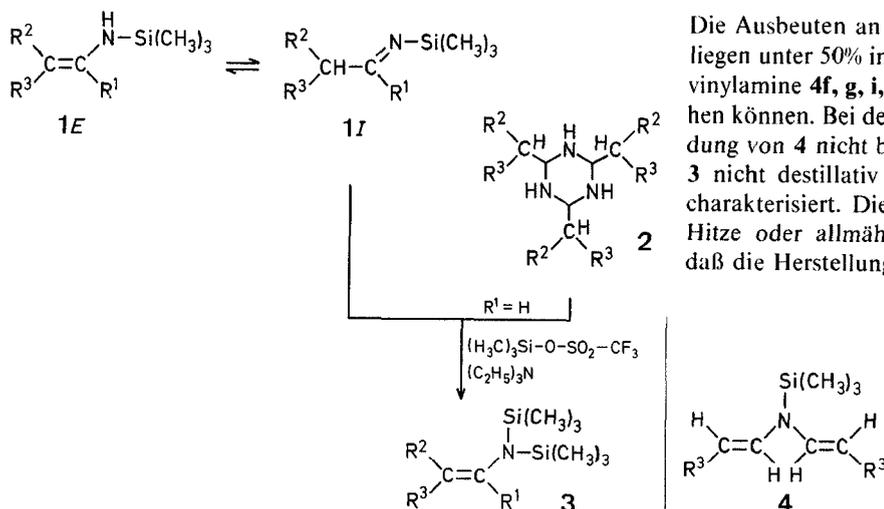


N,N-Bis(trimethylsilyl)-enamine durch Silylierung von *N*-Trimethylsilyliminen oder Hexahydro-1,3,5-triazinen mit Trimethylsilyl-triflat

Hubertus AHLBRECHT*, Ernst-Otto DÜBER¹

Fachbereich Chemie der Universität Gießen, Institut für Organische Chemie, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Die Stoffklasse der *N,N*-Bis-silyl-enamine (**3**) ist erst kürzlich beschrieben worden^{2,3,4}. Die Verbindungen **3** stellen geschützte primäre Enamine dar und sind somit für die organische Synthese von Interesse; über ihre Reaktivität ist jedoch nichts bekannt, und die Angaben bzw. bisher beschriebenen Methoden zu ihrer Synthese sind noch unbefriedigend: (a)



Reaktion von *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-thioformamid mit Organolithium-Verbindungen (drei Beispiele, keine Angabe von Ausbeuten)²; (b) Reaktion von Vinylsilanen mit Trimethylsilylazid (zwei Beispiele)³; Reaktion von Nitrilen mit Methylmagnesiumchlorid und anschließende Silylierung mit Chlorotrimethylsilan (zwei Beispiele, geringe Ausbeuten, nur beschränkt anwendbar)⁴.

Wir haben kürzlich die ergiebige Herstellung von *N*-Silylenaminen durch Silylierung von *N*-Alkyl- oder *N*-Aryliminen mit Trimethylsilyl-triflat beschrieben⁵. Es lag nahe, analog die Herstellung von *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-enaminen (**3**) ausgehend von den *N*-Silyliminen **1I** zu versuchen.

Wie die Beispiele **a-d** in Tabelle 1 zeigen, erfolgt die Umsetzung mit Trimethylsilyl-triflat in Petrolether oder Benzol bei Raumtemperatur praktisch quantitativ.

Die Reaktion ist hoch regio- und stereoselektiv. Obwohl die Imine **1I** teilweise zum Enamin **1E** tautomerisieren (bei **1d** bis zu 80%), erfolgt ausschließlich *N*-Silylierung. Imin **1c** liefert nur das Δ^1 -Isomer, eine Umlagerung zum Δ^2 -Isomer wurde nicht beobachtet. Ist (*E/Z*)-Isomerie möglich, so findet man nur ein Isomer, dem wir in Analogie zu früheren Beobachtungen⁵ die (*E*)-Konfiguration zuschreiben.

