

**S-funkcjonalizowane O-sililowane oksymy**  
**oraz selektywny sposób otrzymywania S-funkcjonalizowanych O-sililowanych oksymów**

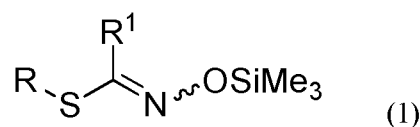
Przedmiotem wynalazku są nowe, S-funkcjonalizowane O-sililowane oksymy zawierające ugrupowanie S-RC=N-OSiMe<sub>3</sub> oraz sposób syntezy S-funkcjonalizowanych O-sililowanych oksymów zawierających ugrupowanie S-RC=N-OSiMe<sub>3</sub>.

Etery oksymów (R<sub>2</sub>C=N-OR) to związki o bardzo dużym zastosowaniu w syntezie organicznej (synteza amin, nitryli oraz amidów). Znane są one również ze swoich ciekawych właściwości biologicznych.

Dotychczas nie opublikowano żadnej metody syntezy związków zawierających ugrupowanie S-RC=N-OSiMe<sub>3</sub>.

Celem wynalazku było otrzymanie nowych S-funkcjonalizowanych O-sililowanych oksymów zawierających ugrupowanie S-RC=N-OSiMe<sub>3</sub>, oraz opracowanie wydajnej metody syntezy S-funkcjonalizowanych O-sililowanych oksymów zawierających ugrupowanie S-RC=N-OSiMe<sub>3</sub>.

Przedmiotem wynalazku są nowe S-funkcjonalizowane O-sililowane oksymy zawierające ugrupowanie S-RC=N-OSiMe<sub>3</sub> o ogólnym wzorze 1,



w którym:

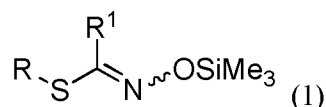
- R oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową C<sub>1-8</sub>, cykloheksyl, benzyl, grupę tiazolinową, naftyl, grupę tiodiazolową, fenyl, fenyl podstawiony w dowolnym miejscu co najmniej jedną prostą grupą alkilową C<sub>1-8</sub>, fenyl podstawiony w dowolnym

miejscu atomem lub atomami halogenów (F, Cl, Br), fenyl podstawiony w dowolnym miejscu co najmniej jedną grupą metoksy;

25 - R<sup>1</sup> oznacza wodór, metyl lub etyl.

*S*-funkcjonalizowane *O*-silylowane oksymy według wynalazku występują w formie mieszaniny dwóch izomerów (*E* i *Z*), których wzajemny stosunek znajduje się w przedziale 70 do 30, a najczęściej 80 do 20. Izomery te można od siebie rozdzielić, co wykazało zastosowanie chromatografii gazowej. Stosunek izomerów względem siebie określono za pomocą analiz <sup>1</sup>H NMR porównując pola powierzchni od sygnałów odpowiadających grupie N=C-H. Geometrię izomerów określono za pomocą techniki <sup>1</sup>H NMR porównując przesunięcia chemiczne odpowiadające sygnałom od atomu wodoru w ugrupowaniu N=C-H.

30 W drugim aspekcie przedmiotem wynalazku jest sposób syntezy *S*-funkcjonalizowanych *O*-silylowanych oksymów zawierających ugrupowanie S-RC=N-OSiMe<sub>3</sub>, otrzymywanych, jako  
35 mieszanina dwóch izomerów (*E/Z*) o ogólnym wzorze 1,



w którym:

- R oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową C<sub>1-8</sub>, cykloheksyl, benzyl, grupę tiazolinową, naftyl, grupę tiodiazolową, fenyl, fenyl podstawiony w dowolnym  
40 miejscu co najmniej jedną prostą grupą alkilową C<sub>1-8</sub>, fenyl podstawiony w dowolnym miejscu atomem lub atomami halogenów (F, Cl, Br), fenyl podstawiony w dowolnym miejscu co najmniej jedną grupą metoksy;

- R<sub>1</sub> oznacza wodór, metyl lub etyl;

polegający na reakcji pomiędzy tiolem o ogólnym wzorze 2,

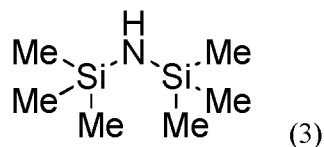


w którym:

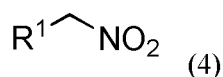
- R oznacza prostą lub rozgałęzioną grupę alkilową C<sub>1-8</sub>, cykloheksyl, benzyl, grupę tiazolinową, naftyl, grupę tiodiazolową, fenyl, fenyl podstawiony w dowolnym

50 miejscu co najmniej jedną prostą grupą alkilową C<sub>1-8</sub>, fenyl podstawiony w dowolnym miejscu atomem lub atomami halogenów (F, Cl, Br), fenyl podstawiony w dowolnym miejscu co najmniej jedną grupą metoksy;

a 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanem (HMDS) o wzorze 3,



55 w obecności nitroalkanów o ogólnym wzorze 4,



w którym:

- R<sub>1</sub> oznacza wodór, metyl lub etyl;

60 Reakcję, według wynalazku, prowadzi się w środowisku nitroalkanów o ogólnym wzorze 4, jako rozpuszczalników dla wszystkich reagentów. Jednocześnie użyty rozpuszczalnik stanowi również substrat w omawianym procesie. Niekorzystnym, chociaż możliwym, jest użycie dwóch różnych nitroalkanów, gdyż powstaje wtedy mieszanina trudnych do rozdzielania produktów. Reakcję można prowadzić w obecności innych rozpuszczalników organicznych (polarnych, jak i niepolarnych), aczkolwiek jest to niewskazane, gdyż może wpłynąć na zmniejszenie wydajności

65 procesu.

W szczególności korzystne jest stosowanie samego nitroalkanu jako jedyne go rozpuszczalnika używanego w całym procesie.

Reakcja przebiega przy dowolnym nadmiarze HMDS i nitroalkanu w stosunku do użytego tiolu.

70 W przypadku reakcji z udziałem tioli aromatycznych i heterocyklicznych najbardziej korzystnym jest prowadzenie reakcji przy stosunku molowym tiol:HMDS 1,0:2,0; przy co najmniej 40-krotnym nadmiarze nitroalkanu.

W przypadku reakcji z udziałem tioli alifatycznych najbardziej korzystnym jest prowadzenie reakcji przy stosunku molowym tiol:HMDS 1,0:3,0; przy co najmniej 40-krotnym

75 nadmiarze nitroalkanu. Tiole alifatyczne cechują się mniejszą reaktywnością w omawianym procesie w porównaniu do tioli aromatycznych i heterocyklicznych.

Reakcja według wynalazku przebiega niezależnie od temperatury mieszaniny reakcyjnej.

W przypadku reakcji z udziałem tioli aromatycznych i heterocyklicznych korzystne jest prowadzenie procesu w temperaturze pokojowej.

80 W przypadku tioli alifatycznych korzystne jest prowadzenie procesu w temperaturze 60°C.

Sposób syntezy *S*-funkcjonalizowanych *O*-silylowanych oksymów według wynalazku polega na wprowadzeniu do reaktora nitroalkanu, HMDS oraz tiolu, przy czym kolejność dodawania wymienionych związków chemicznych nie ma znaczenia. W przypadku tioli heterocyklicznych korzystne jest prowadzenie reakcji w atmosferze gazu obojętnego, np. argonu,  
85 gdyż otrzymywane produkty mogą charakteryzować się zmniejszoną trwałością w warunkach zwykłej atmosfery. W celu przyspieszenia reakcji mieszaninę reakcyjną można mieszać. Czas trwania syntezy wynosi od 1 do 36 godzin.

Surowy produkt oczyszcza się znanymi metodami od produktów ubocznych i pozostałości nieprzereagowanych reagentów. Korzystną metodą oczyszczania surowego produktu jest  
90 odparowanie całej mieszaniny reakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Nitroalkany, jak i HMDS są związkami o stosunkowo niskiej temperaturze wrzenia.

Dodatkową zaletą sposobu według wynalazku są bardzo wysokie wydajności uzyskiwanych produktów (85-99 %). Produkty są otrzymywane jako mieszanina dwóch izomerów (E/Z).

95 W przypadku, gdy stosuje się nitrometan izomer E tworzy się zawsze w większej ilości w stosunku do izomeru Z (E/Z około 80/20). W przypadku pozostałych nitroalkanów również powstaje mieszanina dwóch izomerów (E/Z; nitroetan ~ około 50:50; nitropropan ~ około 75:25).

