

Otto J. Scherer*) und Peter Hornig**)

Benzamidin-Derivate des Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleis

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 2. Februar 1968)

Lithium-benzamidine, die sich durch Metallierung *N*-protonenhaltiger Amidine oder durch Addition von Lithium-alkyl- bzw. -trimethylsilylamiden an Benzonitril darstellen lassen, können durch Umsetzung mit Organoelement-halogeniden der IV. und V. Hauptgruppe in bis- und mono-organoelement-substituierte Benzamidine übergeführt werden. Einige dieser Verbindungen geben in ihren NMR-Spektren Hinweise auf intramolekulare Liganden-Austauschreaktionen.

Im Gegensatz zu alkyl- oder aryl-substituierten Amidinen^{1,2)} fanden kovalente Amidin-Elementverbindungen der Kohlenstoff-Homologen Silicium, Germanium, Zinn und Blei nur vereinzelt Beachtung. *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-benzamidin erhielten Krüger, Rochow und Wannagat³⁾ durch Umsetzung von Natrium-bis-trimethylsilylamid mit *N*-Trimethylsilyl-benzamid. Die Addition von Stannyl- und Plumbylaminen an Benzonitril unter Bildung organozinn- bzw. organoblei-substituierter Benzamidine wurde in jüngster Zeit am Beispiel des *N'*-Trimethylstannyl-*N,N*-dimethyl-benzamidins⁴⁾ und *N'*-[Tri-*n*-butyl-plumbyl]-*N,N*-diäthyl-benzamidins⁵⁾ beschrieben. Bei der radikalischen Anlagerung von Triäthylstannan an Dicyclohexylcarbodiimid wird ebenfalls ein Stannylamidin als Reaktionsprodukt postuliert⁶⁾. Amidin-Derivate des Germaniums sind unseres Wissens bisher unbekannt.

Im Interesse einer systematischen Untersuchung bis- und mono-organoelement-substituierter Benzamidine mit Elementen der Kohlenstoff-Gruppe versuchten wir, derartige Verbindungen in größerer Anzahl und Vielfalt darzustellen. Hierfür boten sich folgende Synthesewege an:

- a) Metallierung *N*-protonenhaltiger Amidine mit *n*-Butyllithium.
- b) Addition von Lithiumamiden LiNRR' (R = H, CH₃, C₂H₅; R' = CH₃, Si(CH₃)₃ an Benzonitril.
- c) Umsetzung der nach a) und b) gewonnenen Lithiumbenzamidine mit Organoelement-halogeniden der IVb-Elemente.

*) Teilweise vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung Saarbrücken, April 1967.

**) Auszüge aus der noch nicht abgeschlossenen Dissertation.

1) Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Band 11/2, S. 38, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958.

2) R. L. Shriner und F. W. Neumann, Chem. Reviews 35, 351 (1944).

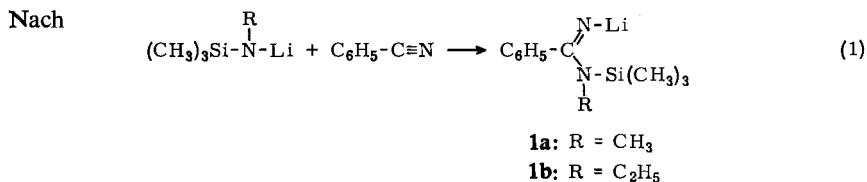
3) C. Krüger, E. G. Rochow und U. Wannagat, Chem. Ber. 96, 2138 (1963).

4) T. A. George, K. Jones und M. F. Lappert, J. chem. Soc. [London] 1965, 2157.

5) W. P. Neumann und K. Kühlein, Tetrahedron Letters [London] 1966, 3423.

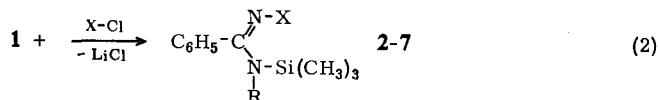
6) W. P. Neumann und E. Heymann, Liebigs Ann. Chem. 683, 24 (1965).

Addition von Lithium-*N*-trimethylsilyl-alkylamiden an Benzonitril



erhält man die *N'*-Lithium-*N*-trimethylsilyl-*N*-alkyl-benzamidine **1** in guter Ausbeute. Das farblose, feinkristalline **1a** zersetzt sich ab ca. 140° unter Braunfärbung. Mol.-Gew.-Bestimmungen in Benzol weisen auf eine tetra- bis pentamere Molekülgröße hin. Ähnliche Assoziate wurden auch bei Nebengruppenmetall-Amidinen festgestellt⁷⁾.

Die Amidine **1** reagieren mit Organoelement-halogeniden des Siliciums, Germaniums, Zinns, Bleis und Arsens zu den bis-organoelement-substituierten Benzamidinen **2–7** der gewünschten analytischen Zusammensetzung:



Tab. 1. Dargestellte bis-organoelement-substituierte Benzamidine

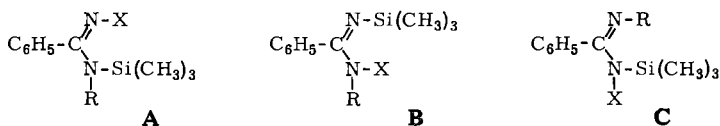
Verb.	X	R	Sdp. _{0.1}	% Ausb.
2	(CH ₃) ₃ Si	CH ₃	70–71°	60
3	(CH ₃) ₃ Si	C ₂ H ₅	80–82°	68
4	(CH ₃) ₃ Ge	CH ₃	79–81°	42
5	(CH ₃) ₃ Sn	CH ₃	90–91°	67
6	(CH ₃) ₃ Pb	CH ₃	121°	53
7	(CH ₃) ₂ As	CH ₃	88–92°	72

Dabei war es im allgemeinen nicht nötig, das Addukt **1** vor der weiteren Umsetzung zu isolieren und zu reinigen, so daß im „Eintopfverfahren“ gearbeitet werden konnte. Eine Ausnahme machten lediglich **4** und **7**, bei deren Synthese die Ausgangskomponenten in genau stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt werden mußten. Sämtliche *N,N'*-Bis-organoelement-benzamidine stellen im Ölpumpenvakuum destillierbare, farblose Flüssigkeiten dar, die keinen Schmp. aufweisen, sondern beim Abkühlen mit flüssiger Luft glasartig erstarren. Außer **7**, das extrem sauerstoff- und hydrolyseempfindlich ist, können die übrigen Derivate kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden. Durch Wasser und Alkohol werden sie rasch an der Metall-Stickstoff-Bindung gespalten. Im Falle von **2** wurde z. B. die zugrunde liegende freie Base isoliert und als Hydrochlorid identifiziert. Während sich **4** und **7** nach einigen Tagen beim Aufbewahren im verschlossenen Kolben in noch unbekannter Weise zersetzen, können **2**, **3**, **5** und **6** unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unbegrenzte Zeit aufbewahrt werden.

⁷⁾ W. Bradley und I. Wright, J. chem. Soc. [London] 1956, 640.

