). Die doppelte Zahl von Signalen ist vermutlich auf Amid-Rotamere zurückzuführen. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 239 (22)  $[\text{M}^\oplus]$ , 199 (56), 197 (100)  $[\text{M}^\oplus - \text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}]$ , 162 (86), 161 (84), 140 (52), 119 (62), 104 (70), 91 (76), 77 (78), 65 (60), 53 (57), 51 (70).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ClNO}$  (239.8) Ber. C 65.13 H 7.57 N 5.84  
Gef. C 64.96 H 7.54 N 5.99

**Enamid 6d durch Acylierung mit Benzoylchlorid (4a):** Aus 0.72 g (3.08 mmol) **1b**, 0.43 g (3.08 mmol, 0.36 ml) **4a** und 0.10 g (3.08 mmol, 0.125 ml) Methanol erhält man ohne Umkristallisation schwer lösliches, farbloses **6d**; Ausb. 0.71 g (76%); Schmp. 195–196 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3240  $\text{cm}^{-1}$  (s, br., NH), 2920 (s), 2900 (s, sh), 2850 (m, CH, aliph.), 1665 (m, C=C), 1650 (vs, C=O), 1600 (w), 1580 (w), 1500 (s), 1480 (s), 1450 (m), 1340 (vw), 1300 (m), 1285 (m), 1245 (m), 1220 (vw), 1160 (m), 1105 (w). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.90 (m, br., 12H, Ad.-H), 2.81 (m, br., 1H, Ad.- $\beta$ -H), 3.17 (m, br., 1H, Ad.- $\beta$ -H), 7.13 (s, br., 1H, NH), 7.50 (m, 3H, *p*-, *m*-H), 7.77 (m, 2H, *o*-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\delta$  = 27.11 (Ad.- $\delta$ -C), 33.57, 33.82 (Ad.- $\beta$ -C), 35.99 (Ad.- $\epsilon$ -C), 37.66, 37.82 (Ad.- $\gamma$ -C), 112.4 (Ad.- $\alpha$ -C), 127.6 ( $\text{C}_{oim}$ ), 128.5 ( $\text{C}_{oim}$ ), 131.9 ( $\text{C}_p$ ), 133.2 ( $\text{C}_i$ ), 143.7 (=C—Cl), 165.2 (C=O). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 301 (5)  $[\text{M}^\oplus]$ , 266 (8)  $[\text{M}^\oplus - \text{Cl}]$ , 161 (23), 105 (100)  $[\text{PhCO}^\oplus]$ , 84 (32), 77 (64)  $[\text{Ph}^\oplus]$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{ClNO}$  (301.8) Ber. C 71.63 H 6.68 N 4.64  
Gef. C 70.95 H 6.65 N 4.75

#### Enamide 6e, f durch Acylierung mit Säurebromiden

**Enamid 6e durch Acylierung mit Acetylchlorid (4h):** Aus 0.60 g (2.57 mmol) **1b**, 0.32 g (2.57 mmol, 0.19 ml) **4h** und 82 mg (2.57 mmol, 104  $\mu\text{l}$ ) Methanol erhält man ohne Umkristallisation farbloses **6e**; Ausb. 0.42 g (58%); Schmp. 128–130 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3200  $\text{cm}^{-1}$  (m, br.), 3150 (w, sh, NH), 2920 (m, sh), 2900 (s), 2880

(m, sh), 2840 (m, CH, aliph.), 1665 (vs, br., Amid I, C=C), 1500 (m, br., Amid II), 1440 (w), 1365 (w), 1335 (vw), 1270 (m, br.), 1235 (m), 1220 (vw), 1125 (m). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.83 (m, br., 12H, Ad.-H), 2.05 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.83 (m, br., 1H, Ad.- $\beta$ -H), 3.03 (m, br., 1H, Ad.- $\beta$ -H), 7.23 (s, br., 1H, NH). Doppelter Signalsatz durch Amid-Rotamere (vgl. auch **6c**). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 20.14, 23.09 ( $\text{CH}_3$ ), 27.38, 27.57 (Ad.- $\delta$ -C), 34.51, 34.77 (Ad.- $\beta$ -C), 36.20, 36.45 (Ad.- $\epsilon$ -C), 36.96, 37.15 (Ad.- $\beta$ -C), 37.82, 37.99, 38.24 (Ad.- $\gamma$ -C), 101.0, 103.8 (Ad.- $\alpha$ -C), 149.0, 151.3 (=C—Br), 168.8, 173.8 (C=O). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 283 (45)  $[\text{M}^\oplus]$ , 241 (75)  $[\text{M}^\oplus - \text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}]$ , 204 (92)  $[\text{M}^\oplus - \text{Br}]$ , 161 (100), 134 (38), 119 (54), 104 (63), 91 (57), 79 (64), 77 (48)  $[\text{Ph}^\oplus]$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{BrNO}$  (284.2) Ber. C 54.94 H 6.38 N 4.93  
Gef. C 54.67 H 6.44 N 4.80