Die *N*-(Trimethylsilyl)-imine **1I** wurden nach Lit.⁶ durch Addition von Methyllithium oder Butyllithium an die entsprechenden Nitrile und anschließende Silylierung⁷ mit Chlorotrimethylsilan hergestellt. Ersatz des Alkylolithiums durch Grignard-Verbindungen⁴ lieferte schlechtere Ergebnisse. Die Imine **1I a-d** enthielten wechselnde Anteile der tautomeren *N*-Silylenamine **1E a-d** (s. experimenteller Teil). Diese Tendenz von *N*-Silyliminen zur Tautomerisierung wurde auch von anderer Seite beobachtet^{4,8}.

Nach dem beschriebenen Verfahren lassen sich offensichtlich nur von Ketonen abgeleitete Enamine **3** ($\text{R}^1 = \text{Alkyl, Aryl}$) erhalten. Um auch die entsprechenden Aldehyd-Derivate zu gewinnen, benötigt man Aldimine vom Typ **1** ($\text{R}^1 = \text{H}$), deren Bildung bisher erst in einem Fall nach einem aufwendigen Verfahren beschrieben wurde⁸. Andererseits reagieren die aus aliphatischen Aldehyden und Ammoniak entstehenden 2,4,6-Trialkylhexahydro-1,3,5-triazine (**2**)⁹ gelegentlich wie die monomeren Aldimine¹⁰. Wir fanden, daß die Umsetzung der Hexahydro-1,3,5-triazine **2e, f, g** mit einem Überschuß an Trimethylsilyl-triflat bei Raumtemperatur schon nach wenigen Minuten die Bis-silyl-enamine **3e, f, g** ergibt; die Umwandlung **3h** → **4h** benötigt dagegen eine deutlich längere Reaktionszeit.

Die Ausbeuten an den monosubstituierten Enaminen **3f, g, i** liegen unter 50% infolge der konkurrierenden Bildung der Divinylamine **4f, g, i**, die auch aus den Produkten **3f, g, i** entstehen können. Bei dem disubstituierten Enamin **3h** wird die Bildung von **4** nicht beobachtet. Die Produkte **4** lassen sich von **3** nicht destillativ trennen; sie wurden nur spektrometrisch charakterisiert. Die Produkte **4** zersetzen sich jedoch in der Hitze oder allmählich bei Raumtemperatur vollständig, so daß die Herstellung der reinen Verbindungen **3** möglich ist.

Tabelle 1. Hergestellte *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-1-alkenamime (3)

3	R ¹	R ²	R ³	Methode	Solvens	Reaktionszeit	Ausbeute [%]	Kp/torr ^a [°C]	n _D ²⁰	Summenformel ^b
a	C ₆ H ₅	H	H	A	C ₆ H ₆	1 h	95	117/12	1.5041	C ₁₄ H ₂₅ NSi ₂ (263.5)
b	C ₆ H ₅	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	A	PE	4 d	96	148/12	1.5067	C ₁₇ H ₃₁ NSi ₂ (305.6)
c	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	H	H	A	PE	14 h	93	127/12	1.4467	C ₁₃ H ₃₁ NSi ₂ (257.6)
d	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	A	C ₆ H ₆	1 d	95	132/12	1.4533	C ₁₅ H ₃₅ NSi ₂ (285.6)
e ^{2,3}	H	H	H	B	(C ₂ H ₅) ₃ N	10 min	37	80/12	1.4416	C ₈ H ₂₁ NSi ₂ (187.4)
f ²	H	H	CH ₃	B	PE	10 min	47	64/12	1.4371	C ₉ H ₂₃ NSi ₂ (201.5)
g	H	H	C ₂ H ₅	B	PE	10 min	43	98/12	1.4365	C ₁₀ H ₂₅ NSi ₂ (215.5)
h	H	CH ₃	C ₆ H ₅	B	(C ₂ H ₅) ₃ N	2 d	86	158/12	1.5115	C ₁₅ H ₂₇ NSi ₂ (277.6)
i	H	H	Si(CH ₃) ₃	B	(C ₂ H ₅) ₃ N	3 h	46	100/12	1.4534	C ₁₁ H ₂₉ NSi ₃ (262.6)

^a Temperatur des Kugelrohrfens, nach Angaben der Hersteller um etwa 20 °C über der Siedetemperatur.