Struktur der Verbindungen 2–7

Für sämtliche Verbindungen müssen prinzipiell folgende drei Isomeren diskutiert werden:

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten (Hz) der Verbindungen 2–7

Verb.	Isomerenform	δCH ₃ (N)	δCH ₃ -CH ₂ (N)	δCH ₃ (Si)	δCH ₃ (M)	δC ₆ H ₅
2	A	-153.0		0.0 (35°) +16.5/-12.0 (-30°)		-430 (m)
	C	-192.0		-7.0		~ -430 (m)
3	A		-53.0 (t)/-174.5 (q)	0.0 (35°)		-428 (m)
	C		-74.0 (t)/-203.0 (q)	-7.0		~ -428 (m)
4	B	-154.0		+16.5	-25.5	-428 (m)
5	B	-154.0		+15.5	-17.5	-432 (m)
6	B	-161.0		+17.5	-64.5	-429 (m)
7	A	-154.5		-12.5	-56.5	-433 (m)
	B	-169.5		+14.5	-68.0	-433 (m)

Kopplungskonstanten der Verbindungen 5 und 6: $J(^{117}, ^{119}\text{Sn-C-H}) = 55.0/57.0$ Hz; $J(^{117}, ^{119}\text{Sn-N-C-H}) = 28.5/29.7$ Hz; $J(^{207}\text{Pb-C-H}) = 69.0$ Hz; $J(^{207}\text{Pb-N-C-H}) = 32.0$ Hz.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **2** zeigt neben den erwarteten Phenyl- und *N*-Methyl-Resonanzen im Trimethylsilylbereich bei 35° ein breites Signal, das bei -30° zu zwei Singulettis gleichen Flächeninhalts aufspaltet. Dieser Befund läßt sich mit Struktur A (B ist im Falle von **2** mit A identisch) vereinbaren, wenn man annimmt, daß die Trimethylsilylgruppen keine feste Position einnehmen, sondern sich in ständigem Austausch befinden, der erst bei tieferen Temperaturen zum Stillstand kommt. Zunehmende Verdünnung der vermessenen Probelösung wirkt sich lediglich in einer Intensitätsabnahme der Signale aus; damit wird ein intramolekularer Austausch wahrscheinlich. Auch beim *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-benzamidin wurden ähnliche, reversible Austauschvorgänge festgestellt³⁾.

Trotz häufiger Abwandlung der Darstellungsbedingungen enthält **2** immer ca. 2–10% des Isomeren C:

Hierfür sprechen die chemische Verschiebung der *N*-Methyl-Protonen im Bereich niedriger Feldstärke⁸⁾, die antisymmetrische SiNSi-Valenzschwingung⁹⁾ (2C, 946/cm; 3C, 954/cm) sowie die ausgezeichneten Analysenwerte. Die beiden Isomeren A und C stehen zumindest nach der Umsetzung bei Normaltemperatur nicht miteinander im Gleichgewicht, was aus der wechselnden Anteiligkeit von C hervorgeht*). Die Bevorzugung des Isomeren A gegenüber C läßt sich zum einen dadurch erklären, daß die Verteilung der beiden Trimethylsilylgruppen auf zwei verschiedene Amidin-Stickstoffatome zu einem sterisch „ausgeglichenen“ Molekül führt, zum anderen

*) Dies deutet darauf hin, daß hier die Umlagerung von A nach B nicht über C abläuft (vgl. S. 2538). Möglicherweise muß in diesem Fall ein Synchronmechanismus diskutiert werden.

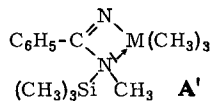
8) H. Suhr, Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer-Verlag 1965.

9) z. B.: J. Goubeau und J. Jiménez-Barberá, Z. anorg. allg. Chem. 303, 217 (1960).

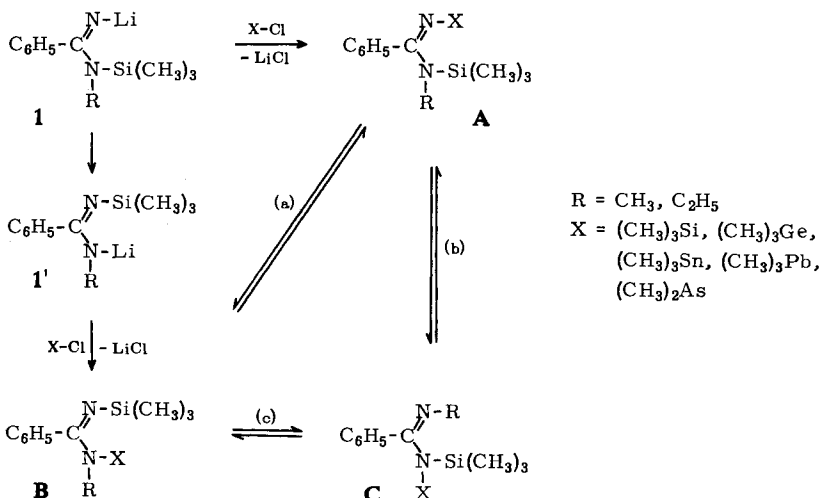
scheint **A** gegenüber **C** die besseren mesomeren Stabilisierungsmöglichkeiten zu besitzen. Ähnlich wie **2** liegt auch **3** in Form von zwei Isomeren vor (der Anteil von **C** beträgt ca. 25%).

Im Gegensatz zu **2** und **3** liegen **4–6** ausschließlich in *einer* Isomerenform vor.

Nimmt man an, daß sich **1** mit den Organoelement-halogeniden $(\text{CH}_3)_3\text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) nach Gleichung (2) umsetzt, so sollten bis-organoelement-substituierte Amidine der Struktur **A** entstehen. Da **5** und **6** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zusätzlich zum CH_3N -Singulett $^{117,119}\text{Sn}$ - bzw. ^{207}Pb -Satelliten aufweisen, läßt sich Struktur **A** nur dann diskutieren, wenn man annimmt, daß entweder eine Metall-Proton-Kopplung über fünf Bindungen erfolgt, oder eine Verkürzung des Kopplungsweges dadurch eintritt, daß zwischen den Metallen Sn bzw. Pb zu dem einfach gebundenen Amidin-Stickstoffatom eine zusätzliche, koordinative Bindung vorliegt:



Gegen die Kopplung über fünf Bindungen ist einzuwenden, daß sie den bisherigen Erfahrungen widerspricht (und durch Modells-substanzen auch widerlegt werden konnte; s. S. 2540), gegen **A'**, daß das „freie“ Elektronenpaar des als Donator wirkenden Stickstoffatoms vermutlich nicht frei zur Verfügung steht, da es gleichzeitig durch ($p \rightarrow d$) π -Wechselwirkung mit dem Siliciumatom beansprucht wird. Wesentlich einfacher läßt sich das Auftreten der CH_3N -Satelliten erklären, wenn man **5** und **6** im Sinne der Struktur **B** formuliert, wobei sich auch ohne Beteiligung einer koordinativen Bindung ein Kopplungsweg von drei Bindungen ergibt. Eine derartige Ligandenanordnung steht jedoch mit dem in Gleichung (2) vorgeschlagenen Reaktionsweg in Widerspruch. Versucht man dennoch an Struktur **B** festzuhalten, was aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gerechtfertigt erscheint, so muß die Bildung von **4–6** in anderer Weise verlaufen, wofür sich folgendes Reaktionsschema angeben läßt:

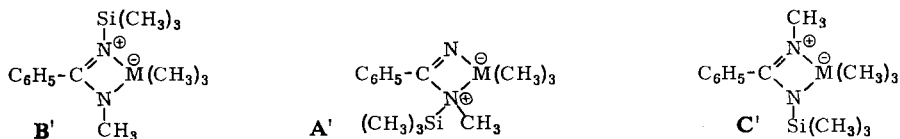


Hieraus ergeben sich zwei Möglichkeiten:

a) das Addukt **1** reagiert nicht, wie nach Gleichung (1) gefordert, aus Struktur **1**, sondern aus Struktur **1'** zu **B**. Diese Deutung ist jedoch nicht zwingend, da aus **1** bei der Umsetzung mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ein Isomerengemisch entsteht (s. S. 2535).

b) Reaktion (2) läuft für **2–7** in der angegebenen Weise ab, jedoch tritt jetzt, im Gegensatz zu **2** und **3** [$\text{X} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$], für **4–6** anschließend ein irreversibler Ligandenaustausch ein (Schritt (a) des Reaktionsschemas).

