

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine dringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

N,N-Bis(trimethylsilyl)enamine – stereo-selektive Synthese aus *N,N*-Bis(trimethylsilyl)thioformamid^[**]

Von Wolfgang Walter und Hans-Wolfgang Lüke^[*]

Monosilylierte Enamine wurden erst kürzlich beschrieben¹¹. Bei der Untersuchung silylierter Thioamide¹² gelang uns die Darstellung der bisher unbekannten *N,N*-Bis(trimethylsilyl)enamine (9) sowie (13), die als maskierte *N*-unsubstituierte Enamine von präparativem Interesse sind.

Das Edukt (1) erhielten wir als erstes bisilyliertes Thioamid durch Metallierung und Silylierung von *N*-Trimethylsilylthioformamid (2)^[2a] [Gl. (a)] oder auch durch Umsetzung von

Tabelle 1. Eigenschaften der neuen Verbindungen.

Verbin-dung	Kp [°C/Torr]	IR [a] [cm ⁻¹]	¹ H-NMR [b]	δ rel. TMS	¹³ C-NMR [c]
(1)	49/50/0.05	vNSi ₂ 882	9.90 (s) HCS, 0.40 (s) HCSi		205.9 CS, 1.5 CSi
(9a)	136/760	vC=C 1610 vNSi ₂ 935	6.13 (dd, ³ J _{tr} =16 Hz, ³ J _{cis} =8 Hz) 1-H, 4.27 (d, ³ J _{cis} =8 Hz) H(R), 4.18 (d, ³ J _{tr} =16 Hz) 2-H, 0.16 (s) HCSi		140.8 C-1, 97.9 C-2, 1.9 CSi
(9b)	52/10	vC=C 1645 vNSi ₂ 942	5.85 (dq, ³ J _{tr} =13.5 Hz, ⁴ J=1.6 Hz) 1-H, 4.94 (dq, ³ J _{tr} =13.5 Hz, ³ J=6.5 Hz) 2-H, 1.61 (dd, ³ J=6.5 Hz, ⁴ J=1.6 Hz) 2-CH ₃ , 0.14 (s) HCSi		134.2 C-1, 115.3 C-2, 14.9 C(R), 1.8 CSi
(9c)	71/4.2	vC=C 1640 vNSi ₂ 945	5.93 (dt, ³ J _{tr} =13.6 Hz, ⁴ J=1.1 Hz) 1-H, 5.07 (dt, ³ J _{tr} =13.6 Hz, ³ J=7 Hz) 2-H, 1.93 (q, ³ J=7 Hz, ⁴ J=1.1 Hz) H ¹ (R), 1.35 (sexd, ³ J=7 Hz, ⁴ J=1.3 Hz) H ² (R), 0.90 (t, ³ J=7 Hz) H ³ (R), 0.17 (s) HCSi		133.7 C-1, 121.0 C-2, 32.4 C ¹ (R), 23.6 C ² (R), 13.6 C ³ (R), 1.9 CSi
(11)	98/0.04	vNSi ₂ 945	7.2-7.7 (m) H(Ph), 5.83 (s) HC, 0.30 (s) MeSiS, 0.12 (s) MeSiN		64.2 C-1, 145.6 Ph ¹ , 128.4 Ph ^{2,3} , 127.3 Ph ⁴ , 4.0 MeSiS, 3.4 MeSiN
(13)	66/0.008	vC=C 1636 vNSi ₂ 930	6.36 (dt, ³ J _{tr} =13.6 Hz, ⁴ J=1.1 Hz) 1-H, 5.15 (dt, ³ J _{tr} =13.6 Hz, ³ J=7.3 Hz) 2-H, 3.26 (dd, ³ J=7.3 Hz, ⁴ J=1.1 Hz) CH ₂ , 0.33 (s) MeSiS, 0.19 (s) MeSiN		136.0 C-1, 114.5 C-2, 27.6 CH ₂ , 1.0 Me ₃ SiS, 2.0 Me ₃ SiN

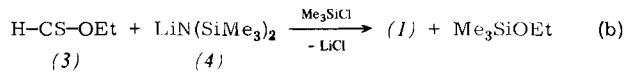
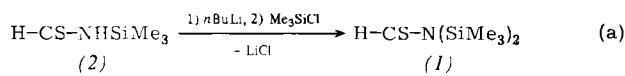
[a] Charakteristische Banden.

[a] Charakteristische Banden:
 [b] (1), (9a) und (11) in CCl₄; (9b) und (13) in CDCl₃; (9c) in C₆D₆.
 [c] Alle in CDCl₃; Zuordnung durch Ergänzen mit Off-Resonance-Spektrum.