^b Die Mikroanalysen stimmen mit den berechneten Werten gut überein: C, ±0.25; H, ±0.16; N, ±0.21.

Tabelle 2. N.M.R.-Daten der *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-1-alkenamime (3)

3	¹ H-N.M.R. (C ₆ D ₆ /TMS ₁₀₀) ^a δ [ppm]	¹³ C-N.M.R. (C ₆ D ₆ /TMS ₁₀₀) ^b δ [ppm]
a	0.21 (s, CH ₃); 4.68, 5.19 (s, C=CH ₂); 6.9–7.1 (m, C ₆ H ₅)	2.1 (q, CH ₃); 107.3 (t, C=CH ₂); 126.9, 127.9, 128.0 (d, C ^o , C ^m , C ^r); 142.1 (s, C ^r); 152.0 (s, C=CH ₂)
b	0.05 [s, Si(CH ₃) ₃]; 0.89 (t, <i>J</i> =6.8 Hz, CH ₃); 1.38 (t/q, erscheint als sext., CH ₂ –CH ₃); 2.15 (d/t, erscheint als q, CH–CH ₃); 5.25 (t, <i>J</i> =7.5 Hz, C=CH); 7.25 (s, breit, C ₆ H ₅) ^c	2.5 [q, Si(CH ₃) ₃]; 14.1 (q, CH ₃); 23.9 (t, CH ₂ –CH ₃); 31.5 (t, CH–CH ₃); 124.3 (d, C=CH); 127.0 (d, C ^r); 127.4, 129.7 (d, C ^o , C ^m); 141.3 (s, C ^r); 143.6 (s, C=CH) ^c
c	0.20 [s, Si(CH ₃) ₃]; 0.86 (t, breit, CH ₃); 1.3 [m, breit, (CH ₂) ₃ –CH ₃]; 1.9 (m, breit, C=C–CH ₂); 4.44, 4.57 (s, breit, C=CH ₂)	2.3 [q, Si(CH ₃) ₃]; 14.2 (q, CH ₃); 23.0, 27.2, 32.2, 40.8 (t, –CH ₂ –); 105.8 (t, C=CH ₂); 153.8 (s, C=CH ₂)
d	0.21 [s, Si(CH ₃) ₃]; 0.88 (t, CH ₃); 1.34, 1.91 (m, CH ₂); 4.84 (t, <i>J</i> =7.5 Hz, C=CH)	2.8 [q, Si(CH ₃) ₃]; 14.1 (q, CH ₃); 23.6, 23.7, 30.2, 30.4, 34.9 (t, CH ₂); 122.6 (d, C=CH); 144.6 (s, C=CH)
e	0.23 (s, CH ₃); 4.31 (d, <i>J</i> =8.0 Hz, C=CH ₂ , H ^b); 4.39 (d, <i>J</i> =16.0 Hz, C=CH ₂ , H ^c); 6.17 (d/d, <i>J</i> =15.9/7.9 Hz, C=CH)	2.1 (q, CH ₃); 100.1 (t, C=CH ₂); 141.0 (d, C=CH)
f	0.18 [s, Si(CH ₃) ₃]; 1.58 (d/d, <i>J</i> =7.2/2.0 Hz, CH ₃); 5.06 (d/q, <i>J</i> =13.6/7.2 Hz, N=C=CH); 5.94 (d/q, <i>J</i> =13.9/1.8 Hz, N–CH=C)	2.0 [q, Si(CH ₃) ₃]; 14.9 (q, CH ₃); 116.9 (d, N=C=CH); 134.5 (d, N–CH=C)
g	0.20 [s, Si(CH ₃) ₃]; 0.93 (t, <i>J</i> =7 Hz, CH ₃); 1.90 (d/q, erscheint als quint., CH ₂); 5.04 (d/t, erscheint als quint., <i>J</i> =13.9/6.8 Hz, N=C=CH); 5.96 (d/t, <i>J</i> =13.7/1.5 Hz, N–CH=C)	2.1 [q, Si(CH ₃) ₃]; 15.3 (q, CH ₃); 23.8 (t, CH ₂); 124.0 (d, N=C=CH); 133.3 (d, N–CH=C)
h	0.18 [s, Si(CH ₃) ₃]; 1.89 (d, <i>J</i> =1.1 Hz, CH ₃); 6.15 (q, <i>J</i> =1.5 Hz, C=CH); 7.0–7.25 (m, C ₆ H ₅)	1.7 [q, Si(CH ₃) ₃]; 15.8 (q, CH ₃); 126.1, 126.6, 128.3, 131.7 (d, C ^o , C ^m , C ^r , N–CH=C); 134.3, 142.7 (s, C ^r , N=C=C)
i	0.13 [s, C–Si(CH ₃) ₃]; 0.21 [s, N–Si(CH ₃) ₃]; 4.71 (d, <i>J</i> =17 Hz, N=C=CH); 6.35 (d, <i>J</i> =17 Hz, N–CH=C)	–0.3 [q, C–Si(CH ₃) ₃]; 2.1 [q, N–Si(CH ₃) ₃]; 108.2 (d, N=C=CH); 147.4 (d, N–CH=C)