Möglicherweise ist die Tendenz der Elemente Ge, Sn und Pb, ihre Koordinationszahl (im Gegensatz zum Silicium) über vier hinaus zu erhöhen, die treibende Kraft dieser Umlagerung von **A** nach **B**. Sie werden daher versuchen, die hierfür günstigste Position innerhalb des Amidins einzunehmen. Hierzu scheint **B** in der modifizierten Form **B'** die besseren Voraussetzungen zu bieten als **A'**, da bei **B'** ein Energiegewinn durch weitere mesomere Grenzformen diskutierbar ist.



Außerdem könnte die Tendenz des Siliciums, eine möglichst starke $(p \rightarrow d)\pi$ -Überlappung zu erzielen, für die Umlagerung von ausschlaggebender Bedeutung sein. Eine $(p \rightarrow d)\pi$ -Wechselwirkung sollte durch Substitution des stärker basischen Imino-Stickstoffatoms begünstigt sein (Struktur **B**).

Die Existenz des Isomeren **C** läßt sich für **5** und **6** aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ausschließen. **C'**, eine mesomere Grenzform von **B'**, stellt keine Alternative dar.

Gleiche Strukturverhältnisse, wie sie bei **5** und **6** diskutiert wurden, dürften auch für *N'*-Trimethylsilyl-*N*-trimethylgermyl-*N*-methyl-benzamidin (**4**) vorliegen, da sich dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hinsichtlich der chemischen Verschiebungen im Trimethylsilyl- und *N*-Methyl-Bereich kaum von denen der Verbindungen **5** und **6** unterscheidet (s. Tab. 2).

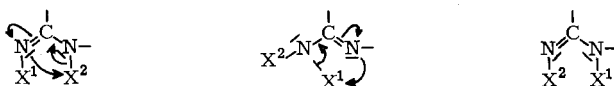
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** sind die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ - und CH_3N -Protonen überraschenderweise durch zwei Singulets vertreten, wobei die einzelnen Signallepaare stets das gleiche berechnete Flächenverhältnis aufweisen. Dieser Befund spricht für das Vorliegen der Stellungsisomeren **A** und **B**, für die bei 35° kein temperaturabhängiges Gleichgewicht zu beobachten ist. Da weder **2** noch *N,N'*-Bis-dimethylarsino-*N*-methyl-benzamidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}[\text{NAs}(\text{CH}_3)_2][\text{N}(\text{CH}_3)\text{As}(\text{CH}_3)_2]$, als Nebenprodukte anfielen (letztere Verbindung entsteht, wenn man das Isomerengemisch **7** mit überschüssigem Dimethylchlorarsin umsetzt), ist anzunehmen, daß **B** aus **A** durch intramolekulare Umlagerung entsteht.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum läßt grundsätzlich auch andere Deutungsmöglichkeiten zu: z. B. könnte **A** unter der Voraussetzung, daß die Rotation um die C-N -Einfachbindung infolge partiellen Doppelbindungscharakters behindert ist, als *cis/trans*-Isomerengemisch auftreten (für **B** und **C** gelten gleiche Überlegungen). Dies ist jedoch ziemlich unwahrscheinlich, da das hierzu erforderliche „freie“ Elektronenpaar

des Amin-Stickstoffatoms durch ($p \rightarrow d$) π -Wechselwirkung mit den Heteroatomen weitgehend beansprucht sein sollte. Außerdem wird ein derartiger Effekt bei Amidinen erst dann beobachtet, wenn an den Iminstickstoff stark elektronenziehende Substituenten gebunden sind^{10,11}.

Die chemische Verschiebung der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - und CH_3N -Protonen spricht gegen Struktur C (dadurch lassen sich die Isomerenmische 7A/7C bzw. 7B/7C ausschließen).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß für die Wanderungsfähigkeit der Amidino-Organoelement-Substituenten wahrscheinlich die räumliche Nähe der beiden Amidin-Stickstoffatome sowie die leichte Verschiebbarkeit der π -Elektronen innerhalb des Amidingerüsts von ausschlaggebender Bedeutung sind. Das Zusammenspiel beider Faktoren wird wie folgt verdeutlicht:

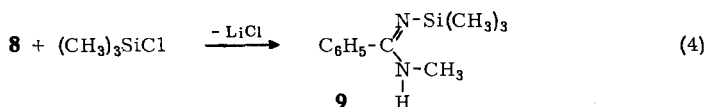
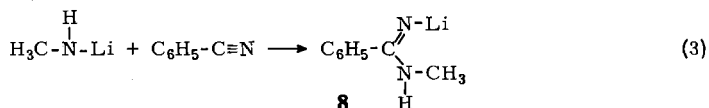


Die Austauschvorgänge scheinen dann zum Stillstand zu kommen bzw. in ein Gleichgewicht einzumünden, wenn der thermodynamisch stabilste Zustand erreicht ist.

Um diese Annahme zu sichern, versuchten wir, einige der beschriebenen Derivate auf einem anderen Weg darzustellen. Ferner schien es sinnvoll, die aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren abgeleiteten Aussagen am Beispiel mono-organoelement-substituierter Amidine, die übersichtlichere Verhältnisse erwarten ließen, zu überprüfen.

Addition von Lithiummethylamid an Benzonitril

Lithiummethylamid addiert sich bei 0° mit ca. 70% Ausbeute an Benzonitril zu **8**,

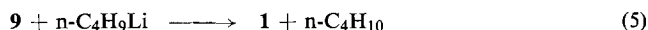


das bei der Umsetzung („Eintopfreaktion“) mit Trimethylchlorsilan 34% **9** (bezogen auf eingesetztes Benzonitril) als farbloses, hydrolyseempfindliches Öl ergibt. **9** liegt ebenfalls nicht in einer fixierten Form, sondern als ein im Gleichgewicht befindliches Isomerenmisch A—C vor, bei dem man sich jetzt X durch H ersetzt denken muß (s. vorangegangene Diskussion). Bei 35° ergeben die Trimethylsilyl-Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett mit einer Halbwertsbreite von 3.0 Hz, bei 0° verbreitert von 10.0 Hz. Auch das bei 35° scharfe Signal der *N*-Methyl-Protonen zeigt bei dieser Temperatur eine leichte Verbreiterung.

¹⁰ R. C. Neumann und L. B. Young, J. physic. Chem. **69**, 2570 (1965).

¹¹ D. J. Bertelli und J. T. Gerig, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 2481.