[*] Prof. Dr. W. Walter, Dipl.-Chem. H.-W. Lüke
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

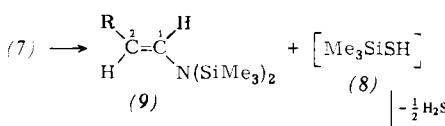
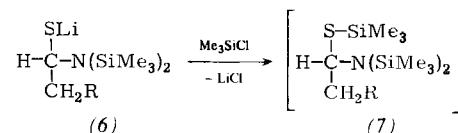
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstellt.

Thioameisensäure-*O*-ethylester (3)^[3] mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (4) [Gl. (b)].



Die Struktur von (1), das in farblosen, sehr hydrolyseempfindlichen Nadeln kristallisiert, wird durch das IR- und ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 1) bestätigt.

Im Gegensatz zur normalerweise beobachteten thiophilen Addition beim Angriff von Organolithiumverbindungen (5) an Thiocarbonylgruppen^[4] reagieren diese Verbindungen mit (1) unter carbophiler Addition zu den Salzen (6). Carbophile



$$(a): R = H \quad 1/2 (Me_3Si)_2 \\ (b): R = CH_3 \\ (c): R = nC_3H_7 \quad (10)$$

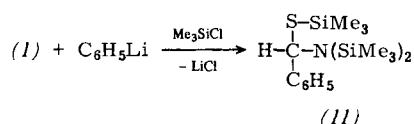
δ rel. TMS	$^{13}\text{C-NMR}$ [c]
CSi	205.9 CS, 1.5 CSi
cm^{-1} - 8 Hz) 1-H, 4.27 (d, $^3\text{J}_{\text{cis}} = 8$ 16 Hz) 2-H, 0.16 (s) HCSi	140.8 C-1, 97.9 C-2, 1.9 CSi
Hz , $^4\text{J} = 1.6$ Hz) 1-H, 4.94 (dq, 16 Hz) 2-H, 1.61 (dd, $^3\text{J} = 6.5$ Hz, 4 (s) HCSi	134.2 C-1, 115.3 C-2, 14.9 C(R), 1.8 CSi
$^4\text{J} = 1.1$ Hz) 1-H, 5.07 (dt,	133.7 C-1, 121.0 C-2, 32.4 C ¹ (R), 23.6

Addition wurde auch bei der Reaktion von Phenyllithium mit *N,N*-Dimethylthiobenzamid oder -thioformamid nachgewiesen^{51). (6) bildet mit Trimethylchlorsilan die 1-(Trimethylsilylthio)-*N,N*-bis(trimethylsilyl)alkylamine (7), die spontan}

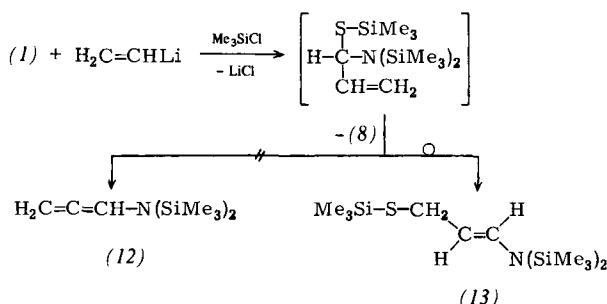
unter Eliminierung von Trimethylsilanol (8) in die *N,N*-Bis(trimethylsilyl)enamine (9) zerfallen. (8) kondensiert unter H₂S-Abspaltung sofort zu Hexamethyldisilathian (10)^[6].

(9) liegt ausschließlich in der *E*-Form vor. Eine Enamin-imin-Tautomerie durch Metallotropie, wie sie bei stannylysubstituierten Enaminen gefunden wurde^[7], konnten wir nicht nachweisen.

Der vorgeschlagene Mechanismus der Bildung von (9) wird gestützt durch die Isolierung von (11) bei der Umsetzung von (1) mit Phenyllithium.



Bei der Umsetzung von (1) mit Vinylolithium entstand nicht das Propadienylamin (12), sondern durch Allyumlagerung das Enamin (13) (siehe Tabelle 1).



Arbeitsvorschrift^[8]

N,N-Bis(trimethylsilyl)thioformamid (1) nach Gl. (a): 50 mmol (2) werden in 50 ml Pentan suspendiert. Nach Zutropfen der

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 63163-68-8 / (2): 58065-66-0 / (3): 29392-46-9 / (4): 4039-32-1 /
- (5a): 917-54-4 / (5b): 811-49-4 / (5c): 109-72-8 / (6a): 63163-69-9 /
- (6b): 63163-70-2 / (6c): 63163-71-3 / (7a): 63163-72-4 / (7b): 63163-73-5 /
- (7c): 63163-74-6 / (8): 18338-27-7 / (9a): 63163-75-7 / (9b): 63163-76-8 /
- (9c): 63163-77-9 / (10): 3385-94-2 / (11): 63163-78-0 / (13): 63163-79-1 /
- Me₃SiCl: 75-77-4 / C₆H₅Li: 591-51-5 / ¹³C: 14762-74-4 / CH₂=CHLi: 917-57-7.