^a Gemessen bei 100 MHz mit einem Jeol JNM-MH-100-Spektrometer.

^b Gemessen bei 20 bzw. 25.16 MHz mit einem Varian CFT-20- bzw. XL-100-Spektrometer. Die angegebenen Multiplizitäten beziehen sich auf "off resonance"-Spektren.

^c in CDCl₃.

Trotz der relativ niedrigen Ausbeuten ist wegen der guten Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien die Gewinnung der Verbindungen **3** aus **2** den bisher beschriebenen Verfahren^{2,3} überlegen.

Verbindung **3e** kann auch an der C=C-Doppelbindung silyliert werden. Mit einem weiteren Äquivalent Trimethylsilyltriflat bildet sich nach drei Stunden das Tris-silyl-enamin **3i**.

N-Trimethylsilylimine (**1**); allgemeine Herstellungsvorschriften:

N-Silylimine **1a, b**: Zu einer Lösung von Benzotrinitril (5.16 g, 50 mmol) in Tetrahydrofuran (100 ml) läßt man unter Rühren bei –78 °C eine Lösung von Methylolithium (55 mmol) in Ether (~35 ml) bzw. eine Lösung von Butyllithium (55 mmol) in Hexan (~35 ml) tropfen und rührt das Gemisch dann noch 2 h bei –78 °C.

N-Silylimine **1c, d**: Zu einer Lösung von Methylolithium (300 mmol) in Ether (~200 ml) bzw. zu einer Lösung von Butyllithium (300 mmol) in

Hexan (~200 ml) läßt man unter Rühren bei 0 °C eine Lösung von Hexannitril (Capronitril; 24.29 g, 250 mmol) bzw. Pentannitril (20.79 g, 250 mmol) in Ether (120 ml) tropfen und rührt das Gemisch dann noch 2 h bei 0 °C.

Zu den so erhaltenen Lösungen läßt man bei Raumtemperatur Chlorotrimethylsilan (1.5 equiv bezogen auf Nitril: 8.15 g für **1a, b**; 40.75 g für **1c, d**) tropfen. Man rührt das Gemisch ~15 h bei Raumtemperatur, zieht dann das Solvens im Wasserstrahl-Vakuum ab, versetzt den Rückstand mit Petrolether (Kp: 30–50 °C; 200 ml), filtriert von ausgefallenen Salzen ab und zieht das Solvens im Wasserstrahl-Vakuum ab. Der Rückstand wird im Wasserstrahl-Vakuum über eine 30 cm Vigreux-Kolonnen destilliert. In den so erhaltenen *N*-Silyliminen **1** lassen sich spektrometrisch wechselnde Mengen der tautomeren *N*-Silyl-enamine **1E** nachweisen.

N-(Trimethylsilyl)-1-phenylethanimin (**1a**); Ausbeute: 9 g (94%); hellgelbe Flüssigkeit, Kp: 103 °C/12 torr.