Bei der Metallierung von **9** bildet sich **1** (5), das mit Trimethylchlorsilan bzw. -stannan zu den Verbindungen **2** und **5** umgesetzt werden kann ($^1\text{H-NMR-Spektren}$ und physikalische Daten stimmen völlig überein) (6):

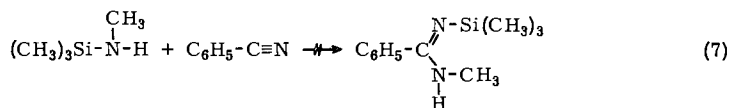


(M = Si, Sn)

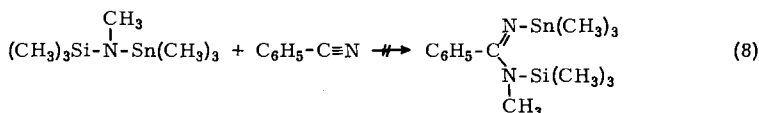
Es ist somit für die Synthese der bis-organoelement-substituierten Benzamide **2** und **5** (als Beispiel) unwesentlich, ob das als Ausgangsmaterial dienende **1** durch Addition von Lithium-*N*-trimethylsilyl-methylamid an Benzonitril (Gleichung (1)) oder durch Metallierung des zugrunde liegenden Amidins **9** (Gleichung (5)) dargestellt wird.

Dies unterstreicht, daß die Anordnung der Organoelement-Substituenten in den Verbindungen **2**–**7** nicht durch die Struktur des Salzes **1** bestimmt wird. Andernfalls dürfte, wenn **1** stets in einer isomeren Form vorliegt, **2** nicht als Isomerengemisch anfallen. Besteht **1** jedoch aus einem Isomerengemisch, was bei der Darstellung nach Gleichung (5) der Fall sein könnte (da **9** Isomere bildet), sollte sich auch **5** aus einem solchen zusammensetzen. Die entscheidenden Umlagerungen vollziehen sich also erst auf der Stufe der bis-organoelement-substituierten Benzamide, wobei die bevorzugte Richtung des Liganden-Austausches sehr wahrscheinlich durch die unterschiedlichen Stabilisierungsmöglichkeiten der Endprodukte bestimmt wird.

Um bei der Reaktion nach Gleichung (1) eine prinzipiell mögliche Einschlebung des Benzonitrils in die Si–N-Bindung ausschließen zu können, setzten wir *N*-Trimethylsilyl-methylamin lösungsmittelfrei mit Benzonitril um:



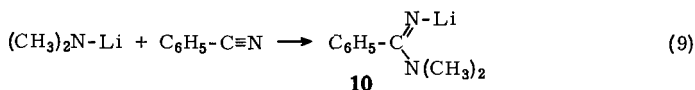
Trotz mehrstündigen Kochens beider Komponenten unter Rückfluß erhielt man an Stelle der Einschleubungsreaktion (7) nur Bis-trimethylsilyl-methylamin und Methylamin als Kondensationsprodukte des *N*-Trimethylsilyl-methylamins. Auch *N*-Trimethylsilyl-*N*-trimethylstannyl-methylamin und Benzonitril reagieren bei erhöhter Temperatur nicht im gewünschten Sinne der Gleichung (8) (Ausweichreaktionen wurden nicht beobachtet):



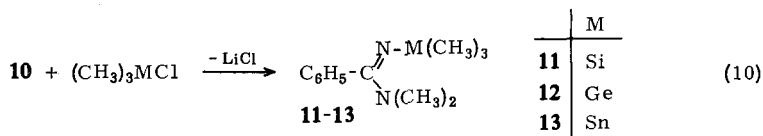
Aus dem negativen Verlauf dieser beiden Umsetzungen ergibt sich, daß die Einschleubungsreaktion des Benzonitrils zwischen Element-Stickstoffbindungen^{4,5)} kaum ein verallgemeinerungsfähiges Verfahren zur Synthese organoelement-substituierter Benzamide darstellt.

Addition von Lithiumdimethylamid an Benzonitril

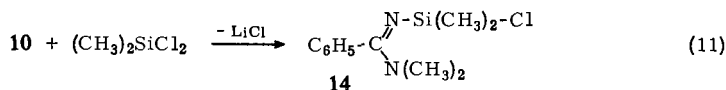
N'-Lithium-*N,N*-dimethyl-benzamidin (**10**) entsteht als ätherlösliches Addukt aus Lithiumdimethylamid und Benzonitril mit ca. 60% Ausbeute (**9**).



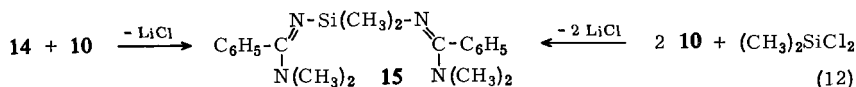
Seine Existenz konnte durch Umsetzung mit $(CH_3)_3MCl$ ($M = Si, Ge, Sn$) nachgewiesen werden (**10**).



Setzt man **10** mit einem starken Überschuß Dimethyldichlorsilan um, so läßt sich gezielt ein Chloratom substituieren (**11**).



14 kann mit einem weiteren Mol **10** zum Bis-amidin **15** umgesetzt werden, das auch aus 2 Mol **10** und einem Mol Dimethyldichlorsilan darstellbar ist (**12**).



14 stellt ein äußerst reaktionsfähiges Ausgangsmaterial zur Synthese weiterer Benzamidin-Derivate dar.

Tab. 3. Physikalische Eigenschaften und 1H -NMR-Daten (Hz) der Verbindungen **11–15**

Verb.	Sdp. _{0,1}	Schmp.	$\delta_{CH_3(N)}$	$\delta_{CH_3(M)}$	$\delta_{C_6H_5}$
11	65–66°	17–18°	–171.5	+17.0	–433 (m)
12	76–77°	30–32°	–169.0	+ 6.0	–432 (m)
13	84–85° ⁴⁾	38–40°	–169.5	+ 9.5 *)	–433 (m)
14	93–94°	32–34°	–175.5	– 7.0	–432 (m)
15	161–162°	72–74°	–166.0	+36.5	–427 (m)

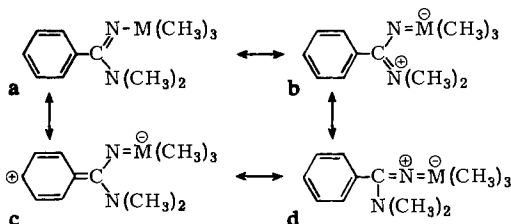
*) $J(^{117,119}Sn-C-H) = 52.5/55.0$ Hz.

Sämtliche Verbindungen **11–15** sind hydrolyseempfindlicher als die bis-organoelement-substituierten Benzamidine **2–7**.

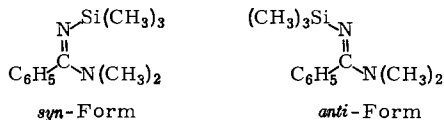
1H -NMR-Spektren

11–13 stellen ideale Modellsbstanzten dar, da durch die Bindung beider *N*-Methylgruppen an dasselbe Amidin-Stickstoffatom eine intramolekulare Wanderung des Organoelement-Substituenten blockiert ist. Die 1H -NMR-Spektren waren dementsprechend einfach: $CH_3(M)$ - und $CH_3(N)$ -Gruppen sind jeweils durch ein Singulett, die Phenylprotonen durch ein Multiplett charakterisiert.