**Enamid 6f durch Acylierung mit Benzoylbromid (4g):** Aus 0.70 g (3.0 mmol) **1b**, 0.56 g (3.0 mmol, 0.36 ml) **4g** und 96 mg (3.0 mmol, 121  $\mu\text{l}$ ) Methanol erhält man einen blaßgelben, schwer löslichen Feststoff, der gut gewaschen und getrocknet wird. Aufgrund schlechter Löslichkeit und thermischer Instabilität konnte kein  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erhalten werden; Ausb. 0.55 g (53%) **6f**; Schmp. 181–183 °C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3240  $\text{cm}^{-1}$  (s, br., NH), 2920 (s), 2900 (s, sh), 2850 (s, CH, aliph.), 1660 (s, Amid I), 1650 (s, C=N), 1600 (vw), 1580 (vw), 1500 (s, Amid II), 1475 (s, br.), 1450 (m), 1340 (vw), 1300 (m), 1280 (s), 1240 (m), 1220 (vw), 1155 (m). —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.82, 1.90, 1.95 (m, br., 12H, Ad.-H), 2.87 (m, br., 1H, Ad.- $\beta$ -H), 3.10 (m, br., 1H, Ad.- $\beta$ -H), 7.26 (s, br., 1H, NH), 7.46 (m, 2H, *m*-H), 7.54 (m, 1H, *p*-H), 7.81 (m, 2H, *o*-H). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 345 (1)  $[\text{M}^\oplus]$ , 265 (20)  $[\text{M}^\oplus - \text{HBr}]$ , 161 (17), 105 (100)  $[\text{PhCO}^\oplus]$ , 77 (99)  $[\text{Ph}^\oplus]$ , 57 (74).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BrNO}$  (346.3) Ber. C 62.44 H 5.82 N 4.05  
Gef. C 62.20 H 5.88 N 3.89

**Oxadiazin 7b durch Umsetzung von 6a mit Triethylamin:** Eine Lösung von 2.5 g (9.8 mmol) **6a** in 25 ml *n*-Hexan wird mit einer Lösung von 1.09 g (10.8 mmol, 1.5 ml) Triethylamin in 10 ml *n*-Hexan versetzt. Danach wird bei Raumtemp. gerührt, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Im IR-Spektrum ist eine Cumulen-Bande erkennbar, die nach 72 h verschwindet. Der Niederschlag wird abgetrennt, das Filtrat im Vakuum eingengt und der Rückstand aus Nitromethan umkristallisiert: farblose Kristalle; Ausb. 1.75 g (81%); Schmp. 173–174 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2920  $\text{cm}^{-1}$  (s), 2860 (s, CH, aliph.), 1740 (s, C=O), 1710 (s, br., C=N), 1660 (s, br., C=C), 1450 (m), 1345 (m), 1335 (m), 1300 (s, br., C—O), 1250 (m), 1230 (w). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.60–2.10 (m, br., 20H, Ad.-H), 2.63, 2.67, 3.06, 3.35 (4 m, br., 4H, Ad.- $\beta$ -H), 3.75, 3.83 (2 s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 27.71, 27.76, 27.96, 28.11 (Ad.- $\delta$ -C), 29.33, 30.47, 31.37, 32.52 (Ad.- $\beta$ -C), 36.58, 36.88, 37.05, 37.12, 37.73, 37.84, 38.22, 38.72, 38.91 (Ad.- $\epsilon$ ,  $\gamma$ -C), 53.09 ( $\text{OCH}_3$ ), 54.71 ( $\text{OCH}_3$ ), 120.99 (C-1'/C-1''), 125.97 (C-2/C-4), 128.18 (C-1'/C-1''), 132.48 (C-4/C-2), 150.26 (C=N), 153.56 (C=O). — MS (70 eV, 95 °C):  $m/z$  (%) = 438 (86)  $[\text{M}^\oplus]$ , 379 (3)  $[\text{M}^\oplus - \text{CO}_2\text{Me}]$ , 278 (7)  $[\text{M}^\oplus - \text{AdCN}]$ , 276 (15)  $[\text{M}^\oplus - \text{Ad} = \text{C} = \text{O}]$ , 234 (12)  $[\text{M}^\oplus - \text{AdCN} - \text{CO}_2]$ , 219 (100)  $[\text{2d}^\oplus]$ .