C ₁₁ H ₁₇ NSi	ber.	C 69.05	H 8.96	N 7.32
(191.4)	gef.	69.00	8.98	7.41

¹H-N.M.R. (C₆D₆/TMS): [11a] δ = 0.35 [s, Si(CH₃)₃]; 2.11 (s, CH₃); 7.15–7.3 (m, *m*-H, *p*-H); 7.8–7.95 ppm (m, *o*-H). [1Ea] δ = 0.20 [s, Si(CH₃)₃]; 2.8 (s, breit, NH); 4.26 (s, C=CH); 4.29 (d, *J* = 2.3 Hz, *s* nach Zusatz von CH₃OD, C=CH); 7.0–7.3 (m, *m*-H, *p*-H); 7.35–7.5 ppm (m, *o*-H).

¹³C-N.M.R. (C₆D₆/TMS): [11a] δ = 1.1 [q, Si(CH₃)₃]; 24.7 (q, C₂H₅); 127.4, 128.0, 130.1 (d, C^o, C^m, C^p); 141.6 (s, Cⁱ); 171.4 ppm (s, N=C). [1Ea] δ = -0.3 [q, Si(CH₃)₃]; 87.2 (t, N=C=CH₂); 126.3, 128.0, 128.3 (d, C^o, C^m, C^p); 142.6 (s, Cⁱ); 149.7 ppm (s, N=C=C).

Frisch hergestelltes **1a** enthält nur 6% **1Ea**, während man nach 5 Monaten bei Raumtemperatur 65% **1Ea** findet (Vergleich der Signalhöhen der Trimethylsilyl-Gruppen im ¹H-N.M.R.-Spektrum).

N-Trimethylsilyl-1-phenylpentanimin (**1b**); Ausbeute: 11 g (95%); hellgelbe Flüssigkeit, Kp: 140°C/12 torr.

C ₁₄ H ₂₃ NSi	ber.	C 72.04	H 9.93	N 6.00
(233.4)	gef.	72.11	10.03	6.19

¹H-N.M.R. (C₆D₆/TMS): [11b] δ = 0.32 [s, Si(CH₃)₃]; 0.82 (t, *J* = 7.2 Hz, CH₃); 1.36 [m, H₃C-(CH₂)₂]; 2.59 (t, *J* = 7.9 Hz, N=C-CH₂); 7.0–7.2 (m, *m*-H, *p*-H); 7.5–7.75 ppm (m, *o*-H). [1Eb, (Z)-Isomer] δ = -0.04 [s, Si(CH₃)₃]; 0.91 (t, *J* = 7.2 Hz, CH₃); 1.34 (m, CH₂CH₃); 1.96 (d/t, erscheint als q, *J* = 7/7 Hz, C=C-CH₂); 4.66 (t, *J* = 6.8 Hz, C=C-H); 7.0–7.2 (m, *m*-H, *p*-H); 7.4–7.5 ppm (m, *o*-H). [1Eb, (E)-Isomer] δ = 0.10 [s, Si(CH₃)₃]; 0.81 (t, *J* = 7.2 Hz, CH₃); 4.74 ppm (t, *J* = 7.5 Hz, C=C-H).

¹³C-N.M.R. (C₆D₆/TMS): [11b] δ = 1.3 [q, Si(CH₃)₃]; 14.0 (q, C₂H₅); 23.1, 30.4, 39.4 (t, C₂H₅); 127.4, 128.1, 129.6 (d, C^o, C^m, C^p); 141.5 (s, Cⁱ); 176.4 ppm (s, N=C). [1Eb, (Z)-Isomer] δ = 1.1 [q, Si(CH₃)₃]; 14.1 (q, C₂H₅); 23.2, 29.4 (t, C₂H₅); 108.7 (d, C=C-CH₂); 142.7, 143.7 (s, C^o, C=C-CH₂). [1Eb, (E)-Isomer] δ = 0.3 [q, Si(CH₃)₃]; 13.8 (q, C₂H₅); 24.7, 30.8 (t, C₂H₅); 104.0 (d, C=C-CH₂); 141.4, 143.1 (s, C^o, C=C-CH₂). 127.4, 127.8, 128.1, 128.3, 129.0 (d, C^o, C^m, C^p beider Isomere).

