

At first glance, the presence of the *neutral* compounds *trans* 2-ethyl-3-methylsuccinimide (7) and veratraldehyde (15) among the acidic constituents of fraction **B3** may appear surprising. In fact, it is well known that *small amounts* of polar, neutral impurities are very often solubilized and extracted together with acids during the classical fractionation with aqueous bases.

In general, the chemical origin of the compounds isolated from fraction **B3-PA** of *Burley tobacco* condensate does not require any particular comment, except for 2-isopropyl-5-oxohexanoic acid (22) which most probably is a metabolite of *solanone*, and for *trans* 2-ethyl-3-methylsuccinimide (7)<sup>11)</sup> which apparently should derive from some precursor related to chlorophyll<sup>13)</sup>.

## BIBLIOGRAPHY

- [1] E. Demole & D. Berthet, *Helv.* 55, 1866 (1972).  
 [2] R. L. Stedman, *Chem. Reviews* 68, 153 (1968).  
 [3] D. L. Roberts & W. A. Rohde, *Tobacco Science* (1972), in press.  
 [4] C. H. Gray, G. A. Lemmon & D. C. Nicholson, *J. chem. Soc. [C]* 1967, 178.  
 [5] R. L. Settime, G. L. Parks & G. L. K. Hunter, *J. org. Chemistry* 29, 616 (1964).  
 [6] Tetsuo Fukuzumi, *Okayama Tab. Shikensho Hokoku* 30, 103 (1971); *Chem. Abstr.* 76, 56807-e (1972).  
 [7] H. Brockmann Jr., *Liebigs Ann. Chem.* 754, 139 (1971); H. Brockmann Jr. & D. Müller-Enoch, *Chem. Ber.* 104, 3704 (1971).

<sup>13)</sup> See for instance [7].

## 179. Beiträge zur Chemie der Si-N-Bindung, XXII<sup>1)</sup>

### N,N'-Tetrakis(trimethylsilyl)methylendiamin

von Walter Fink

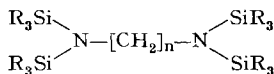
Monsanto Research S.A., Eggbühlstrasse 36, CH-8050 Zürich

Herrn Prof. Dr. M. Schmeisser zum 60. Geburtstag gewidmet

(5. VII. 72)

**Summary.** N,N'-Tetrakis(trimethylsilyl)methylendiamine is prepared by the reaction of lithium-bis(trimethylsilyl)amide with tris(chloromethyl)amine.

Von den N,N'-Tetrakis-silyl-Derivaten geradkettiger Alkyldiamine sind Verbindungen mit  $n = 2$  [2], 3<sup>2)</sup> [3] und höher [4] bekannt.



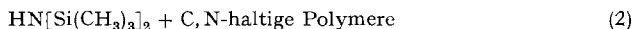
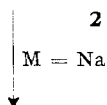
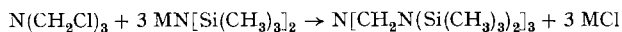
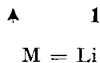
Ihre Darstellung geht in jedem Falle von den entsprechenden Alkyldiaminen aus und erfolgt durch die Silylierung der Aminogruppen, entweder durch die Uminierung von Silylaminen [2c] oder über die N-Alkali-Verbindungen bereits partiell silylierter Diamine [2a, b].

Das erste Glied dieser Verbindungsreihe mit  $n = 1$ , ein N,N'-Tetrakis(silyl)methylendiamin, konnte bisher wegen der Unbeständigkeit des Methylendiamins nicht hergestellt werden.

<sup>1)</sup> XXI. Mitt. s. [1].

<sup>2)</sup> [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>: Sdp. 96°/0.3 Torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4538; chem. Verschiebung δ (in CCl<sub>4</sub> gegen TMS): (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si 0,087, CH<sub>2</sub>, 1,39, NCH<sub>2</sub> 2,57. C<sub>15</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> (362,9) Ber. C 49,65 H 11,67 N 7,72%; Gef. C 49,53 H 11,74 N 7,62%.

Wir haben nun N,N'-Tetrakis(trimethylsilyl)methylendiamin (**1**) ( $n = 1$ , R = CH<sub>3</sub>) in ansprechender Ausbeute durch die Umsetzung von Tris(chlormethyl)amin [5] [6] mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (Mol.-Verh. 1:3) erhalten.



N,N'-Tetrakis(trimethylsilyl)methylendiamin (**1**) ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 68°/0,1 Torr siedet ( $n_D^{20}$  1,4692;  $d_4^{22}$  0,868). Im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum zeigt die Verbindung zwei scharfe Signale (Verh. 18:1) bei  $\delta$  0,158 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und  $\delta$  4,23 -CH<sub>2</sub>- [in CCl<sub>4</sub> gegen Tetramethylsilan bei 60 MHz]. Auffallend ist die grosse chemische Verschiebung der Methylenprotonen in **1** ( $\delta$  2,71 für -CH<sub>2</sub>- in Tetrakis(trimethylsilyl)äthylendiamin [7]).