Die Flächenintegrale entsprechen den Erwartungen. Auffällig ist, daß $\delta\text{CH}_3(\text{M})$ stark in den Bereich positiver Feldstärke verschoben ist (s. Tab. 3). Dieser Effekt, der offensichtlich mit der Stellung der $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ -Gruppen am doppelt gebundenen Amidin-Stickstoffatom zusammenhängt, ist wahrscheinlich auf eine starke elektronische Abschirmung der betreffenden Protonen infolge teilweiser Bindungsverstärkung der $\text{N}-\text{M}$ -Bindung durch $(\text{p} \rightarrow \text{d})\pi$ -Anteile zurückzuführen:



Der Anteil der mesomeren Form **b** kann nicht sehr stark sein, da man sonst eine Aufspaltung der *N*-Methyl-Protonenresonanz beobachten müßte. Neben der elektronischen Abschirmung muß aber auch der Anisotropie-Einfluß der Phenylgruppe berücksichtigt werden, der sich auf die Verschiebung der $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ -Protonen in gleicher Weise auswirken kann. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **11**–**13** enthalten keine Hinweise auf das Vorliegen von *syn/anti*-Isomergemischen, da die $\text{CH}_3(\text{M})$ - und $\text{CH}_3(\text{N})$ -Signale als einfache Singulets auftreten.



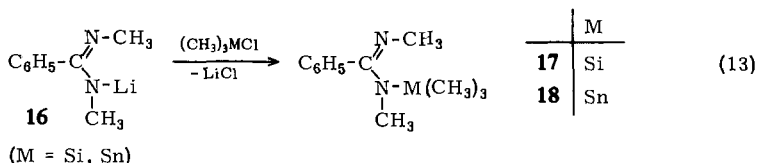
Im Stuart-Briegleb-Kalottenmodell des *N'*-Trimethylsilyl-*N,N*-dimethylbenzamidins (**11**) ist in der *syn*-Form die Beweglichkeit der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe vollständig aufgehoben, während die Phenylgruppe um die $\text{C}-\text{C}$ -Achse drehbar ist. Umgekehrt ist in der *anti*-Form die Phenylgruppe blockiert, dafür kann die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe um die $\text{C}-\text{N}$ -Achse rotieren. Da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für $\delta\text{CH}_3(\text{N})$ ein Singulett beobachtet wird, sollte die *anti*-Form wahrscheinlicher sein. Es ist jedoch fraglich, ob unser Modell in diesem Fall die Bindungsverhältnisse, insbesondere die Bindungswinkel, richtig wiedergibt. Unter der Voraussetzung einer starken $(\text{p} \rightarrow \text{d})\pi$ -Wechselwirkung zwischen Silicium und Stickstoff sollte sich nämlich der $\text{Si}-\text{N}=\text{C}$ -Winkel erheblich aufweiten (der Stickstoff würde hierbei von sp^2 nach sp umhybridisiert). Es ist leicht einzusehen, daß sich dabei die Unterschiede zwischen *syn*- und *anti*-Form verringern und im Grenzfall einer linearen $\text{Si}-\text{N}=\text{C}$ -Gruppierung verschwinden (s. dazu auch Diskussion dieses Problems bei metallorganischen Ketiminen¹²⁾).

Bei den Verbindungen **2**–**7** (Tab. 2) und **11**–**13** (Tab. 3) beträgt die Differenz der chemischen Verschiebungen der an das Amin- bzw. Imin-Stickstoffatom des Benzamidins gebundenen Trimethylmetall-Gruppen ungefähr 30 Hz.

¹²⁾ Lui-Heung Chan und E. G. Rochow, J. organomet. Chem. 9, 231 (1967).

Um weitere Aussagen über die Anordnung der Organoelement-Substituenten treffen zu können, erschien es interessant, die zu den *N'*-Organoelement-*N,N*-dimethyl-benzamidinen **11** und **13** isomeren *N*-Organoelement-*N,N'*-dimethyl-benzamidine darzustellen.

Umsetzung von *N*-Lithium-*N,N'*-dimethyl-benzamidin (**16**) mit Trimethylchlor-silan und -stannan



Nach (13) entstehen **17** und **18** mit jeweils 86% Ausbeute als farblose, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten. Das Salz **16** wird durch Metallierung des zugrunde liegenden freien Amidins mittels *n*-Butyllithium dargestellt. Es wurde unmittelbar nach Darstellung in Lösung mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ umgesetzt.

Tab. 4. Physikalische Eigenschaften und $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Hz) der Verbindungen **17**, **18**

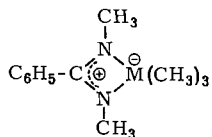
Verb. *)	Sdp. _{0,1}	Schmp.	$\delta\text{CH}_3(\text{N})$	$\delta\text{CH}_3(\text{M})$	$\delta\text{C}_6\text{H}_5$	$J(^{117}, ^{119}\text{Sn}-\text{C}-\text{H})$	$J(^{117}, ^{119}\text{Sn}-\text{N}-\text{C}-\text{H})$
17	63–64°	–	–159.0	–6.5	–432 (m)		
18	70°	20–22°	–156.0	–14.0	–432 (m)	54.5/57.5	16.0

*) Nach Mol.-Gew.-Bestimmungen liegen beide Derivate monomolekular vor.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Für den Fall, daß **17** und **18** in der nach Gleichung (13) zu erwartenden Struktur vorliegen, sollten die beiden *N*-Methyl-Protonen aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Umgebung als zwei Singulets gleichen Flächeninhalts auftreten, was jedoch nicht beobachtet wird. Bei 35° weisen **17** und **18** nur ein scharfes *N-CH*₃-Signal auf, das bei **18** von einem Paar intensitätsschwacher Seitenlinien begleitet wird. Letzterer Befund deutet auf eine $^{117,119}\text{Sn}-\text{N}-\text{C}-\text{H}$ -Kopplung hin; da die mittlere Kopplungskonstante nur 16.0 Hz beträgt, erscheinen die Satellitenpaare (auch beim Spreizen) nicht getrennt. Das Auftreten nur eines scharfen *N*-Methyl-Singulets läßt zwei Deutungsmöglichkeiten zu:

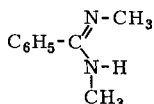
a) **17** und **18** liegen in Form innerer, symmetrischer Komplexe vor.



b) Infolge raschen Platzwechsels des Organoelement-Substituenten $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ fallen die chemischen Verschiebungen der beiden *N*-Methylgruppen zusammen. Dies entspricht einem Tautomeren-Gleichgewicht, bei dem jetzt an Stelle eines Protons der Trimethylmetall-Substituent wandert.

Bei -60° kann das Gleichgewicht eingefroren werden, und die N - CH_3 -Signale beider Verbindungen spalten in zwei flächengleiche Singulets auf. Schon bei -30° nehmen die Spektren wieder ihre ursprüngliche Form an. Eine starke Verdünnung der Probelösung führt nicht zu einer Aufspaltung der N - CH_3 -Signale. Diese Ergebnisse lassen sich mit einem raschen intramolekularen Liganden-Platzwechsel entsprechend b) vereinbaren.

Auch das als Ausgangsmaterial verwendete N,N' -Dimethyl-benzamidin weist



im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein N -Methyl-Singulett (bei 35°) auf. Da die Substanz in Lösung monomolekular vorliegt, ist auch hier ein schneller Protonen-Platzwechsel (Tautomerie) anzunehmen. Aufgrund des für **17** und **18** beobachteten raschen Platzwechsels der $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ -Gruppe können weder chemische Verschiebungen noch Kopplungskonstanten als charakteristisch für eine bestimmte Liganden-Anordnung bewertet werden. Immerhin ist $\delta\text{CH}_3(\text{M})$ (s. Tab. 4) in den Bereich relativ niedriger Feldstärke verschoben, was der Position einer $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ -Gruppe am Amin-Stickstoffatom entspricht.

