

## ÜBER ORGANOMETALL–QUECKSILBER-VERBINDUNGEN DES TYPES $R_3C-Hg-MR'_3$ (M = Si, Ge, Sn, Pb)

### II\*. REAKTIONEN DER VERBINDUNGEN MIT UNGESÄTTIGTEN SYSTEMEN: *N*-TRIALKYLMETALLKETENIMINEN UND -KETENACETALEN

TERENCE N. MITCHELL

*Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. Oktober 1973)

#### Summary

The reaction of *t*-butyl(trimethylsilyl)mercury with benzylidenemalonodinitrile gives *N*-trimethylsilylketeneimines; other compounds  $RHgSiMe_3$  do not react. *N*-Trialkylsilylketeneimines may be prepared from *t*-BuHgSnR<sub>3</sub> and benzylidenemalonodinitrile, from trialkyltin hydride and the adduct between benzylidenemalonodinitrile and di-*t*-butylmercury, or, by transmetallation, from *N*-silylketeneimine. The latter method allows the preparation of *N*-germyl- or *N*-plumbylketeneimines. The addition of *t*-BuHgSiMe<sub>3</sub> to malonic acid nitrile ester and phenylpropionitrile are described, and the mechanisms of the reactions discussed.

#### Zusammenfassung

Die Reaktion von *t*-Butyl(trimethylsilyl)quecksilber mit Benzylidenmalodinitril führt zu *N*-Trimethylsilylketenimininen; andere Verbindungen  $RHgSiMe_3$  reagieren jedoch nicht. *N*-Trialkylstannylketenimine können aus *t*-BuHgSnR<sub>3</sub> und Benzylidenmalodinitril, aus Trialkylzinnhydriden und dem Addukt zwischen Benzylidenmalodinitril und Di-*t*-butyl-quecksilber, oder durch Transmetallierung aus dem *N*-Silylketenimin dargestellt werden. Die letzte Methode erlaubt auch die Darstellung von *N*-Germyl- oder *N*-Plumbylketenimininen. Die Addition von *t*-BuHgSiMe<sub>3</sub> an Malonsäurenitrilester und an Phenylpropionsäurenitril werden beschrieben, und die Mechanismen der Reaktionen diskutiert.

#### Einleitung

Anwendungen der Alkyl(trialkylsilyl)- und Alkyl(trialkylstannyl)quecksilberverbindungen [1] in der organischen Synthese waren zu Beginn der vor-

\*I. Mitteilung siehe Ref. 1.

liegenden Arbeit noch nicht beschrieben worden; auch in der Zwischenzeit liegen keine Berichte anderer Autoren darüber vor.

Da Di-*t*-butylquecksilber viel reaktiver ist als andere Quecksilberalkyle [2–4], und da *t*-BuHgSnR<sub>3</sub>-Verbindungen stabiler sind als andere Verbindungen RHgSnR'<sub>3</sub> [1], erschien es erfolgversprechend, Verbindungen des Typs *t*-Bu-HgMR<sub>3</sub> (M = Si, Sn) einzusetzen. Deren Reaktivität sollte zwischen derjenigen von *t*-Bu<sub>2</sub>Hg und (R<sub>3</sub>M)Hg liegen; ausserdem wäre es interessant zu wissen (besonders im Hinblick auf die Ergebnisse der Photolyse dieser Verbindungen [1]), ob im ersten Schritt die C–Hg- oder die M–Hg-Bindung reagiert. Es sollte aber auch die Reaktivität von Verbindungen RHgSiMe<sub>3</sub> und RHgSnR'<sub>3</sub> mit wechselndem R verglichen werden. Ein geeignetes System für diese Untersuchungen lieferte Benzylidenmalodinitril. Dieses reagiert exotherm und uneinheitlich mit (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Hg [5] jedoch langsam und ziemlich einheitlich mit *t*-Bu<sub>2</sub>Hg [2,6]: hier findet eine Addition an die C=C-Doppelbindung statt.