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$  (438.6) Ber. C 71.21 H 7.81 N 6.39  
Gef. C 70.91 H 7.87 N 6.55

#### $\alpha$ -Cyanetone 3c–e durch Acylierung von 1c

**2-Cyan-2,2-diphenylacrylsäure-phenylester (3c):** Zu einer Lösung von 2.3 g (8.7 mmol) **1c** in 20 ml Dichlormethan tropft man 1.36 g (1.09 ml, 8.7 mmol) **4d** in 20 ml Dichlormethan und erhitzt zum Rückfluß. Die anfangs gelbe Lösung verfärbt sich zunehmend nach Tiefrot. Nach 72 h ist IR-spektroskopisch kein **1c** mehr nachweisbar. Im Ölpumpenvakuum wird die Lösung eingengt und der

Rückstand durch Kurzwegdestillation gereinigt. Als erste Fraktion siedet bei einer Ölbadtemp. von 30–60°C/0.02 Torr eine farblose Flüssigkeit (nicht umgesetztes **4d**; 0.4 g). Bei 160–180°C geht ein rotes, viskoses Öl über, das beim Stehenlassen erstarrt (Ausb. 1.7 g). Umkristallisation der zweiten Fraktion aus Hexan/Essigester ergibt 1.4 g (52%) **3c** als blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 107–108°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3050 cm<sup>-1</sup>, 3030 (vw, CH, arom.), 2240 (vw, CN), 1760 (s, C=O), 1600, 1585 (w, arom.), 1485 (w), 1450 (m), 1200 (s, C–O), 1180 (s). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.00–7.60 (m, Phenyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (25.15 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 58.73 (C–CN), 118.15 (CN), 120.64 (Phenoxy-*o*-C), 126.50 (Phenoxy-*p*-C), 127.80 (Phenyl-*o,m*-C), 128.92 (Phenyl-*o,m,p*-C), 129.41 (Phenoxy-*m*-C), 135.08 (Phenyl-*i*-C), 150.16 (Phenoxy-*i*-C), 165.63 (C=O). – MS (70 eV, 60°C):  $m/z$  (%) = 313 (40) [M<sup>+</sup>], 296 (18) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>], 193 (100) [Ph<sub>2</sub>CHCN<sup>+</sup>], 165 (40) [Fluorenyl<sup>+</sup>], 77 (9) [Ph<sup>+</sup>].

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (313.4) Ber. C 80.49 H 4.83 N 4.47  
Gef. C 80.44 H 4.94 N 4.58

**2-(4-Methylbenzoyl)-2,2-diphenylacetonitril (3d)**: Zu einer Lösung von 1.2 g (4.5 mmol) **1c** in 20 ml Dichlormethan tropft man 0.7 g (0.6 ml, 4.5 mmol) **4f** in 15 ml Dichlormethan und erhitzt zum Rückfluß. Nach 20 h ist IR-spektroskopisch kein **1c** mehr nachweisbar. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum verdampft, und der feste Rückstand wird aus Hexan/Essigester umkristallisiert: 0.55 g (39%) als farblose, rhombische Kristalle; Einengen der Mutterlauge ergibt weitere 0.5 g; Gesamtausbe. 1.05 g (75%); Schmp. 137–139°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3080 cm<sup>-1</sup>, 3040 (w, CH, arom.), 2970, 2940, 2880 (vw, CH, aliph.), 2240 (vw, CN), 1700 (s, C=O), 1600 (s, arom.), 1490 (m), 1440 (m), 1230 (s), 1185 (s). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.13 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 2H, Toly-*o*-H), 7.35 (s, 10H, Phenyl-H), 7.87 (d, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 2H, Toly-*m*-H). – <sup>13</sup>C-NMR (25.15 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.51 (CH<sub>3</sub>), 61.64 (C–CO), 120.37 (CN), 128.14 (Phenyl-*o,m*-C), 128.53 (Toly-*o,m*-C), 128.83 (Phenyl-*o,m*-C und Toly-*o,m*-C), 130.41 (Phenyl-*p*-C), 130.89 (Toly-*i*-C), 135.84 (Phenyl-*i*-C), 144.73 (Toly-*i*-C), 190.51 (C=O). – MS (70 eV, 80°C):  $m/z$  (%) = 311 (<1%) [M<sup>+</sup>], 193 (10) [Ph<sub>2</sub>CHCN<sup>+</sup>], 165 (12) [Fluorenyl<sup>+</sup>], 119 (100) [*p*-Tol–CO<sup>+</sup>], 91 (62) [PhCH<sub>2</sub><sup>+</sup>].