Herrn Prof. Dr. M. Schmidt möchten wir für die großzügige Förderung, den Herren Dr. D. Scheutzwow und Dipl.-Chem. H. Hoch für die $^1\text{H-NMR}$ -Tiefemperaturmessungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung danken.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden in der üblichen Weise vorgetrocknet. Nicht zur Verfügung stehende Ausgangsverbindungen erhielten wir nach den zitierten Vorschriften: $\text{CH}_3\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{NHCH}_3$ ¹³⁾; $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ ¹⁴⁾; $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ¹⁵⁾; $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ ¹⁶⁾; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁷⁾ und $\text{Li}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁷⁾ ($\text{Li}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ wurde analog hergestellt).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Varian A 60 Spektrometer bei 60 MHz aufgenommen. Sofern besondere Hinweise fehlen, wurden 5–10proz. Lösungen der Substanzen in CCl_4 gegen TMS als internen Standard vermessen. Die chemischen Verschiebungen sind in Hz angegeben; negative Vorzeichen gelten in bezug auf das Referenz-Signal für den Bereich niedriger Feldstärke. Bei sämtlichen Verbindungen stimmen die gefundenen Flächenverhältnisse mit den berechneten gut überein. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte durch ein Perkin-Elmer-, Infracord“-Spektrometer. Die besonders hydrolyseempfindlichen Substanzen **7**, **14** und **15** wurden als CCl_4 -Lösungen in KBr-Küvetten, die übrigen Verbindungen kapillar zwischen KBr-Platten vermessen. Die Molekulargewichte wurden teils kryoskopisch, teils ebullioskopisch bestimmt. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen Benzol.

¹³⁾ P. Oxley und W. F. Short, J. chem. Soc. [London] **1947**, 382.

¹⁴⁾ I. Schumann-Ruidisch, V. Lieb und B. Jutzi-Mebert, Z. anorg. allg. Chem. **355**, 64 (1967).

¹⁵⁾ K. A. Kozeschkow, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1661 (1933).

¹⁶⁾ M. v. Auger, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **142**, 1152 (1906).

¹⁷⁾ O. J. Scherer und M. Schmidt, J. organomet. Chem. **3**, 156 (1965).

N'-Lithium-*N*-trimethylsilyl-*N*-methyl-benzamidin (**1a**): 7.8 g (71.6 mMol) *Lithium-N*-trimethylsilyl-methylamid in 20 ccm Pentan werden mit 8.0 g (77.4 mMol) *Benzonitril* in 20 ccm Äther 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen der Lösungsmittel und des überschüssigen *Benzonitrils* bei 80° Bad-Temp./0.1 Torr verbleibt **1a** als gelbbrauner, trockener Rückstand, der leicht zu einem Pulver zerstoßen werden kann. Ausb. 13.4 g. Aus wenig Äther farbloses, feinkristallines Pulver. Ausb. 30–40% (bezogen auf das eingesetzte Rohprodukt). Zers. ab 140°. Schwerlöslich in Pentan, mäßig löslich in Äther und gut löslich in Benzol.

NMR (Benzol, TMS extern; vermessener Bereich +100 bis -400 Hz): $\delta\text{CH}_3(\text{Si}) = -24.5$ Hz, $\delta\text{CH}_3(\text{N}) = -131.0$; Flächenverhältnis 9.0 : 3.0.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{LiN}_2\text{Si}$ (212.3) Ber. C 62.23 H 8.07 N 13.20 Gef. C 55.79 H 7.38 N 13.06
(Schwierigkeiten bei der Verbrennungsanalyse)
Mol.-Gew. 830, 1025 (kryoskop. aus verschiedenen Versuchen)

N'-Lithium-*N*-trimethylsilyl-*N*-äthyl-benzamidin (**1b**) wird analog **1a** dargestellt (nur in Lösung).

N,N'-Bis-trimethylsilyl-*N*-methyl-benzamidin (**2A**) und *N,N*-Bis-trimethylsilyl-*N'*-methyl-benzamidin (**2C**) (Isomeregemisch)

a) Zu einer aus 3.9 g (35.8 mMol) *Lithium-N*-trimethylsilyl-methylamid und 3.7 g (35.8 mMol) *Benzonitril* dargestellten Lösung des Salzes **1a** werden 4.0 g = 4.7 ccm (36.8 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in 15 ccm Äther getropft, wobei Erwärmung eintritt. Nach 40 Min. wird vom ausgefallenen LiCl abfiltriert und nach Abziehen der Lösungsmittel im Ölpumpenvak. fraktioniert. **2A/2C**: farb. Öl, Sdp._{0.1} 71–72°, Ausb. 6.0 g (21.5 mMol = 60%). IR: $\nu\text{C}=\text{N}$ 1630/cm.

NMR: Tab. 2.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}_2$ (278.6) Ber. C 60.37 H 9.41 N 10.06
Gef. C 60.22 H 9.35 N 10.12 Mol.-Gew. 251 (ebullioskop.)

b) 5.8 g (28.0 mMol) **9** in 30 ccm Äther werden unter Rühren mit 1.8 g (28.2 mMol) *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Nach Abklingen der stark exothermen Reaktion werden 3.1 g = 3.65 ccm (28.5 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zugegeben, wobei es unter Erwärmung zur Abscheidung von LiCl kommt. Die Aufarbeitung erfolgt nach a). Das isolierte farblose Öl ist mit **2A/2C** nach a) identisch (¹H-NMR-Spektrum). Ausb. 5.7 g (20.5 mMol = 73%).

N,N'-Bis-trimethylsilyl-*N*-äthyl-benzamidin (**3A**) und *N,N*-Bis-trimethylsilyl-*N'*-äthyl-benzamidin (**3C**) (Isomeregemisch): Aus 3.85 g (31.2 mMol) *Lithium-N*-trimethylsilyl-äthylamid, 3.2 g (31.0 mMol) *Benzonitril* und 3.4 g = 4.0 ccm (31.2 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wie bei **2A/2C**, Vorschrift a). **3A/3C**: farb. Öl, Sdp._{0.1} 80–82°, Ausb. 6.1 g (20.9 mMol = 68%). IR: $\nu\text{C}=\text{N}$ 1630/cm. NMR: Tab. 2.

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Si}_2$ (292.6) Ber. C 61.37 H 9.65 N 9.57
Gef. C 61.45 H 9.60 N 9.52 Mol.-Gew. 278 (kryoskop.)

N'-Trimethylsilyl-*N*-trimethylgermyl-*N*-methyl-benzamidin (**4**): 10.0 g (47.0 mMol) gereinigtes **1a** werden in 40 ccm Äther suspendiert, unter Rühren mit 7.2 g (47.0 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$ in 25 ccm Äther versetzt und nach Abklingen der exothermen Reaktion 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Das filtrierte und von Lösungsmitteln befreite Produkt wird bei 0.1 Torr fraktioniert. Farb. Öl, Sdp._{0.1} 79–81°, Ausb. 6.4 g (19.8 mMol = 42%). IR: $\nu\text{C}=\text{N}$ 1615/cm. NMR: Tab. 2.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{GeN}_2\text{Si}$ (323.1) Ber. C 52.10 H 8.11 N 8.67
Gef. C 52.61 H 8.22 N 8.48 Mol.-Gew. 295 (ebullioskop.)