(I)

(X = H, 4-CH<sub>3</sub>, 4-Cl)

Die Verbindungen (I) wurden zuerst von Blaukat beschrieben [7], ihre Struktur aber erst im Laufe der vorliegenden Arbeit spektroskopisch geklärt.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von *t*-BuHgSiMe<sub>3</sub> mit Benzylidenmalodinitril (und Derivaten davon) führt zu *N*-Trimethylsilyl-keteniminen:



(II)

(X = H, 4-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O, 4-Cl, 3-NO<sub>2</sub>, 4-NO<sub>2</sub>, 4-NMe<sub>2</sub>)

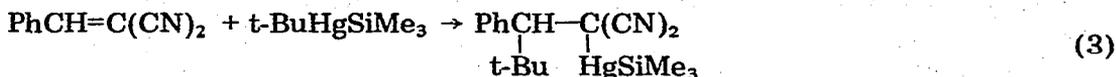
Ketenimine dieser Art sind schon von anderen Autoren beschrieben worden [8]. Die Reaktion läuft in den meisten Fällen bei Raumtemperatur schnell und einheitlich ab (Ausbeute an Ketenimin  $\geq 95\%$ ); das Dinitril wird als Lösung oder Suspension in Methylenchlorid vorgelegt und die Quecksilberverbindung ggf. unter Kühlung zugetropft. Im Falle X = 4-NO<sub>2</sub> verläuft die Reaktion selbst bei 0° und grosser Verdünnung exotherm, und das Ketenimin entsteht in nur ca. 70% Ausbeute; wenn X = 4-NMe<sub>2</sub>, ist die Reaktion erst nach 48 h bei Raumtemperatur beendet. Diese letzte Reaktion wird von polaren Lösungsmitteln beschleunigt. Demnach ist die Reaktion nicht radikalischer sondern polarer Natur.

Die *N*-Trimethylsilylketenimine zeigen starke charakteristische Banden im IR bei 2070–2100 und 2170–2205 cm<sup>-1</sup>; ausserdem wurden sie mittels NMR und Massenspektrometrie charakterisiert (für spektroskopische Daten siehe Tabelle 1); sie liegen als viskose Öle oder tiefschmelzende Festkörper vor. Im reinen Zustand sind sie offenbar fast farblos; sie sind jedoch sehr hydrolyseempfindlich und können weder durch Destillation noch durch Umkristallisation gereinigt

werden. Für Struktur und chemische Eigenschaften von Keteniminen sei auf umfassende Arbeiten anderer Autoren hingewiesen [8–10].

Es sollte die Reaktivität von  $t\text{-BuHgSiMe}_3$  mit der von anderen Verbindungen  $\text{RHgSiMe}_3$  verglichen werden; jedoch stellte sich heraus, dass nur  $t\text{-BuHgSiMe}_3$  reagierte. Für  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$  und  $\text{Bu}$  fand überhaupt keine Reaktion statt, weder bei tagelangem Erhitzen auf  $80^\circ$  noch beim Bestrahlen mit einer Tageslichtlampe. Auch wenn als Lösungsmittel Isobutyronitril statt Benzol genommen wurde, konnte keinerlei Reaktion (ausser Zersetzung der Quecksilberverbindung) festgestellt werden. So darf man daraus schliessen, dass im ersten Reaktionsschritt die  $\text{C-Hg}$ -Bindung und nicht die  $\text{Si-Hg}$ -Bindung reagiert: dieses unerwartete Ergebnis zeigt, dass  $t\text{-BuHgSiMe}_3$  eine Verbindung ist, die, je nach Reaktionspartner, an der  $\text{C-Hg}$ - oder an der  $\text{Si-Hg}$ -Bindung reagieren kann. Die  $t\text{-Bu-Hg}$ -Bindung nimmt wieder eine besondere Stellung in der Alkylquecksilberreihe ein.

Vermutlich findet bei der Reaktion von  $t\text{-BuHgSiMe}_3$  mit Benzylidenmalonitril zunächst eine Addition an die  $\text{C=C}$ -Doppelbindung statt, wie in Gl. (1).