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>NO (311.4) Ber. C 84.86 H 5.50 N 4.50  
Gef. C 84.57 H 5.63 N 4.65

**2-Benzoyl-2,2-diphenylacetonitril (3e)**: Zu einer Lösung von 3.0 g (11.3 mmol) **1c** in 40 ml Dichlormethan tropft man bei 0°C 1.4 g (11.3 mmol) **4i** in 15 ml Dichlormethan und läßt nach beendeter Zugabe auf 20°C aufwärmen. Nach 20stdg. Rühren ist IR-spektroskopisch kein **1c** mehr nachzuweisen. Einengen der Lösung im Ölpumpenvakuum und Umkristallisieren des Rückstandes aus Hexan/Essigester führen zu 2.7 g (89%) **3e** als farblose, rhombische Kristalle mit Schmp. 126–127°C (Lit.<sup>5)</sup> 128°C). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3070 cm<sup>-1</sup>, 3040, 3020 (vw, CH, arom.), 2240 (w, CN), 1710 (s, C=O), 1600, 1580 (w, arom.), 1490 (m), 1450 (s), 1220 (s). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.37 (m, 13H, Phenyl-H), 7.95 (m, 2H, Benzoyl-*o*-H). – <sup>13</sup>C-NMR (70 eV, 70°C):  $\delta$  = 61.76 (C–CN), 120.22 (CN), 128.14 (d, Phenyl-*o,m*-C und Benzoyl-*o,m*-C), 128.59 (Benzoyl-*o,m*-C), 128.87 (Phenyl-*o,m*-C), 130.17 (Phenyl-*p*-C), 133.60 (Benzoyl-*p*-C und Phenyl-*p*-C), 135.63 (Benzoyl-*i*-C), 191.09 (C=O). – MS (70 eV, 70°C):  $m/z$  (%) = 297 (3) [M<sup>+</sup>], 193 (37) [Ph<sub>2</sub>CHCN<sup>+</sup>], 165 (63) [Fluorenyl<sup>+</sup>], 105 (100) [Ph–CO<sup>+</sup>], 77 (85) [Ph<sup>+</sup>].

**3e** entsteht aus **1c** und **4g** in 53% Ausbeute.

#### Acylierung von Nitril-Lithium-Verbindungen

$\alpha$ -Cyanketone **3a, b** durch Deprotonierung und Acylierung von **1b**. – Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von Diiso-

propylamin in 20 ml THF tropft man bei –78°C die äquivalente Menge 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan. Nach Zugabe rührt man noch 30 min bei –78°C und gibt dann eine Lösung von 2-Adamantancarbonitril in 10 ml THF zu. Nach weiterem 30min. Rühren läßt man auf Raumtemp. aufwärmen. Die gelbe Lösung wird im Vakuum bis zur Trockne (!) eingengt, der Rückstand in 10 ml THF gelöst und bei –78°C mit einer Lösung des Säurechlorids in 5 ml THF versetzt. Dabei entfärbt sich die Lösung vollständig. Nach 30min. Rühren bei –78°C läßt man auf Raumtemp. aufwärmen und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Der Rückstand wird mit *n*-Hexan/Essigester extrahiert, filtriert und nach erneutem Einengen umkristallisiert.

**2-Benzoyl-2-adamantancarbonitril (3a)**: Aus 0.30 g (3.0 mmol, 0.42 ml) Diisopropylamin, 1.88 ml (3.0 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung, 0.48 g (3.0 mmol) 2-Adamantancarbonitril und 0.84 g (6.0 mmol, 0.70 ml) **4a** erhält man nach Umkristallisation aus *n*-Hexan farblose Kristalle; Ausb. 0.55 g (69%); Schmp. 103°C. – Spektroskopische Daten: s. oben.