Sposób według wynalazku stanowi pierwszy tego typu proces, umożliwiający bezpośrednio otrzymanie *S*-funkcjonalizowanych *O*-silylowanych oksymów przy użyciu tioli, nitroalkanów i  
100 HMDS. Proces charakteryzuje się, w zdecydowanej większości przypadków, krótkim czasem trwania reakcji (1-3 godzin), łagodnymi warunkami (25°C) oraz umożliwia przez dobór odpowiednich nitroalkanów i tioli, na zsyntezowanie dowolnie zaprojektowanych *S*-

funkcjonalizowanych

*O*-silylowanych oksymów o ogólnym wzorze 1, z bardzo wysokimi wydajnościami (85-99 %).

105 Nowe związki ujawnione w niniejszym wynalazku mogą być stosowane jako reagenty w wielu transformacjach organicznych, umożliwiających syntezę amin, nitryli oraz amidów organicznych, znajdujących szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym i tzw. *fine chemicals*.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady, które nie wyczerpują wszystkich możliwych przypadków stosowania sposobu syntezy według wynalazku. Strukturę otrzymanych oksymów  
110 zawierającego siarkę potwierdzono przy użyciu technik: gazowej chromatografii połączonej ze spektrometrem masowym (GC-MS, spektrometr Varian Saturn 2100T) i spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR, Bruker Avance III HD NanoBay). Większość związków scharakteryzowano również stosując spektroskopię w podczerwieni (FT-IR, FT-IR Nicolet iS 50).

#### Przykład I

115 W jednoszyjnej kolbie kulistej o pojemności 25ml, zaopatrzonej w mieszadło umieszczono: 3ml nitrometanu, 0,585g ( $3,6 \times 10^{-3}$  mol) 1,1,1,3,3,3-heksametylo-disilazanu, oraz 0,20g ( $1,8 \times 10^{-3}$  mol) benzenotolu. Układ mieszano przez 2 godziny w temperaturze 25°C. Po zakończeniu reakcji odparowano pozostałości 1,1,1,3,3,3-heksametylo-disilazanu i rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując główny produkt reakcji jako mieszaninę dwóch izomerów (E/Z 82:18).  
120 Uzyskano 0,389g fenylo *N*-trimetylosiloksymetanoimidotiolanu, co stanowiło 95% wydajności teoretycznej. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą spektrometrii mas, spektroskopii IR oraz spektroskopii NMR.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 0,15-0,36 (m, 9H); 6,77-7,00 (m, 3H); 7,05-7,17 (m, 2H);  
7,40 (s, 1H) - sygnał od izomeru E; 8,11 (s, 1H) – sygnał od izomeru Z.

125 <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = -1,0; -0,9; 127,8; 128,0; 129,1; 129,2; 130,8; 131,7; 132,1;  
132,2; 150,1; 152,9.

IR (neat)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2960, 1562, 1479, 1440, 1249, 936.

MS (EI) m/z (rel. int.): 226 (80%, (M<sup>+</sup>)), 210 (100), 116 (25), 109 (80), 73 (50), 65 (20), 45 (25).

### Przykład II

W jednoszyjnej kolbie kulistej o pojemności 25ml, zaopatrzonej w mieszadło umieszczono: 3ml nitrometanu, 0,447g ( $2,8 \times 10^{-3}$  mol) 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu, oraz 0,20g ( $1,4 \times 10^{-3}$  mol) 2-chlorobenzenotolu. Układ mieszano przez 1 godzinę w temperaturze 25°C. Po zakończeniu reakcji odparowano pozostałości 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu i rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując główny produkt reakcji jako mieszaninę dwóch izomerów (E/Z 25:75). Uzyskano 0,343g 2-chlorofenylo *N*-trimetylosiloksymetanoimidotolanu, co stanowiło 95% wydajności teoretycznej. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą spektrometrii mas, spektroskopii IR oraz spektroskopii NMR.

140  $^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,24 (d,  $J = 44,0$  Hz, 9H); 6,46-6,65 (m, 2H); 6,89-7,04 (m, 2H); 7,24 (s, 1H) - sygnał od izomeru E; 7,98 (s, 1H) – sygnał od izomeru Z.

$^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -1,1; -1,0; 127,1; 127,2; 128,9; 129,5; 129,9; 130,0; 130,4; 131,2; 132,8; 134,1; 135,9; 136,9; 148,4; 150,7.

IR (neat)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2958, 1563, 1500, 1249, 1036, 932.