Jedoch ist das Addukt instabil und lagert sich unter Quecksilberabscheidung zum  $N$ -Silylketenimin um. Analog zum  $N$ -Stannylketenimin [10] dürfte hier eine Stabilisierung durch Pentakoordination am Silicium stattfinden.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen zeigten, dass für ein  $N$ -Stannylketenimin die Kopplungskonstante  $^1J(\text{C-Sn})$  ca. 450 Hz beträgt: für den pentakoordinierten Komplex  $\text{Me}_3\text{SnCl-Pyridin}$  beträgt sie 472 Hz. Die Lage der Keteniminbanden im IR (Tabelle 1) deuten darauf hin, dass die Silyl- und Stannylketenimine eine ähnliche Struktur besitzen.

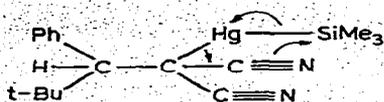
Obwohl kein quecksilberhaltiges Zwischenprodukt nachgewiesen werden konnte, wird die Vermutung, dass das in Gl. (3) beschriebene Produkt zuerst gebildet wird, durch die Reaktion von  $t\text{-BuHgSiMe}_3$  mit Phenylpropionsäurenitril (siehe unten) unterstützt. Die Umlagerung zum Ketenimin könnte über einen fünfgliedrigen cyclischen Übergangszustand ablaufen:

TABELLE 1

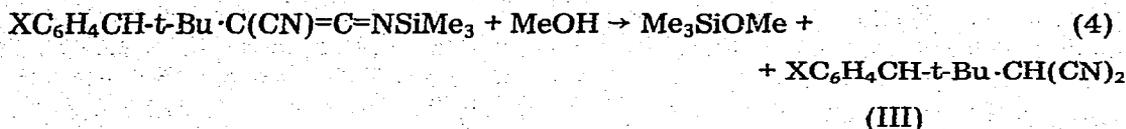
SPEKTROSKOPISCHE DATEN FÜR  $N$ -TRIALKYLMETALL-KETENIMINE<sup>a</sup>

Verbindung			$\nu(\text{C=C=N})$	$\nu(\text{C=N})$	$\tau(\text{CH})$	$\tau(t\text{-Bu})$	$\tau(\text{Me}_3\text{Si})$	Bemerkungen	
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH-t-Bu-C(CN)=C=N-MR}_3$			$(\text{cm}^{-1})$						
X	M	R							
H	Si	Me	2070	2190	7.02	8.98	10.05		
4-Me	Si	Me	2080	2195	7.03	8.96	10.07	$\tau(\text{Me})$	7.87
4-MeO	Si	Me	2080	2190	7.05	8.97	10.00	$\tau(\text{MeO})$	6.57
4-Cl	Si	Me	2090	2195	7.12	9.03	10.06		
3-NO <sub>2</sub>	Si	Me	2100	2200	6.95	9.05	9.88		
H	Ge	Et	2060	2195	7.10	8.95		$\tau(\text{Et}_3\text{Ge})$	9.24
H	Sn	Et	2090	2190	7.10	8.95		$\tau(\text{Et}_3\text{Sn})$	8.70
4-Me	Sn	Et	2070	2180	7.17	8.95		$\tau(\text{Et}_3\text{Sn})$	8.75
H	Pb	Bu	2060	2160	7.13	8.90			

<sup>a</sup> Alle PMR-Spektren wurden in Benzol aufgenommen.



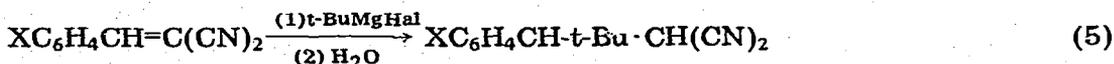
Die *N*-Trimethylsilylketenimine konnten weiter durch Methanolyse charakterisiert werden; diese verläuft exotherm und praktisch quantitativ unter Bildung von  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  und dem entsprechenden Benzylmalodinitrilderivat:



Die kristallinen Verbindungen (III) sind in der Literatur nicht beschrieben, obwohl analoge Verbindungen  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})_2$  bekannt sind [9, 10]. Sie wurden deshalb auch spektroskopisch (durch IR, NMR und MS) charakterisiert. Ihre physikalischen Eigenschaften und spektroskopischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Im IR tritt eine schwache Nitrilbande bei  $2250\text{ cm}^{-1}$  auf; die PMR-Spektren zeigen eine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit. Ein Übergang von  $\text{CCl}_4$  zu Benzol bewirkt eine Verschiebung aller Resonanzen nach höherem Feld, aber auch eine Erhöhung der vicinalen Kopplungskonstante in der  $=\text{CH}-\text{CH}(\text{CN})_2$ -Gruppierung von 5.5 Hz auf 6.2 bis 6.5 Hz. In Benzol ist das Rotamer mit *trans*-ständigen Protonen offensichtlich begünstigt.