**2-Cyan-2-adamantancarbonsäure-methylester (3b)**: Aus 0.30 g (3.0 mmol, 0.42 ml) Diisopropylamin, 1.88 ml (3.0 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung, 0.48 g (3.0 mmol) 2-Adamantancarbonitril und 0.57 g (6.0 mmol, 0.46 ml) **4b** erhält man nach Kurzwegdestillation eine farblose, viskose Flüssigkeit, die in der Vorlage erstarrt. Umkristallisation aus *n*-Hexan liefert farblose Kristalle; Ausb. 0.5 g (76%); Sdp. 80–90°C (Ölbadtemp.)/0.02 Torr; Schmp. 55°C. – IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup> (s), 2860 (m, CH, aliph.), 2240 (vw, C≡N), 1750 (s, C=O), 1470 (vw), 1450 (m), 1430 (m), 1355 (w), 1340 (vw), 1290 (w), 1240 (s), 1220 (m), 1205 (m), 1165 (w), 1100 (m), 1060 (w). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 1.80, 1.97, 2.17, 2.52 (4 m, br., 14H, Ad.-H), 3.83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.84, 25.98 (Ad.- $\delta,\delta'$ -C), 32.67 (Ad.- $\beta$ -C), 32.69, 33.97 (Ad.- $\gamma,\gamma'$ -C), 36.55 (Ad.- $\epsilon$ -C), 50.20 (Ad.- $\epsilon$ -C), 52.96 (OCH<sub>3</sub>), 119.4 (C≡N), 168.0 (C=O). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 219 (5) [M<sup>+</sup>], 187 (100) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH], 160 (24) [M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>], 144 (18), 105 (33), 91 (75), 79 (72), 77 (75).

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (219.3) Ber. C 71.21 H 7.81 N 6.39  
Gef. C 71.28 H 8.07 N 6.35

*N*-Acylketenimine **2** durch Deprotonierung und Acylierung von Di-*tert*-butylacetonitril: Zu einer Lösung von Diethylamin in 10 ml THF tropft man bei –78°C eine äquivalente Menge *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in *n*-Hexan), rührt 30 min bei dieser Temp. und gibt anschließend Di-*tert*-Butylacetonitril in 5 ml THF zu. Die Lösung wird danach auf Raumtemp. erwärmt und 24 h gerührt, wobei ihre Farbe nach Tiefgelb umschlägt. Ein IR-Spektrum zeigt keine Nitril-Bande mehr, allerdings eine intensive Absorption bei 2020 cm<sup>-1</sup>. Nun wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und der blaßgelbe, feste Rückstand gut getrocknet. Das Salz wird in 20 ml THF aufgenommen, auf –78°C abgekühlt und mit einer Lösung von Säurechlorid in 5 ml THF versetzt. Dann wird wieder auf Raumtemp. aufgewärmt, 5 h gerührt und anschließend im Vakuum (10 Torr) eingengt. Der Rückstand wird in *n*-Hexan aufgenommen, filtriert und nochmals eingengt. Danach erfolgt Kurzwegdestillation.

*N*-(Di-*tert*-Butylvinyliden)benzamid (**2a**): Aus 119 mg (1.63 mmol, 169  $\mu$ l) Diethylamin, 1.02 ml (1.63 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung, 250 mg (1.63 mmol) Di-*tert*-Butylacetonitril und 230 mg (1.63 mmol, 190  $\mu$ l) **4a** erhält man nach Kurzwegdestillation ein gelbes Öl; Ausb. 0.34 g (81%); Sdp. 85–90°C (Ölbadtemp.)/0.01 Torr. Spektroskopische Daten: s. oben.