Das Rohprodukt besteht aus Imin, nach der Destillation findet man *I*:*E*(*Z*):*E*(*E*) = 52:30:18 (Vergleich der Signalhöhen der Trimethylsilyl-Gruppen im ¹H-N.M.R.-Spektrum).

N-Trimethylsilyl-2-heptanimin (**1c**); Ausbeute: 32 g (70%); farblose Flüssigkeit, Kp: 74–78°C/12 torr.

C ₁₀ H ₂₃ NSi	ber.	C 64.79	H 12.51	N 7.56
(185.4)	gef.	64.92	12.75	7.73

¹H-N.M.R. (C₆D₆/TMS): [11c] δ = 0.24 [s, Si(CH₃)₃]; 0.85 (t, breit, CH₂-CH₃); 1.05–1.6 [m, breit, (CH₂)₃-CH₃]; 1.74 (s, N=C-CH₃); 2.05 ppm (t, *J* = 7.2 Hz, N=C-CH₂). [1Ec, Δ¹-Isomer (R¹ = *n*-C₃H₇, R² = R³ = H)] δ = 3.78 (d, breit, C=CH); 3.88 ppm (s, C=CH).

¹³C-N.M.R. (C₆D₆/TMS): [11c] δ = 1.1 [q, Si(CH₃)₃]; 14.2 (q, CH₂-CH₃); 22.9, 26.1, 32.0 [t, (CH₂)₃-CH₃]; 28.0 (q, N=C-CH₃); 44.2 (t, N=C-CH₂); 178.5 ppm (s, N=C). [1Ec, Δ¹-Isomer (R¹ = *n*-C₃H₇, R² = R³ = H)] δ = -0.3 [q, Si(CH₃)₃]; 27.8, 31.7, 38.7 (C₂H₅); 84.1 (t, C=C-CH₂); 149.9 ppm (s, C=C-CH₂). In einer anderen Probe konnten auch die beiden Δ²-Isomere (R¹ = CH₃, R², R³ = H, *n*-C₃H₇) an Hand zweier Signale bei 101.2 und 102.9 ppm (d, C=C-CH) identifiziert werden.

N-Trimethylsilyl-5-nonanimin (**1d**); Ausbeute: 41 g (77%); farblose Flüssigkeit, Kp: 97°C/12 torr.

C ₁₂ H ₂₇ NSi	ber.	C 67.53	H 12.75	N 6.56
(213.4)	gef.	66.94	12.79	6.54

¹H-N.M.R. (C₆D₆/TMS): [11d] δ = 0.24 ppm [s, Si(CH₃)₃]. [1Ed] δ = 0.16, 0.20 [s, Si(CH₃)₃]; 4.17, 4.38 ppm (t, *J* = 6.4, 7.2 Hz, C=CH). (*E*):(*Z*) = 1:1. Restliche Signale: breite, unstrukturierte Multipletts bei 0.93, 1.35 und 2.05 ppm. *I*:*E* = 20:80 (Vergleich der Signalhöhen der Trimethylsilyl-Gruppen).

¹³C-N.M.R. (C₆D₆/TMS): [11d] δ = 181.9 ppm (s, C=N). [1Ed] δ = 101.5, 101.7 (d, C=C-CH); 141.8, 142.2 ppm (s, C=C-CH). Die restlichen Signale wurden nicht zugeordnet: 0.2, 1.4, 13.9, 14.2, 22.7, 22.8, 23.4, 24.8, 28.5, 29.3, 30.1, 30.8, 31.0, 32.8, 36.2, 41.9.

2,4,6-Trialkylhexahydro-1,3,5-triazine (**2**):

Diese Verbindungen werden nach Lit.⁹ hergestellt und bei 0.003 torr sorgfältig getrocknet.