Die Benzylmalodinitrile (III) können in einigen Fällen (z.B.  $\text{X} = \text{H}$ , 4-Me) auch aus dem entsprechenden Benzylidenmalodinitril und *t*-Butylmagnesiumhalogenid dargestellt werden:



Jedoch läuft diese Reaktion für andere Reste X nicht ab; ausserdem sind die Produkte dieser Reaktion relativ unsauber und können nur mit Schwierigkeiten gereinigt werden.

Auch die *t*-Butyl(trialkylstannyl)quecksilberverbindungen reagieren mit Benzylidenmalodinitril unter Bildung des entsprechenden *N*-Trialkylstannylketenimins; die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur rasch und einheitlich.

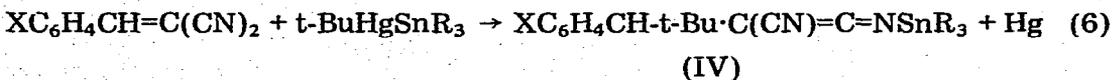


TABELLE 2

DATEN FÜR VERBINDUNGEN DES TYPUS  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH-t-Bu}\cdot\text{CH}(\text{CN})_2$ 

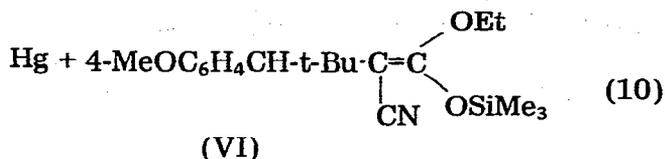
Verbindung	Fp (°C)	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\tau(\text{CH}_A)$	$\tau(\text{CH}_B)$	$J_{AB}$ (Hz)	$\tau(\text{t-Bu})$	Lösungsmittel
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_A\text{-t-Bu}\cdot\text{CH}_B(\text{CN})_2$							
X = H	50-52	2250	6.96	5.58	5.6	8.96	$\text{CCl}_4$
X = 4-Me	75-77	2250	7.53	6.62	6.2	9.30	$\text{C}_6\text{H}_6$
X = 4-MeO	44	2250	7.03	5.75	5.5	8.98 <sup>a</sup>	$\text{CCl}_4$
X = 4-Cl	63-65	2250	7.07	5.77	5.5	8.98 <sup>b</sup>	$\text{CCl}_4$
X = 3-NO <sub>2</sub>	126-129	2250	7.05	5.80	5.5	8.98	$\text{CCl}_4$
			7.42	6.42	6.5	9.30	$\text{C}_6\text{H}_6$

<sup>a</sup>  $\tau(\text{Me})$  7.65. <sup>b</sup>  $\tau(\text{MeO})$  6.24.

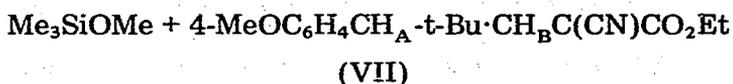
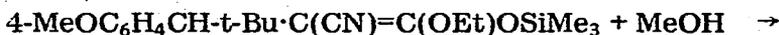


(II) ( $X = 4\text{-Me}$ ) mit Phenylquecksilberacetat umgesetzt wird, entsteht  $\text{Me}_3\text{SiOCO-Me}$  in  $\geq 95\%$  Ausbeute; die Reaktion läuft bei Raumtemperatur sofort ab. Das andere Produkt ist ein farbloser Festkörper, Fp  $149\text{-}151^\circ$ ; dieser hat folgende Formel:  $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH-t-Bu-C}(\text{CN})_2\text{HgPh}$  (V). Diese Formel wurde durch IR- und PMR-Spektroskopie und vor allem Massenspektrometrie gesichert; die Verbindung ist quecksilberhaltig, und die Ionen  $(\text{M-t-Bu})^+$  und  $(\text{M-Me})^+$  sind sichtbar. Vermutlich handelt es sich hier um einen metallotropischen Effekt; das zuerst gebildete *N*-Quecksilberketenimin ist instabil und lagert sich zum *C*-Quecksilberprodukt (V) um. Dieses ist aber nun, im Gegensatz zu dem in Gl. (3) postulierten Produkt, stabil; die Stabilität der  $\text{Ph-Hg}$ -Bindung verhindert die Ausbildung eines *N*-Phenylketenimins. (V) wird teilweise durch Photolyse mit einer Tageslichtlampe in das Benzylmalodinitril  $\text{PhCH-t-Bu-CH}(\text{CN})_2$  überführt.