*N*-(Di-*tert*-Butylvinyliden)carbamidsäure-methylester (**2b**): Aus 135 mg (1.85 mmol, 191  $\mu$ l) Diethylamin, 1.15 ml (1.85 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung, 283 mg (1.85 mmol) Di-*tert*-Butylacetonitril

und 175 mg (1.85 mmol, 143  $\mu$ l) **4b** erhält man nach Kurzwegdestillation eine farblose Flüssigkeit; Ausb. 0.25 g (64%); Sdp. 50–55 °C (Ölbadtemp.)/0.2 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2950  $\text{cm}^{-1}$  (s), 2900 (m), 2860 (w, CH, aliph.), 2040 (m, sh), 2000 (s), 1970 (s, sh, C=C=N), 1740 (vs, C=O), 1475 (m), 1460 (m, sh), 1450 (w, sh), 1430 (m), 1390 (w), 1360 (m), 1350 (m), 1230 (vs), 1200 (vs), 1170 (s), 1030 (w), 875 (w, br.), 800 (w). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.25 [s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 3.85 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 31.79 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.46 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 54.38 ( $\text{OCH}_3$ ), 87.88 (C=C=N), 157.9 (C=O), 201.8 (C=C=N). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 211 (3) [ $\text{M}^{\oplus}$ ], 196 (<1) [ $\text{M}^{\oplus} - \text{CH}_3$ ], 152 (24) [ $t\text{Bu}_2\text{C}=\text{C}=\text{N}^{\oplus}$ ], 122 (13), 96 (18), 82 (21), 69 (20), 57 (100) [ $\text{C}_4\text{H}_9^{\oplus}$ ]. – UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 202.1 nm (2.694).

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  (211.3) Ber. C 68.21 H 10.02 N 6.63  
Gef. C 68.38 H 10.27 N 7.14

### $\alpha$ -Cyanketone **3c–d** durch Deprotonierung und Acylierung von Diphenylacetonitril

*2-(4-Methylbenzoyl)-2,2-diphenylacetonitril (3d)*: Bei –78 °C tropft man 16.1 ml (25 mmol) einer 1.55 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zu 4.83 g (25 mmol) Diphenylacetonitril in 20 ml THF. Nach 30 min läßt man auf Raumtemp. aufwärmen, rührt weitere 30 min und kühlt dann wieder ab. Die Farbe der Lösung ist von Gelb nach Tiefrot umgeschlagen. Das Anion versetzt man mit 3.87 g (3.3 ml, 25 mmol) **4f** in 15 ml THF; dabei hellt sich die Farbe auf. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. entfernt man alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum, suspendiert den Rückstand in 40 ml Dichlormethan und filtriert das ausgefallene LiCl ab. Das Filtrat wird eingeeengt und der Rückstand aus Hexan/Essigester umkristallisiert: 7.3 g (94%) farblose Kristalle. – Spektroskopische Daten: s. oben.

*2-Cyan-2,2-diphenylacetonitril (3c)*: Darstellung analog **3d** (Ansatz: 15.5 mmol); Ausb. 2.3 g (47%) farblose Kristalle; Schmp. 109–110 °C. – Spektroskopische Daten: s. oben.

*Synthese von N-Acyldiphenylacetimidinen **2** durch Staudinger-Reaktion. – Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Zu einer Lösung von Diphenylacetonitril in 20 ml Dichlormethan gibt man unter Eiskühlung festes *N*-Acyldiphenylphosphinimin **8**<sup>16)</sup>. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion (s. Reaktionszeiten) wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand in 15 ml Diethylether suspendiert. Diese Suspension wird nun unter Schutzgas durch getrocknetes Kieselgel filtriert und mit Ether eluiert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt und der ölig viskose Rückstand direkt spektroskopiert oder umgesetzt.

*N-(Diphenylvinyliden)carbamidsäure-methylester (2e)*: Aus 2.90 g (8.65 mmol) *N*-(Triphenylphosphoranyliden)carbamidsäure-methylester (**8a**) und 1.68 g (8.65 mmol) Diphenylketen erhält man nach 10 min und Aufarbeitung ein gelbes Öl; Ausb. 1.65 g (76%). – IR (Pentan, komp.):  $\tilde{\nu}$  = 2020  $\text{cm}^{-1}$  (s, C=C=N), 1760 (s, C=O), 1600 (w, arom.), 1215 (s), 1180 (s). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.87 (s, 3H, OMe), 7.38 (s, 10H, Phenyl-H); keine Änderung beim Abkühlen auf –100 °C. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$ , –100 °C):  $\delta$  = 55.49 ( $^1J_{\text{CH}}$  = 149.0 Hz, OMe), 78.21 (s, C=C=N), 127.79 ( $^1J_{\text{CH}}$  = 161.7 Hz, Ph-*p*-C), 128.35 ( $^1J_{\text{CH}}$  = 158.7 Hz,  $^2J_{\text{CH}}$  = 6.1 Hz, Ph-*m*-C), 129.38 ( $^1J_{\text{CH}}$  = 158.7 Hz,  $^2J_{\text{CH}}$  = 6.1 Hz, Ph-*o*-C), 131.72 ( $^2J_{\text{CH}}$  = 6.8 Hz, Ph-*i*-C), 155.23 (C=O), 197.01 (s, C=C=N); bei Raumtemp. ist das Spektrum weitgehend unverändert.