145 MS (EI)  $m/z$  (rel. int.): 260 (15%, ( $\text{M}^+$ )), 224 (100), 183 (10), 116 (5), 108 (20), 73 (10), 45 (5).

Na rysunku przedstawiono: na Figurze 1 Chromatogram GC-MS oraz na Figurze 2 widmo  $^1\text{H NMR}$  2-chlorofenylo *N*-trimetylosiloksymetanoimidotolanu otrzymanego według przykładu II.

### Przykład III

150 W jednoszyjnej kolbie kulistej o pojemności 25ml, zaopatrzonej w mieszadło umieszczono: 3ml nitrometanu, 0,519g ( $3,2 \times 10^{-3}$  mol) 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu, oraz 0,20g ( $1,6 \times 10^{-3}$  mol) 2-metylobenzenotolu. Układ mieszano przez 3 godziny w temperaturze 25°C. Po zakończeniu reakcji odparowano pozostałości 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu i rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując główny produkt reakcji jako mieszaninę dwóch izomerów (E/Z 22:78). Uzyskano 0,367g 2-metylofenylo *N*-trimetylosiloksymetanoimidotolanu, co stanowiło 95% wydajności teoretycznej. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą spektrometrii mas, spektroskopii IR oraz spektroskopii NMR.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 0,17-0,34 (m, 9H); 2,16 (d, *J* = 16,1 Hz, 3H); 6,76-6,95 (m, 3H); 7,17-7,24 (m, 1H); 7,25 (s, 1H) - sygnał od izomeru E; 8,01 (s, 1H) – sygnał od izomeru Z.

160

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = -1,0; -0,9; 20,3; 20,6; 126,6; 126,8; 128,6; 128,7; 130,6; 131,2; 133,4; 133,8; 140,4; 140,5; 150,0; 152,3.

IR (neat)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 3150, 2982, 1609, 1567, 1470, 1401, 1248, 922, 754.

MS (EI) *m/z* (rel. int.): 240 (100%, (M<sup>+</sup>)), 224 (25), 135 (10), 123 (20), 105 (10), 73 (10), 45 (20).

165

#### Przykład IV

W jednoszyjnej kolbie kulistej o pojemności 25ml, zaopatrzonej w mieszadelko umieszczono: 3ml nitrometanu, 0,69g (4,2x10<sup>-3</sup>mol) 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu, oraz 0,20g (1,4x10<sup>-3</sup>mol) 2-metoksybenzenotolu. Układ mieszano przez 3 godziny w temperaturze 25°C. Po zakończeniu reakcji odparowano pozostałości 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu i rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując główny produkt reakcji jako mieszaninę dwóch izomerów (E/Z 23:77). Uzyskano 0,357g 2-metoksyfenylo *N*-trimetylosiloksymetanoimidotiolanu, co stanowiło 98% wydajności teoretycznej. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą spektrometrii mas, spektroskopii IR oraz spektroskopii NMR.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 0,11-0,35 (m, 9H); 3,02-3,25 (m, 3H); 6,35 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H); 6,55-6,65 (m, 1H); 6,88-7,05 (m, 1H); 7,21-7,28 (m, 1H); 7,5p (s, 1H) - sygnał od izomeru E; 8,24 (s, 1H) – sygnał od izomeru Z.

175

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = -1,0; -0,9; 54,9; 54,9; 111,0; 111,2; 119,8; 119,8; 121,0; 121,0; 129,6; 130,0; 133,2; 134,3; 150,3; 153,0; 158,3; 158,7.

IR (neat)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2960, 2837, 1582, 1479, 1433, 1246, 932.

180

MS (EI) *m/z* (rel. int.): 256 (15%, (M<sup>+</sup>)), 240 (10), 224 (100), 197 (8), 140 (8), 111 (8), 73 (5), 45 (10).

#### Przykład V

W jednoszyjnej kolbie kulistej o pojemności 25ml, zaopatrzonej w mieszadelko umieszczono: 3ml

185

nitrometanu, 0,40g ( $2,5 \times 10^{-3}$  mol) 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu, oraz 0,20g ( $1,25 \times 10^{-3}$  mol) 2-naftalenotiolu. Układ mieszano przez 2 godziny w temperaturze 25°C. Po zakończeniu reakcji odparowano pozostałości 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu i rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując główny produkt reakcji jako mieszaninę dwóch izomerów (E/Z 22:78).