Die Reaktion zu **1** verläuft wahrscheinlich über primär gebildetes, nicht beständiges Tris-bis(trimethylsilyl)aminomethylamin (**2**), das unter Wanderung von Trimethylsilyl-Gruppen zu **1** weiterreagiert. Bei Verwendung von Natrium-bis(trimethylsilyl)amid (**2**) wird kein **1** gebildet. In diesem Falle wird ausschliesslich Hexamethyldisilazan isoliert. In Gegenwart von Lithiumchlorid, das als guter Promotor für Umlagerungsreaktionen an der Si-N-Bindung bekannt ist, scheint die Wanderung der Silylgruppen bevorzugt vor der Verschiebung der Methylenwasserstoffe zum Silazanstickstoff zu verlaufen. In beiden Reaktionen werden ausserdem nicht näher untersuchte C,N, Si- bzw. C,N-haltige Polymere gebildet; in Reaktion (1) zusätzlich geringe Mengen von Hexamethyldisilazan.

### Experimenteller Teil

(mitbearbeitet von Herrn A. Wenger und Frl. Ch. Frauenknecht)

*Darstellung von 1.* - Zu einer Lösung von 40,1 g (0,24 Mol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in 150 ml Benzol werden unter Inertgas, Feuchtigkeitsausschluss und starkem Rühren 13,0 g (0,08 Mol) Tris(chlormethyl)amin (dargestellt nach [6]), gelöst in 80 ml desselben Lösungsmittels, getropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird eine Std. bei 50° gerührt, anschliessend das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert, der Ansatz mit Hexan versetzt und unter Ausschluss von Feuchtigkeit filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur/100 Torr wird der Rückstand über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Ausbeute: 18,6 g.

C<sub>13</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> (334,8) Ber. C 46,63 H 11,44 N 8,37%; Gef. C 46,76 H 11,47 N 8,38%.

Mol.-Gew. (kryoskopisch, in Benzol) 323.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W. Fink*, *Helv.* 52, 2261 (1969).  
 [2] a) *Hsiu-Chung Chou, Ch'ing-Lau Hsieh & Seng-Ju Chang*, *K'o Hsue T'ung Pao* 9, 63 (1963);  
 ref.: *C.A.* 60, 8055 (1964); b) *D. Kummer & E. G. Rochow*, *Z. anorg. allg. Chem.* 321, 21 (1963);  
 c) *J. Hils, V. Hagen, H. Ludwig & K. Rühlmann*, *Chem. Ber.* 99, 776 (1966).  
 [3] *W. Fink*, bisher unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [4] *W. Fink*, *Helv.* 49, 1408 (1966).  
 [5] *T. Moeller & A. H. Westlake*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 957 (1967).  
 [6] *E. Fluck & P. Meiser*, *Angew. Chem.* 83, 721 (1971); *Chem. Zeitung* 95, 922 (1971).  
 [7] *D. Kummer & J. D. Baldeschwieler*, *J. phys. Chem.* 67, 98 (1963).

## 180. Composés d'addition des halogénures de niobium(V) et de tantale(V):

### VI. Réactions d'échange des composés du chlorure de niobium(V) avec quelques nitriles<sup>1)</sup> 2)

par **A. Merbach** et **J. C. Bünzli**<sup>3)</sup>

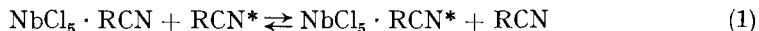
Institut de chimie minérale et analytique, Université de Lausanne

(1 VI 72)

*Summary.* The ligand exchange reactions  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN} + \text{RCN}^* \rightleftharpoons \text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}^* + \text{RCN}$  are studied by NMR. spectroscopy for  $\text{R} = \text{Me}_3\text{C}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{FCH}_2$ ,  $\text{ClCH}_2$ ,  $\text{BrCH}_2$ ,  $\text{ICH}_2$ . The reaction is of zero order in  $\text{RCN}$  and of first order in  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}$  and thus a dissociative mechanism is suggested for all the ligands studied. The enthalpies and entropies of activation are determined over 50° to 90° temperature ranges. There is a linear correlation between  $\Delta G^\ddagger$  and the free enthalpy of formation of  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}$ . However this correlation is shown to hold only for series of adducts having the same donor group.

**1. Introduction.** – Dans les composés d'addition du chlorure de niobium(V) avec les nitriles  $\text{NbCl}_5 \cdot \text{RCN}$  ( $\text{R} = \text{Me}_3\text{C}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{ICH}_2$ ,  $\text{BrCH}_2$ ,  $\text{ClCH}_2$ ,  $\text{FCH}_2$ ) la coordination s'effectue par l'atome d'azote du ligand. Ces composés sont monomères et non dissociés en solution dans des solvants organiques inertes [3] [4].

Si la solution contient un excès de nitrile il y a substitution du nitrile coordonné  $\text{RCN}$  par son homologue libre  $\text{RCN}^*$  selon (1). Cette substitution, au cours de laquelle l'équilibre



chimique global n'est pas modifié, est une réaction d'échange de ligand. A température basse, cette réaction d'échange est ralentie de sorte qu'on observe deux signaux de RMN.; celui du ligand coordonné apparaissant à champ plus bas que le signal du ligand libre. Par élévation de la température, ces deux signaux s'élargissent, se rapprochent et coalescent; le signal résultant, très large, se rétrécit lorsque l'échange de ligand devient très rapide. L'analyse du spectre de RMN. à une température donnée

<sup>1)</sup> Communication précédente: [1].

<sup>2)</sup> Extrait de la thèse de *J. C. Bünzli* [2].

<sup>3)</sup> Adresse actuelle: Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver 8, B. C. (Canada).