*N-(Diphenylvinyliden)carbamidsäure-ethylester (2f)*: Aus 1.42 g (7.31 mmol) Diphenylketen und 2.55 g (7.31 mmol) **8b** erhält man nach 15 min und Aufarbeitung ein gelbes, viskoses Öl; Ausb. 1.55 g (80%). – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3070  $\text{cm}^{-1}$  (vw), 3050 (vw), 3020 (vw, CH,

arom.), 2980 (vw), 2920 (vw, CH, aliph.), 2020 (vs, C=C=N), 1745 (C=O), 1595 (w), 1490 (w), 1450 (w), 1390 (vw), 1370 (m), 1200 (vs, br.). –  $^1\text{H-NMR}$  (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.34 (t,  $^3J$  = 7.15 Hz, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.30 (q,  $^3J$  = 7.15 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.33 (m, 10H, arom. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.82 ( $\text{CH}_3$ ), 64.40 ( $\text{OCH}_2$ ), 77.44 (C=C=N), 127.2 ( $\text{C}_p$ ), 128.0 ( $\text{C}_{oim}$ ), 128.8 ( $\text{C}_{oim}$ ), 131.9 ( $\text{C}_i$ ), 154.3 (C=O), 196.7 (C=C=N).

*N-(Diphenylvinyliden)benzamid (2g)*: Aus 0.95 g (4.89 mmol) Diphenylketen und 1.87 g (4.89 mmol) **8c** erhält man nach 24 h eine unbeständige, tiefrote Lösung von **2g**. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3060  $\text{cm}^{-1}$  (vw), 3020 (vw, CH, arom.), 2020 (vs, C=C=N), 1690 (s, C=O), 1590 (m), 1490 (w), 1450 (w), 1430 (w), 1360 (w), 1330 (w), 1220 (m), 1180 (m, br.), 1115 (m).

*N-(Diphenylvinyliden)acetamid (2h)*: Aus 0.59 g (3.04 mmol) Diphenylketen und 0.97 g (3.04 mmol) **8d** erhält man nach 15 min eine unbeständige, blaßgelbe Lösung von **2h**. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3060  $\text{cm}^{-1}$  (w), 3020 (w, CH, arom.), 2960 (vw, CH, aliph.), 2020 (vs, C=C=N), 1730 (s, C=O), 1590 (m), 1490 (m), 1430 (m), 1360 (m), 1160 (s), 1110 (s).

### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 128445-48-7 / **1b**: 128445-49-8 / **1c**: 18143-06-1 / **2a**: 128445-50-1 / **2b**: 128445-51-2 / **2e**: 128445-52-3 / **2f**: 59986-16-2 / **2g**: 59986-17-3 / **2h**: 128445-53-4 / **3a**: 128445-54-5 / **3b**: 128445-55-6 / **3c**: 128445-56-7 / **3d**: 128445-57-8 / **3e**: 33925-53-0 / **4a**: 98-88-4 / **4b**: 79-22-1 / **4c**: 541-41-3 / **4d**: 1885-14-9 / **4e**: 75-36-5 / **4f**: 874-60-2 / **4g**: 618-32-6 / **4h**: 506-96-7 / **4i**: 455-32-3 / **5a**: 128445-58-9 / **5b**: 128445-59-0 / **5c**: 128445-60-3 / **6a**: 128445-61-4 / **6b**: 128445-62-5 / **6c**: 128445-63-6 / **6d**: 128445-64-7 / **6e**: 128445-65-8 / **6f**: 128445-66-9 / **7a**: 128470-32-6 / **7b**: 128445-67-0 / **8a**: 40438-23-1 / **8b**: 17437-51-3 / **8c**: 17436-52-1 / **8d**: 58901-52-3 /  $\text{Et}_3\text{NH}$ : 109-89-7 /  $i\text{Pr}_2\text{NH}$ : 108-18-9 /  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CO}$ : 525-06-4 / Di-*tert*-butylacetonitrile: 62796-07-0 / 2-Adamantanecarbonitrile: 23074-42-2 / Diphenylacetonitrile: 86-29-3

<sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> I. Matsuda, S. Yamamoto, Y. Ishii, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 1528. – <sup>1b)</sup> D. J. Hart, K. Kanai, D. G. Thomas, T.-K. Yang, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 289. – <sup>1c)</sup> D. C. Ha, D. J. Hart, T.-K. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 4819. – <sup>1d)</sup> R. Kupfer, S. Meier, E.-U. Würthwein, *Synthesis* **1984**, 688. – <sup>1e)</sup> E. W. Colvin, D. McGarry, M. J. Nugent, *Tetrahedron* **44** (1988) 4157.

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> M. Prober, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 2274. – <sup>2b)</sup> C. R. Krüger, E. G. Rochow, *Angew. Chem.* **75** (1963) 793. – <sup>2c)</sup> G. A. Gornowicz, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 1714. – <sup>2d)</sup> R. West, G. A. Gornowicz, *J. Organomet. Chem.* **25** (1975) 385. – <sup>2e)</sup> D. S. Watt, *Synth. Commun.* **4** (1974) 127. – <sup>2f)</sup> J.-P. Llonch, E. Frainnet, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **276** (1973) 1803.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> M. W. Barker, W. E. McHenry in *The Chemistry of Allenes, Ketenes and Related Compounds* (S. Patai, Hrsg.), Bd. 2, Kap. 17, J. Wiley & Sons, Chichester 1980. – <sup>3b)</sup> G. R. Krow, *Angew. Chem.* **83** (1971) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 435. – <sup>3c)</sup> J. C. Guillemin, J. M. Denis, M. C. Lasne, J. L. Ripoll, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 238. – <sup>3d)</sup> J. C. Guillemin, J. M. Denis, M. C. Lasne, J. L. Ripoll, *Tetrahedron* **44** (1988) 4447.

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> R. Allmann, R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1597. – <sup>4b)</sup> E.-U. Würthwein, R. Kupfer, S. Meier, M. Krestel, R. Allmann, *Chem. Ber.* **121** (1988) 991, und darin zit. Literatur.

<sup>5)</sup> P. Cazeau, J. P. Llonch, F. Simonin-Dabescat, E. Frainnet, *J. Organomet. Chem.* **105** (1976) 157.

<sup>6)</sup> St. Meier, *Dissertation*, Univ. Münster, 1989.

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> C. Wentrup, W. Reichen, *Helv. Chim. Acta* **59** (1976) 2615. – <sup>7b)</sup> H.-M. Berstermann, R. Harder, H.-W. Winter, C. Wentrup, *Angew. Chem.* **92** (1980) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 564.

<sup>8)</sup> J. Schweng, E. Zbiral, *Monatsh. Chem.* **107** (1976) 537.



- <sup>9)</sup> <sup>9a)</sup> L. Capuano, K. Djokar, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1976. — <sup>8b)</sup> L. Capuano, K. Djokar, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2305. — Vgl. auch: <sup>9c)</sup> E. E. Schweizer, K.-J. Lee, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 3681.
- <sup>10)</sup> H. H. Eckhardt, H. Perst, *Tetrahedron Lett.* **20** (1979) 2125.
- <sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> G. Boche, *Angew. Chem.* **101** (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **101** (1989) 277, und dort zit. Literatur. — <sup>11b)</sup> W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1972. — <sup>11c)</sup> J. Kaneti, P. v. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, G. Andrade, J. B. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1481.
- <sup>12)</sup> M. S. Newman, A. Arkell, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 2498.
- <sup>13)</sup> P. Hofmann, L. A. Perez Moya, I. Kain, *Synthesis* **1986**, 43.
- <sup>14)</sup> O. H. Oldenzil, J. Wildeman, A. M. v. Leusen, *Org. Synth.* **57** (1977) 8.
- <sup>15)</sup> M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899.
- <sup>16)</sup> H. R. Kricheldorf, *Synthesis* **1972**, 695.
- <sup>17)</sup> W. Runge, *Org. Magn. Reson.* **14** (1980) 25.
- <sup>18)</sup> St. Meier, E.-U. Würthwein, Semiempirische und ab initio Berechnungen (in Vorbereitung).
- <sup>19)</sup> W. Kosbahn, W. Runge, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1981**, 270.

[140/90]