190 Uzyskano 0,340g 2-naftylo *N*-trimetylosiloksymetanoimidotiolanu, co stanowiło 99% wydajności teoretycznej. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą spektrometrii mas, spektroskopii IR oraz spektroskopii NMR.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,13-0,49 (m, 9H); 7,14-7,63 (m, 7H); 7,65 (s, 1H) - sygnał od izomeru E; 8,25 (s, 1H) – sygnał od izomeru Z.

195  $^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -1,0; -0,9; 126,5; 126,6; 127,6; 128,0; 129,1; 129,2; 129,2; 131,8; 132,8; 133,7; 150,1; 152,9.

**IR** (neat)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2958, 1624, 1563, 1500, 1249, 938.

**MS** (EI)  $m/z$  (rel. int.): 275 (30%, ( $\text{M}^+$ )), 260 (100), 233 (10), 160 (40), 115 (45), 73 (30), 45(25).

## 200 **Przykład VI**

W jednoszyjnej kolbie kulistej o pojemności 25ml, zaopatrzonej w mieszadelko umieszczono: 3ml nitrometanu, 0,54g ( $3,4 \times 10^{-3}$  mol) 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu, oraz 0,20g ( $1,7 \times 10^{-3}$  mol) 1,3-tiazolino-2-tiolu. Układ mieszano przez 1 godziny w temperaturze 25°C w atmosferze argonu. Po zakończeniu reakcji odparowano pozostałości 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu i

205 rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując główny produkt reakcji jako mieszaninę dwóch izomerów (E/Z 17:83). Uzyskano 0,347g 2-(1,3-tiazolino) *N*-trimetylosiloksymetanoimidotiolanu, co stanowiło 88% wydajności teoretycznej. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą spektrometrii mas oraz spektroskopii NMR.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,09-0,48 (m, 9H); 3,28-3,43 (m, 1H); 3,43-3,61 (m, 2H); 4,05-4,35 (m, 1H); 8,41 (s, 1H) - sygnał od izomeru E; 8,61 (s, 1H) – sygnał od izomeru Z.

210

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -0,4; -0,3; 29,9; 35,7; 43,3; 64,6; 144,0; 149,5; 159,4; 174,2.

MS (EI) m/z (rel. int.): 235 (100%, (M<sup>+</sup>)), 176 (20), 145 (30), 116 (1), 104 (2), 69 (2), 45 (2).

215

### Przykład VII

W jednoszyjnej kolbie kulistej o pojemności 25ml, zaopatrzonej w mieszadło umieszczono: 3ml nitrometanu, 0,49g ( $3,0 \times 10^{-3}$  mol) 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu, oraz 0,20g ( $1,5 \times 10^{-3}$  mol) 5-metylo-1,3,4-tiodiazoliny. Układ mieszano przez 1,5 godziny w temperaturze 25°C w atmosferze argonu. Po zakończeniu reakcji odparowano pozostałości 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu i rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując główny produkt reakcji jako mieszaninę dwóch izomerów (E/Z 7:93). Uzyskano 0,337g 2-(5-metylo-1,3,4-tiodiazolino) *N*-trimetylosiloksymetanoimidotiolanu, co stanowiło 90% wydajności teoretycznej. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą spektrometrii mas oraz spektroskopii NMR.

225 <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = 0,20-0,46 (m, 9H); 2,75 (s, 3H); 8,38 (s, 1H) - sygnał od izomeru E; 8,66 (s, 1H) – sygnał od izomeru Z.

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm) = -0,4; 2,5; 15,6; 15,8; 137,9; 145,6; 158,5; 159,3; 168,4; 168,9.

MS (EI) m/z (rel. int.): 248 (40%, (M<sup>+</sup>)), 232 (20), 189 (100), 158 (70), 132 (10), 116 (10), 99 (20), 230 82 (20), 73 (45), 59 (30), 45 (40).

### Przykład VIII

W jednoszyjnej kolbie kulistej o pojemności 25ml, zaopatrzonej w mieszadło umieszczono: 3ml nitrometanu, 0,83g ( $5,1 \times 10^{-3}$  mol) 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu, oraz 0,20g ( $1,7 \times 10^{-3}$  mol) heksanotiolu. Układ mieszano przez 24 godziny w temperaturze 60°C. Po zakończeniu reakcji odparowano pozostałości 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu i rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując główny produkt reakcji jako mieszaninę dwóch izomerów (E/Z 23:77). Uzyskano 0,383g heksylo *N*-trimetylosiloksymetanoimidotiolanu, co stanowiło 96% wydajności teoretycznej. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą spektrometrii mas, spektroskopii IR oraz 240 spektroskopii NMR.