Ein weiterer Versuch zeigte erwartungsgemäss, dass eine Addition von  $\text{t-BuHgSiMe}_3$  an den Nitrilester  $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH=C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{Et}$  unter Bildung des entsprechenden *O*-Silylketenacetals stattfindet:



Die Struktur des Produktes (VI) wurde spektroskopisch (IR, NMR, MS) und mittels Methanolyse sichergestellt:



#### Die Reaktion mit Phenylpropiolsäurenitril

Da  $\text{t-BuHgSiMe}_3$  mit Benzylidenmalodinitril, eine Verbindung mit einer stark aktivierten  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung, sehr gut reagiert, war es interessant, eine Verbindung mit ähnlich aktivierter  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung einzusetzen. Deshalb wurde Phenylpropiolsäurenitril mit  $\text{t-BuHgSiMe}_3$  umgesetzt. Die Reaktion lief in ca. 6 h bei Raumtemperatur ohne Quecksilberabscheidung ab. Das Produkt (Ausbeute 90%) war ein farbloser kristalliner Festkörper, Fp  $100\text{-}110^\circ$  (Zers.), der in Lösung oder im Kühlschrank über längere Zeit haltbar ist, bei Raumtemperatur oder wenig darüber sich jedoch unter Quecksilberausscheidung langsam zersetzt.

Mittels PMR-, IR- und Ramanspektroskopie konnte gezeigt werden, dass eine Addition an die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung stattgefunden hatte. Im IR- und im Ramanspektrum war die  $\text{CN}$ -Bande bei  $2205\text{ cm}^{-1}$  sichtbar, ausserdem im Ramanspektrum eine  $\text{C}=\text{C}$ -Bande bei  $1560\text{ cm}^{-1}$ . Das PMR-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ) zeigte Banden bei  $\tau$  8.94 (9H, t-Bu) und 9.95 (9H,  $\text{SiMe}_3$ ,  $J(^{199}\text{Hg-Si-C-H})$  66 Hz). Aus diesen Spektren ging nicht hervor, ob die gebildete Verbindung die



das Endprodukt der Additionsreaktion. (IX) ist im Prinzip eine Verbindung des Typs  $\text{RHgSiMe}_3$  und müsste sich wie eine solche verhalten; sie wird daraufhin weiter untersucht.

### Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein Varian A60-D Spektrometer; für IR-Spektren wurde ein Perkin-Elmer 457 Spektrometer und für Massenspektren ein Varian-Mat CH-7 Spektrometer benutzt.

#### *N*-Trimethylsilylketenimine

Zu  $\text{t-BuHgSiMe}_3$  (3.32 g, 10 mMol) in Benzol/Methylenchlorid (1/2, 10 ml) wurde 4-Chlorbenzylidenmalodinitril (1.89 g, 10 mMol) unter Rühren und Kühlung (Wasserbad) gegeben. Die Reaktion lief während 1 h unter Quecksilberabscheidung ab. Das Quecksilber (1.91 g, 95%) wurde abgetrennt und die flüchtige Komponente mit der Ölpumpe vom Reaktionsgemisch entfernt: zurück blieb ein gelbes Öl, das bei ca.  $-25^\circ$  fest wurde. IR:  $\nu_{\text{max}}$  2090s ( $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ ), 2205s ( $\text{C}\equiv\text{N}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . PMR (in Benzol):  $\tau$ 7.12 (CH), 9.03 (t-Bu), 10.05 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ). MS: Molekülion bei  $m/e$  318 (0.3%).