- [1] H. Ahlbrecht, D. Liesching, *Synthesis* 1976, 746.
- [2] a) W. Walter, H.-W. Lüke, J. Voß, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 1808; b) W. Walter, H.-W. Lüke, *Angew. Chem.* 87, 420 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 427 (1975).
- [3] R. Mayer, J. Orgis, *Z. Chem.* 4, 457 (1964).
- [4] E. Schaumann, W. Walter, *Chem. Ber.* 107, 3562 (1974); zit. Lit.
- [5] P. Beak, J. Yamamoto, C. J. Upton, *J. Org. Chem.* 40, 3052 (1975); E. Schaumann, B. Kasper, unveröffentlicht.
- [6] ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 4.0.
- [7] B. de Jeso, J.-C. Pommier, *J. Organomet. Chem.* 122, C1 (1976).
- [8] Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden getrocknet.
- [9] (9a) lässt sich durch Destillation nicht von (10) trennen.

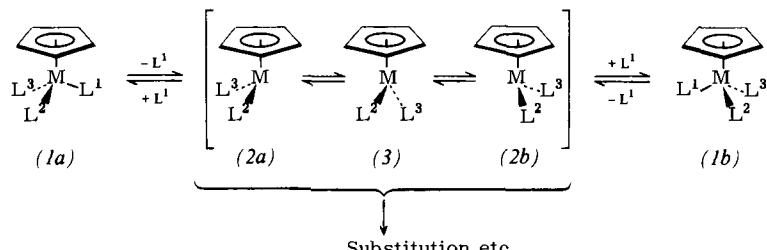
Ungesättigte Organometall-Zwischenstufen: Elektronenstruktur und Strukturdynamik von ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)-Mn(CO)₂^[**]

Von Peter Hofmann^[*]

Organometallische „Halbsandwich“-Molekülfragmente vom Typ (C_nH_n)ML₂ (n=4, 5, 6, 7) mit nur 16 Elektronen in der Valenzschale spielen eine wichtige Rolle als Zwischenstufen in der metallorganischen Chemie. Dies gilt im besonderen für die Chemie optisch aktiver CpML¹L²L³-Systeme^[11]. Beim Mechanismus (Schema 1) der in manchen Fällen unter Retention verlaufenden S_N1-Substitution solcher Moleküle (1a, b) über chirale Zwischenstufen (2a, b) kommt der Elektronenstruktur und dem dynamischen Verhalten (Inversion) dieser durch thermische oder photochemische Dissoziation erzeugten 16-Elektronen-Spezies entscheidende Bedeutung zu.

Anhand des Modellsystems CpMn(CO)₂, dessen Entstehung bei der Photolyse von Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)man-

Schema 1

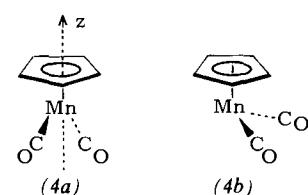


äquivalenten Menge *n*-Butyllithium in Hexan wird 1 h gerührt, dann werden 50 mmol Trimethylchlorsilan zugegeben. Man röhrt noch ca. 10 h, saugt vom Lithiumchlorid ab, engt im Vakuum ein und kristallisiert den Rückstand aus Pentan um. – Synthese von (1) nach Gl. (b): Zu 0.1 mol (3) wird eine Lösung von 0.1 mol (4) in Hexan getropft. Nach 3 h Röhren gibt man 0.1 mol Trimethylchlorsilan hinzu und arbeitet wie oben angegeben weiter.

Synthese der *N,N*-Bis(trimethylsilyl)enamine (9) und (13) und der Silylthioverbindung (11): Zu 25 mmol (1) in 20 ml Pentan werden bei -45°C 25 mmol Organolithiumverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel zugetropft. Nach kurzem Röhren bei Raumtemperatur werden 25 mmol Trimethylchlorsilan zugesetzt. Man saugt vom Niederschlag ab und destilliert das Produktgemisch^[9].

Eingegangen am 21. April 1977 [Z 721]

gan („Cymantren“) nachgewiesen wurde^[2], lassen sich die Fragen nach „planarer“ (4a) oder „pyramidaler“ (4b) Grundzustandsgeometrie und nach eventuellen Energiebarrieren in



[*] Dr. P. Hofmann

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.