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 0,13-0,38 (m, 9H); 0,60-1,96 (m, 10H); 2,21-2,68 (m, 1H);  
7,34 (s, 1H) - sygnał od izomeru E; 7,99 (s, 1H) – sygnał od izomeru Z.

$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -0,9; -0,9; 25,1; 25,6; 33,0; 33,9; 43,0; 43,6; 149,4; 150,5.

**IR** (neat)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2931, 2854, 1661, 1561, 1449, 1248, 933.

245 **MS** (EI)  $m/z$  (rel. int.): 232 (100%, ( $\text{M}^+$ )), 150 (15), 134 (60), 81 (50), 75 (20), 55 (20), 45 (15).

### Przykład IX

W jednoszyjnej kolbie kulistej o pojemności 25ml, zaopatrzonej w mieszadelko umieszczono: 3ml  
nitrometanu, 0,78g ( $4,8 \times 10^{-3}$  mol) 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu, oraz 0,20g ( $1,6 \times 10^{-3}$  mol)  
250 benzyliotolu. Układ mieszano przez 24 godziny w temperaturze  $60^\circ\text{C}$ . Po zakończeniu reakcji  
odparowano pozostałości 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu i rozpuszczalnika pod zmniejszonym  
ciśnieniem, otrzymując główny produkt reakcji jako mieszaninę dwóch izomerów (E/Z 15:85).  
Uzyskano 0,375g benzylo *N*-trimetylosiloksymetanoimidotolu, co stanowiło 97% wydajności  
teoretycznej. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą spektrometrii mas, spektroskopii IR oraz  
255 spektroskopii NMR.

$^1\text{H NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -0,04-0,43 (m, 9H); 3,09-3,49 (m, 2H); 6,81-7,19 (m, 5H);  
7,27 (s, 1H) - sygnał od izomeru E; 7,88 (s, 1H) – sygnał od izomeru Z.

$^{13}\text{C NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -0,9; -0,7; 35,0; 43,0; 127,2; 128,5; 128,9; 129,4; 137,5;  
144,4; 149,6; 150,0.

260 **IR** (neat)  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2954, 1565, 1450, 1427, 1248, 939.

**MS** (EI)  $m/z$  (rel. int.): 240 (100%, ( $\text{M}^+$ )), 206 (15), 149 (10), 121 (20), 91 (60), 45 (15).

### Przykład X

W jednoszyjnej kolbie kulistej o pojemności 25ml, zaopatrzonej w mieszadelko umieszczono: 3ml  
265 nitrometanu, 0,93g ( $5,8 \times 10^{-3}$  mol) 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu, oraz 0,20g ( $1,9 \times 10^{-3}$  mol)  
3-metylobutanotolu. Układ mieszano przez 36 godziny w temperaturze  $60^\circ\text{C}$ . Po zakończeniu  
reakcji odparowano pozostałości 1,1,1,3,3,3-heksametylodisilazanu i rozpuszczalnika pod  
zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując główny produkt reakcji jako mieszaninę dwóch izomerów

(E/Z 15:85). Uzyskano 0,362g (3-metylobutylo) *N*-trimetylosiloksymetanoimidotiolanu, co  
270 stanowiło 86% wydajności teoretycznej. Strukturę produktu potwierdzono za pomocą spektrometrii  
mas, spektroskopii IR oraz spektroskopii NMR.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = 0,02-0,41 (m, 9H); 0,48-0,86 (m, 6H); 0,99-1,63 (m, 3H);  
2,10-2,21 (m, 2H); 7,24 (s, 1H) - sygnał od izomeru E; 7,95 (s, 1H) – sygnał od izomeru Z.

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ (ppm) = -0,9; 1,7; 21,7; 21,9; 26,8; 27,0; 29,2; 29,7; 38,0; 39,6;  
275 150,4; 150,9.

**IR** (neat)  $\nu_{\max}$  cm<sup>-1</sup>: 2957, 1661, 1566, 1479, 1386, 1249, 934.

**MS** (EI) m/z (rel. int.): 220 (50%, (M<sup>+</sup>)), 134 (100), 115 (90), 75 (60), 69 (30), 45 (30).