N'-Trimethylsilyl-*N*-trimethylstannyl-*N*-methyl-benzamidin (5)

a) Aus 3.4 g (31.1 mMol) *Lithium-N*-trimethylsilyl-methylamid, 3.2 g (31.0 mMol) *Benzonitril* und 6.2 g (31.1 mMol) $(CH_3)_3SnCl$ wie bei 2A/2C, Vorschrift a). Farbl. Öl, Sdp._{0.1} 90–91°, Ausb. 7.6 g (20.6 mMol = 67%). IR: $\nu_{C=N}$ 1555/cm. NMR: Tab. 2.

$C_{14}H_{26}N_2SiSn$ (369.2) Ber. C 45.56 H 7.10 N 7.58

Gef. C 44.51 H 7.18 N 7.81 Mol.-Gew. 355 (ebullioskop.)

b) Aus 3.3 g (16.0 mMol) 9, 1.0 g (15.6 mMol) *n*-Butyllithium und 3.2 g (16.1 mMol) $(CH_3)_3SnCl$ wie bei 2A/2C, Vorschrift b). Das isolierte Produkt ist mit dem nach Weg a) erhaltenen 5 identisch. Ausb. 3.4 g (9.2 mMol = 59%).

N'-Trimethylsilyl-*N*-trimethylplumbyl-*N*-methyl-benzamidin (6): 3.9 g (35.8 mMol) *Lithium-N*-trimethylsilyl-methylamid, 3.7 g (35.8 mMol) *Benzonitril* und 10.3 g (35.9 mMol) $(CH_3)_3PbCl$ liefern wie bei 2A/2C, Vorschrift a), ein farbloses Öl, Sdp._{0.1} 121°, Ausb. 8.7 g (19.0 mMol = 53%). IR: $\nu_{C=N}$ 1555/cm. NMR: Tab. 2.

$C_{14}H_{26}N_2PbSi$ (457.7) Ber. C 36.74 H 5.73 N 6.12

Gef. C 36.48 H 5.70 N 6.18 Mol.-Gew. 412 (kryoskop.)

N'-Trimethylsilyl-*N*-dimethylarsino-*N*-methyl-benzamidin (7B) und *N*-Trimethylsilyl-*N'*-dimethylarsino-*N*-methyl-benzamidin (7A) (Isomeregemisch): Aus 7.3 g (34.4 mMol) gereinigtem 1a und 4.7 g = 3.2 ccm (33.5 mMol) *Dimethylchlorarsin* wie bei 4. 7A/7B: farbl. Öl, Sdp._{0.1} 88–92°, Ausb. 7.5 g (24.2 mMol = 72%). IR: $\nu_{C=N}$ 1630, 1570/cm. NMR: Tab. 2.

$C_{13}H_{23}AsN_2Si$ (310.3) Ber. C 50.32 H 7.47 N 9.03

Gef. C 51.09 H 7.61 N 9.41 Mol.-Gew. 279 (ebullioskop.)

N'-Trimethylsilyl-*N*-methyl-benzamidin (9): 3.1 g = 4.3 ccm (100.0 mMol) *Methylamin* werden in 50 ccm Äther bei –78° mit 6.4 g (100.0 mMol) *n*-Butyllithium in *n*-Hexan metalliert; die hierbei anfallende weiße Suspension wird nach dem Auftauen mit 9.5 g (92.1 mMol) *Benzonitril* in 35 ccm Äther versetzt (leichte Erwärmung) und 20 Min. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend gibt man 10.9 g = 12.8 ccm (100.0 mMol) $(CH_3)_3SiCl$ zu, wobei es zu einer stark exothermen Reaktion kommt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wird eingengt und i. Ölpumpenvak. destilliert. Neben 3.4 g Vorlauf (hauptsächlich *Benzonitril*) und 2.8 g Nachlauf (2A/2C + 9) erhält man 9 als farbloses Öl. Sdp._{0.1} 62–63°, Ausb. 6.5 g (31.5 mMol = 34%).

IR: ν_{N-H} 3425, 3455; $\nu_{C=N}$ 1645/cm.

NMR: $\delta_{CH_3(Si)}$ = –4.0 Hz; $\delta_{CH_3(N)}$ = –166.5; $\delta_{C_6H_5}$ = –435 (m), Flächenverhältnis 9.0 : 3.0 : 5.0.

$C_{11}H_{18}N_2Si$ (206.4) Ber. C 64.01 H 8.79 N 13.57

Gef. C 64.17 H 8.82 N 13.65 Mol.-Gew. 188 (ebullioskop.)

N'-Trimethylsilyl-*N,N*-dimethyl-benzamidin (11): Zu einer aus 3.0 g = 4.4 ccm (66.6 mMol) *Dimethylamin* in 50 ccm Äther und 4.3 g (67.3 mMol) *n*-Butyllithium bei –78° dargestellten *Lithium-dimethylamid*-Suspension werden bei 0° 6.8 g (66.0 mMol) *Benzonitril* in 30 ccm Äther getropft, wobei eine klare, gelbe Lösung von *N'*-*Lithium-N,N*-dimethyl-benzamidin (10) entsteht. Man rührt noch 30 Min. bei Raumtemp. weiter. Auf Zusatz von 14.5 g = 17.3 ccm (133.7 mMol) $(CH_3)_3SiCl$ in 30 ccm Äther (ein großer Überschuss an $(CH_3)_3SiCl$ unterdrückt das Auftreten von *N,N*-Dimethyl-benzamidin) bildet sich in stark exothermer Reaktion 11, das nach Abfiltrieren von LiCl und Abziehen der Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. destilliert wird. Farbl. Öl, Sdp._{0.1} 65–66°, Schmp. 17–18°, Ausb. 7.0 g (31.8 mMol = 48%).

IR: $\nu_{C=N}$ 1630/cm. NMR: Tab. 3.

$C_{12}H_{20}N_2Si$ (220.4) Ber. C 65.40 H 9.15 N 12.71

Gef. C 65.71 H 9.07 N 12.87 Mol.-Gew. 210 (ebullioskop.)

N'-Trimethylgermyl-*N,N*-dimethyl-benzamidin (**12**): Aus 3.0 g = 4.4 ccm (66.6 mMol) Dimethylamin, 4.3 g (67.3 mMol) *n*-Butyllithium, 6.8 g (66.0 mMol) Benzonitril und 10.0 g (65.3 mMol) $(CH_3)_3GeCl$ wie bei **11**. Farbl. Kristalle, Sdp._{0,1} 76–77°, Schmp. 30–32°, Ausb. 2.4 g (9.1 mMol = 14%). Die schlechte Ausb. ist darauf zurückzuführen, daß **12** eine geringe Menge *N,N*-Dimethyl-benzamidin enthält, das sich destillativ nur unter erheblichen Verlusten abtrennen läßt. IR: $\nu_{C=N}$ 1590/cm. NMR: Tab. 3.

$C_{12}H_{20}GeN_2$ (264.9) Ber. C 54.41 H 7.60 N 10.58
Gef. C 53.51 H 7.52 N 10.52 Mol.-Gew. 240 (ebullioskop.)