Eine Probe des Ketenimins wurde mit einem zweifachen Überschuss an Methanol versetzt: es erfolgte eine exotherme Reaktion. Flüchtige Komponenten wurden abgesaugt:  $\text{Me}_3\text{SiOEt}$  wurde mittels GLC identifiziert. Zurück blieb ein gelbgrünes Öl. IR:  $\nu_{\text{max}}$  2250w (CN)  $\text{cm}^{-1}$ . PMR (in  $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$ 5.80 (d,  $\text{CH}_B$ ), 7.05 (d,  $\text{CH}_A$ ),  $J_{AB}$  5.5 Hz), 8.98 (s, t-Bu). Verhältnis 1/1/9 (ber. 1/1/9). Das Öl wurde mittels Säulenchromatographie (über  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Eluierungsmittel Benzol) gereinigt und als gelbgrüner Festkörper (Ausbeute 60%, Fp  $63-65^\circ$ ) isoliert. Massenspektrometrie bestätigte, dass die entstandene Verbindung die Struktur (III) ( $\text{X} = 4\text{-Cl}$ ) besitzt.

Andere *N*-Trimethylsilylketenimine (Tabelle 1) und Benzylmalodinitrile (Tabelle 2) wurden auf ähnliche Weise dargestellt.

#### *N*-Trialkylstannylketenimine

(a) Aus I ( $\text{X} = \text{H}$ ) und  $\text{Et}_3\text{SnH}$ . Darstellung von (I): Zu  $\text{t-Bu}_2\text{Hg}$  (2.87 g, 9.1 mMol) in Äthan (10 ml) wurde Benzylidenmalodinitril (1.4 g, 9.1 mMol) gegeben. Die so entstandene Suspension wurde mit Benzol (5 ml) verdünnt und für 18 h bei  $20^\circ$  gerührt. Filtrieren ergab (I) als graues Pulver, Fp  $120^\circ$  (1.7 g). Aus dem Filtrat wurden weitere 1.45 g (I) gewonnen (Fp  $118-120^\circ$ ). Nach Umkristallisation (aus Benzol) war das Produkt farblos und hatte Fp  $123^\circ$ ; Ausbeute 70% (Gef.: C, 45.57; H, 5.12.  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Hg}$  ber.: C, 46.05; H, 5.16).

Umsetzung mit  $\text{Et}_3\text{SnH}$ :  $\text{Et}_3\text{SnH}$  (1.04 g, 5 mMol) wurde zu (I) (2.35 g, 5 mMol) in Benzol (5 ml) unter Rühren gegeben. Quecksilber (95%) fiel sofort aus. Flüchtige Bestandteile wurden abgesaugt: Isobutan wurde mittels GLC identifiziert. Zurück blieb ein goldbraunes viskoses Öl. IR:  $\nu_{\text{max}}$  2090s ( $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ ), 2190s (CN)  $\text{cm}^{-1}$ . PMR (in Benzol):  $\tau$ 7.10 (s, CH), 8.70 (m,  $\text{Et}_3\text{Sn}$ ), 8.95 (s, t-Bu), Verhältnis 1/16/9 (Ber. 1/15/9).

(b) Aus II ( $\text{X} = 4\text{-Me}$ ) und  $\text{Et}_3\text{SnOMe}$ . II (1.5 g, 5 mMol) und  $\text{Et}_3\text{SnOMe}$  (1.19 g, 5 mMol) wurden in Benzol (5 ml) 10 min gerührt; danach war die Reak-

tion beendet (PMR). Flüchtige Bestandteile wurden abgesaugt: es blieb ein goldbraunes Öl zurück, das siliciumfrei war (PMR). IR:  $\nu_{\max}$  2070s (C=C=N), 2180s (CN)  $\text{cm}^{-1}$ . PMR (in Benzol):  $\tau$ 7.17 (s, CH), 8.75 (m,  $\text{Et}_3\text{Sn}$ ), 8.95 (s, t-Bu), Verhältnis 1/16/9.5 (Ber. 1/15/9).