N,N-Bis(trimethylsilyl)-1-alkenamine (**3**); allgemeine Herstellungsverfahren:

Methode A, aus *N*-(Trimethylsilyl)alkanaminen (**1**): In eine Lösung von *N*-Silylimin (**1**; 10 mmol) und Triethylamin (2 g, 20 mmol) in Petrolether (20 ml, Kp: 30–50°C) oder Benzol (20 ml) rührt man unter Argon bei Raumtemperatur Trimethylsilyl-triflat (2.4 g, 11 mmol) ein. Die Lösung trübt sich, und es bilden sich zwei Phasen. Nach der in Tabelle I angegebenen Zeit wird die leichtere organische Phase abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Wasserstrahl-Vakuum (Kugelrohr) destilliert. [Auf die so erhaltenen analysereinen Produkte sind die Ausbeuten bezogen].

Methode B, aus 2,4,6-Trialkylhexahydro-1,3,5-triazinen (**2**): In eine Lösung des Hexahydrotriazins (**2**; 3.33 mmol) in Triethylamin (20 ml) oder Petrolether (20 ml, Kp: 30–50°C)/Triethylamin (3 g, 30 mmol) rührt man unter Argon bei Raumtemperatur Trimethylsilyl-triflat (5.1 g, 23 mmol; bei **3i**: 8.9 g, 40 mmol) ein. Die Lösung trübt sich, und es bilden sich zwei Phasen. Nach der in Tabelle I angegebenen Zeit wird die leichtere organische Phase abgetrennt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum (Kugelrohr) destilliert. [Auf die so erhaltenen analysereinen Produkte sind die Ausbeuten bezogen].

Die Produkte **3f**, **g**, **i** sind durch die entsprechenden Divinylamine **4** verunreinigt. Die destillative Trennung (Vigreux-Kolonne, 5 cm) ist nur unvollständig möglich. In diesen Fällen rührt man vor der Destillation drei Tage (**3f**) bzw. 6 Tage (**3g**) bei Raumtemperatur, oder erhitzt 2 h auf 150°C (**3i**). Danach sind die Divinylamine **4f**, **g**, **i** nicht mehr nachweisbar.

N.M.R.-Daten der Verbindung **4f** im Gemisch **3f** + **4f**:

¹H-N.M.R. (C₆D₆/TMS): δ = 1.64 (d/d, *J* = 6.8/1.8 Hz, CH₃); 4.86 (d/q, *J* = 13.9/7.0 Hz, N=C=CH); 6.10 ppm (d/q, *J* = 13.9/1.5 Hz, N=C-CH=C).

¹³C-N.M.R. (C₆D₆/TMS): δ = 15.3 (q, C₂H₅); 105.5 (d, N=C=CH); 133.4 ppm (d, N=C=C).

Wir danken den Herren Dr. H. O. Kalinowski und W. Kreiling für die Aufnahme der N.M.R.-Spektren, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Eingang: 24. September 1981

* Korrespondenz-Adresse.

- E. O. Düber, *Dissertation*, Universität Gießen, in Vorbereitung.
- W. Walter, H. W. Luke, *Angew. Chem.* **89**, 550 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 535 (1977).
- A. R. Bassindale, A. G. Brook, P. F. Jones, J. A. G. Stewart, *J. Organomet. Chem.* **152**, C25 (1978).
- A. M. Churakov, S. L. Joffe, B. N. Khasapov, V. A. Tartakovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1978**, 129; *C. A.* **89**, 6354 (1978).
- H. Ahlbrecht, E. O. Düber, *Synthesis* **1980**, 630.
- G. Sumrell, *J. Org. Chem.* **19**, 817 (1954).
- L. H. Chan, E. G. Rochow, *J. Organomet. Chem.* **9**, 231 (1967).
- H. Hoberg, V. Götz, A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.* **118**, C6 (1976).
- A. T. Nielsen et al., *J. Org. Chem.* **38**, 3288 (1973); **39**, 1349 (1974).
- F. Seng, K. Ley, K. Wagner, *Synthesis* **1975**, 703.
Y. Nomura, T. Bando, Y. Takeuchi, S. Tomoda, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3453.