N'-Trimethylstannyl-*N,N*-dimethyl-benzamidin (**13**): Aus 1.85 g = 2.7 ccm (41.2 mMol) Dimethylamin, 2.64 g (41.2 mMol) *n*-Butyllithium, 4.2 g (40.7 mMol) Benzonitril und 8.1 g (40.7 mMol) $(CH_3)_3SnCl$ wie bei **11** farblose Kristalle, Sdp._{0,1} 84–85°, Schmp. 38–40°. Ausb. 5.4 g (17.4 mMol = 43%). IR: $\nu_{C=N}$ 1585/cm. NMR: Tab. 3.

$C_{12}H_{20}N_2Sn$ (311.0) Ber. C 46.34 H 6.48 N 9.01
Gef. C 46.48 H 6.52 N 9.08 Mol.-Gew. 300 (ebullioskop.)

N'-[Chlor-dimethyl-silyl]-*N,N*-dimethyl-benzamidin (**14**): Aus 3.0 g = 4.4 ccm (66.6 mMol) Dimethylamin, 4.3 g (67.3 mMol) *n*-Butyllithium, 6.8 g (66.0 mMol) Benzonitril und 8.4 g = 8.0 ccm (65.0 mMol) $(CH_3)_2SiCl_2$. 32 ccm der wie bei **11** dargestellten *N'*-Lithium-*N,N*-dimethyl-benzamidin-Lösung werden unter Rühren zu der ber. Menge $(CH_3)_2SiCl_2$ in 35 ccm Äther getropft. Unter Erwärmung scheidet sich sofort LiCl aus, das nach beendeter Reaktion abfiltriert wird. Nach Einengen wird i. Ölpumpenvak. destilliert. **14** ist nach der ersten Destillation durch gleichzeitig übersublimierte Ammonsalze geringfügig verunreinigt. Durch Schütteln mit wenig Äther ballt sich die Trübung zu einem Niederschlag zusammen, nach dessen Abtrennung erneut destilliert wird. Farbl. Kristalle, Sdp._{0,1} 93–94°, Schmp. 32–34°, Ausb. 6.0 g (25.0 mMol = 39%). IR: $\nu_{C=N}$ 1600, 1590/cm. NMR: Tab. 3.

$C_{11}H_{17}ClN_2Si$ (240.8) Ber. C 54.87 H 7.12 N 11.63
Gef. C 54.67 H 6.87 N 11.48 Mol.-Gew. 230 (ebullioskop.)

Bis-[*a*-dimethylamino-benzylidenamino]-dimethyl-silan (**15**)

a) Aus 3.0 g = 4.4 ccm (66.6 mMol) Dimethylamin, 4.3 g (67.3 mMol) *n*-Butyllithium, 6.8 g (66.0 mMol) Benzonitril und 4.2 g = 4.0 ccm (32.5 mMol) $(CH_3)_2SiCl_2$ wie bei **11**, jedoch muß zur vollständigen Umsetzung 4 Stdn. zum Sieden erhitzt werden. Das nach der Destillation leicht gelb gefärbte **15** gibt aus Pentan farblose Kristalle. Im Vorlauf (5.3 g) sind Benzonitril und noch nicht identifizierte Bestandteile enthalten. **15**: Sdp._{0,1} 161–162°, Schmp. 72–74°, Ausb. 3.8 g (10.8 mMol = 33%). IR: $\nu_{C=N}$ 1620/cm. NMR: Tab. 3.

$C_{20}H_{28}N_4Si$ (352.6) Ber. C 68.13 H 8.00 N 15.89
Gef. C 68.80 H 8.21 N 16.61 Mol.-Gew. 330 (ebullioskop.)

b) Aus 1.05 g = 1.5 ccm (23.3 mMol) Dimethylamin, 1.5 g (23.3 mMol) *n*-Butyllithium, 2.4 g (23.3 mMol) Benzonitril und 5.6 g (23.2 mMol) **14**. Zu einer wie bei **11** dargestellten *N'*-Lithium-*N,N*-dimethyl-benzamidin-Lösung werden unter Rühren 5.6 g **14** in 30 ccm Äther getropft. Da die Umsetzung nur zögernd erfolgt, muß 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht werden. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Produkt ist mit dem nach Vorschrift a) isolierten **15** identisch. Ausb. 2.2 g (6.3 mMol = 27%). Wie unter a) setzt sich der Vorlauf (3.2 g) aus Benzonitril und noch unbekanntem Verbindungen zusammen.

N-Trimethylsilyl-*N,N'*-dimethyl-benzamidin (**17**): 3.9 g (26.4 mMol) *N,N'*-Dimethyl-benzamidin in 35 ccm Äther werden mit 1.7 g (26.5 mMol) *n*-Butyllithium in *n*-Hexan metalliert, wobei unter vorübergehender Niederschlagsbildung eine farblose Lösung des Salzes **16**

entsteht. Nach Zugabe von 3.2 g = 3.75 ccm (29.6 mMol) $(CH_3)_3SiCl$ (exotherme Reaktion) wird 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, anschließend filtriert, eingengt und i. Ölpumpenvak. destilliert. Farbl. Öl, Sdp._{0.1} 63–64°, Ausb. 5.0 g (22.7 mMol = 86%). IR: $\nu_{C=N}$ 1620/cm.

NMR: 35° s. Tab. 4; bei –60° (CDCl₃, TMS intern): $\delta_{CH_3(Si)} = +7.5$ Hz, $\delta_{CH_3(N)} = -171.0$, -175.0 , $\delta_{C_6H_5} = -441$ (m).

C₁₂H₂₀N₂Si (220.4) Ber. C 65.40 H 9.15 N 12.71

Gef. C 66.20 H 9.43 N 12.42 Mol.-Gew. 191 (ebullioskop.)

N-Trimethylstannyl-*N,N'*-dimethyl-benzamidin (**18**): Aus 3.0 g (20.2 mMol) *N,N'*-Dimethylbenzamidin, 1.3 g (20.3 mMol) *n*-Butyllithium und 4.5 g (22.5 mMol) $(CH_3)_3SnCl$ wie bei **17**. Farbl. Öl, Sdp._{0.1} 70°, Schmp. 20–22°, Ausb. 5.4 g (17.4 mMol = 86%). IR: $\nu_{C=N}$ 1585/cm.

NMR: 35° s. Tab. 4; bei –60° (CDCl₃, TMS intern): $\delta_{CH_3(Sn)} = 0.0$ Hz, $\delta_{CH_3(N)} = -171.0$, -181.0 , $\delta_{C_6H_5} = -450$ (m).

C₁₂H₂₀N₂Sn (311.0) Ber. C 46.34 H 6.48 N 9.01

Gef. C 46.08 H 6.52 N 8.91 Mol.-Gew. 280 (kryoskop.)

Negativ verlaufene Einschleibungsreaktionen

1) *N*-Trimethylsilyl-methylamin und Benzonitril werden im Molverhältnis 1:1 lösungsmittelfrei 8 Stdn. auf 100° erhitzt, wobei Methylamin entweicht. Nach der Umsetzung liegen nebeneinander vor: Benzonitril, *N*-Trimethylsilyl-methylamin und *N,N*-Bis-trimethylsilyl-methylamin (¹H-NMR-Spektrum).

2) *N*-Trimethylsilyl-*N*-trimethylstannyl-methylamin und Benzonitril werden im Molverhältnis 1:1 lösungsmittelfrei 3 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum liegen die Reaktionspartner unverändert vor.

[47/68]