(c) *Eintopfverfahren*. Zu Benzylidenmalodinitril (0.77 g, 5 mMol) und  $\text{Et}_3\text{SnOMe}$  (1.19 g, 5 mMol) in Benzol (5 ml) wurde eine benzolische Lösung von  $t\text{-BuHgSiMe}_3$  (1.66 g 5 mMol) getropft. Quecksilberabscheidung begann sofort und war innerhalb von 15 min beendet: Ausbeute 96%. Flüchtige Bestandteile wurden abgesaugt; das zurückbleibende Öl war identisch mit dem auf Weg (a) gewonnenen.

#### Umsetzung von (II) ( $X = 4\text{-CH}_3$ ) mit $\text{PhHgOAc}$

(II) (0.9 g, 3 mMol) wurde mit  $\text{PhHgOAc}$  (1.0 g, 3 mMol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml) gerührt. Quecksilberausscheidung fand nicht statt. Nach 15 min war die Reaktion beendet (PMR).  $\text{Me}_3\text{SiOAc}$  wurde mittels PMR identifiziert. Flüchtige Bestandteile wurden entfernt, und das zurückbleibende halb feste Gemisch mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  behandelt. Ein farbloser Festkörper (1.0 g, Fp 149-151°) wurde erhalten. IR:  $\nu_{\max}$  2210s (CN)  $\text{cm}^{-1}$ . PMR (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tau$ 2.8 (m, Ph und  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.8 (s, CH), 7.67 (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.8 (s, t-Bu); Verhältnis 10/1/3,5/10 (Ber. 9/1/3/9). MS: ( $M\text{-Me}$ )<sup>+</sup>  $m/e$  490, ( $M\text{-t-Bu}$ )<sup>+</sup> 447 (Mol. gew. ber. 504).

#### Umsetzung von $t\text{-BuHgSiMe}_3$ mit Nitrilester

$t\text{-BuHgSiMe}_3$  (0.66 g, 2 mMol) in Benzol (3 ml) wurde mit  $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{Et}$  (0.46 g, 2 mMol) 2 h bei 20° und anschliessend 1/2 h bei 60° gerührt. Es schied sich Quecksilber ab (95%). Absaugen ergab ein gelbes Öl. IR:  $\nu_{\max}$  2195 (CN), 1610 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . PMR: Lage aller Banden konzentrationsabhängig. MS: bei 16 eV base peak ( $M\text{-t-Bu}$ )<sup>+</sup>  $m/e$  304 (Mol. gew. ber. 361).

Methanolyse ergab  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  und ein gelbes Öl (VII), das spektrometrisch als  $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CH-t-Bu}\cdot\text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{Et}$  identifiziert wurde. IR:  $\nu_{\max}$  2245 (CN), 1745 (C=O)  $\text{cm}^{-1}$ . PMR (in  $\text{CCl}_4$ ):  $\tau$ 2.8 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5.92 (d,  $\text{CH}_B$ ,  $J_{AB}$  5 Hz), 5.97 (q,  $\text{CH}_2$ ), 6.22 (s, OMe), 6.85 (d,  $\text{CH}_A$ ), 8.95 (s, t-Bu), 9.00 (t,  $\text{CH}_3$ ).

#### $t\text{-BuHgSiMe}_3$ mit Phenylpropionsäurenitril

$t\text{-BuHgSiMe}_3$  (3.32 g, 10 mMol) und  $\text{PhC}\equiv\text{C-CN}$  (1.27 g, 10 mMol) wurden 6 h in Benzol (10 ml) gerührt: die Reaktion wurde mittels PMR verfolgt. Quecksilber (10%) fiel aus. Das Benzol wurde durch Hexan ersetzt: es fielen farblose Kristalle von (IX) aus (4.1 g, 90%). Fp 100-110° (Zers.). IR:  $\nu_{\max}$  2205 (CN)  $\text{cm}^{-1}$ . Raman:  $\nu_{\max}$  2205 (CN), 1560 (C:C)  $\text{cm}^{-1}$ . PMR (in  $\text{CCl}_4$ ): 8.94 (s, t-Bu), 9.95 (s,  $\text{SiMe}_3$ ),  $J(^{199}\text{Hg-Si-C-H})$  66 Hz.

Eine Probe von (IX) wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und während 1 h Luft durch die Lösung geleitet. Es fiel etwas Quecksilber aus. Absaugen ergab einen farblosen Festkörper, Fp 183-185°. Das Produkt einer parallelen Umsetzung von  $t\text{-Bu}_2\text{Hg}$  mit  $\text{PhC}\equiv\text{C-CN}$  ergab einen Festkörper, Fp 190°: der Mischschmelzpunkt beider Produkte zeigte keine Erniedrigung. IR:  $\nu_{\max}$  2210 (CN)  $\text{cm}^{-1}$ . MS: Molekülion bei  $m/e$  570 (Ber. für (XI) 570). (Gef.: C, 54.59; H, 4.94.  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2$  lig ber.: C, 54.87; H, 4.96).

Eine zweite Probe wurde über Nacht mit einem Überschuss an Methanol gerührt. Quecksilber wurde ausgeschieden, und die klare Lösung enthielt

Me<sub>3</sub>SiOMe (PMR). Beim Einengen fiel ein farbloser Festkörper aus, Fp 61-64°. IR:  $\nu_{\max}$  2215 (CN) cm<sup>-1</sup>. Raman:  $\nu_{\max}$  2215 (CN), 1615 (C=C) cm<sup>-1</sup>. MS: Molekülion bei *m/e* 185 (Ber. für PhCH=C(CN)-*t*-Bu 185). PMR (in CCl<sub>4</sub>):  $\tau$ 2.7 (m, Ph), 8.86 (s, *t*-Bu). Verhältnis 6/9 (Ber. Ph/*t*-Bu 5/9).

#### Darstellung von PhC(*t*-Bu)=CH(CN)<sub>2</sub>

Zu einem Gemisch aus Natriumhydrid (1.8 g, 0.075 Mol) und (EtO)<sub>2</sub>P(O)-CH<sub>2</sub>CN (13.3 g, 0.075 Mol) in Dimethoxyäthan (50 ml) wurde Phenyl-*t*-butylketon (8.1 g, 0.05 Mol) gegeben. Die Reaktion war exotherm; das Gemisch wurde über Nacht gerührt, mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Phase wurde eingengt und der flüssige Rückstand destilliert; die Hauptmenge destillierte bei 60-70°/10<sup>-3</sup> mm. Nach längerem Stehen fielen weisse Kristalle aus, die isoliert wurden: Ausbeute 2.3 g (25%). Fp 60-63°. IR:  $\nu_{\max}$  2205 (CN) cm<sup>-1</sup>. Raman:  $\nu_{\max}$  1615 (C=C) cm<sup>-1</sup>. PMR (in CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$ 2.6 (m, Ph), 4.47 (s, CH), 8.87 (s, *t*-Bu). MS: Molekülion bei *m/e* 185. Gef.: C, 83.55; H, 7.72. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N ber.: C, 84.28; H, 8.16).

#### Dank

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung meiner Arbeit an der Universität Dortmund. Weiterhin danke ich Herrn Prof. W.P. Neumann für wertvolle Diskussionen und Herrn J. Kleffner für experimentelle Mitarbeit. Auch sei für die Aufnahme von Spektren gedankt: Herrn M.A. Ardjmandian (NMR), Frau Ch. Zweig (MS) und Frau G. Schwarz (IR).

#### Literatur

- 1 T.N. Mitchell, J. Organometal. Chem., 71 (1974) 27.
- 2 U. Blaukat und W.P. Neumann, J. Organometal. Chem., 49 (1973) 323.
- 3 W.P. Neumann und U. Blaukat, Angew. Chem., 81 (1969) 625.
- 4 U. Blaukat, Dissertation Univ. Dortmund, 1971.
- 5 H.-P. Becker, unveröffentlicht.
- 6 H.-P. Becker, U. Blaukat, T.N. Mitchell und W.P. Neumann, Abstr. IV ICOMC, Bristol 1969.
- 7 U. Blaukat, Diplomarbeit Univ. Giessen, 1968.
- 8 Für eine Übersicht siehe G.R. Krow, Angew. Chem., 83 (1971) 455.
- 9 E. Müller, Dissertation Univ. Giessen 1968.
- 10 E. Müller, R. Sommer und W.P. Neumann, Justus Liebigs Ann. Chem., 718 (1968) 1.
- 11 G. Jones und R.F. Maisey, Chem. Commun., (1968) 543