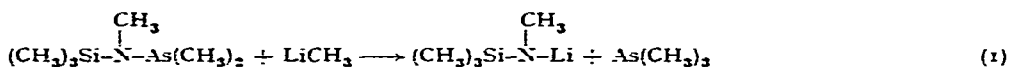


## SHORT COMMUNICATIONS

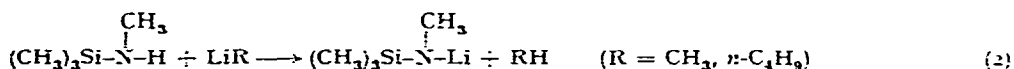
## Über einige neue Organosilizium-Stickstoff-Verbindungen

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über das Verhalten kovalenter Metall-Stickstoff-Bindungen gegenüber Methyllithium<sup>1-3</sup> haben wir gefunden, dass dieses Reagens bereits bei  $\sim 65^\circ$  (trockene Stickstoffatmosphäre) (Trimethylsilyl)-(dimethylarsino)methylamin<sup>3</sup> nach



spaltet. Das dabei entstandene neue Lithium-(trimethylsilyl)methylamid erweist sich nach den bisherigen Untersuchungen in seiner Reaktionsfähigkeit ähnlich vielseitig wie die von Wannagat und Mitarbeitern so erfolgreich bearbeiteten Alkali-bis(triorganylsilyl)amide<sup>4</sup>. Deshalb haben wir seine Synthese durch Metallierung des bereits seit 1946 bekannten freien Amins<sup>5</sup> versucht. Dabei erschien uns die Umsetzung mit Lithiumalkylen im Vergleich mit anderen Metallierungsmitteln (z.B. Natrium in Styrol<sup>6,7</sup>) besonders vorteilhaft.

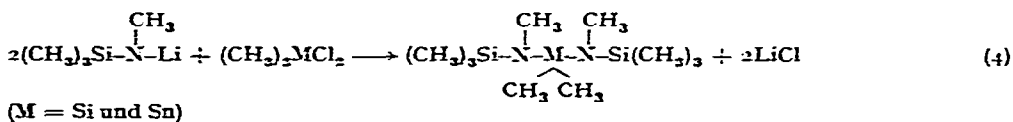
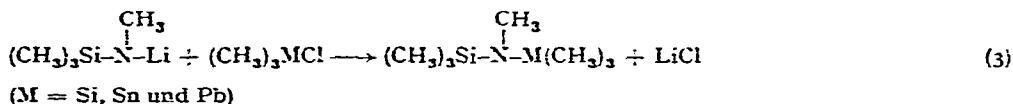
In der Tat erhält man das gewünschte Amid nach



in Äther bzw. Hexan bereits unter sehr milden Bedingungen quantitativ.

Lithium-(trimethylsilyl)methylamid stellt einen weissen Festkörper dar, der ausgezeichnet löslich ist in Diäthyläther (dieses Lösungsmittel ist nur schwer wieder vollständig zu entfernen). In Benzol löst es sich nur mässig. Es ist nur in trockener Stickstoffatmosphäre länger haltbar, aber nicht extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei  $\sim 100^\circ$  erweicht es langsam unter gleichzeitig beginnender Sublimation (0.5 mm). Eine vollständige (für weitere Reaktionen nicht erforderliche) Sublimation ist mit grossen Verlusten (Zersetzung unter Dunkelfärbung) verbunden.

In Lösung reagiert das neue Amid ebenso wie die kürzlich dargestellte analoge Germaniumverbindung<sup>9</sup> sehr leicht mit Halogenverbindungen. Nach



haben wir bisher die in Tabelle 1 genannte Bis(organometall)methylamine erhalten. Die vier (2-5) neuen Verbindungen stellen farblose Flüssigkeiten dar, die unter vermindertem Druck unzersetzt destilliert werden können und in trockener Stickstoffatmosphäre leicht zu handhaben sind.

TABELLE 1

EIGENSCHAFTEN UND CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (IN cps) DER BIS(ORGANOMETALL)METHYLAMINE

Nr.	Verbindung	Sdp./mm	$\delta$ (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si	$\delta$ M(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\delta$ M(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\delta$ NCH <sub>3</sub>
1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si-N(CH <sub>3</sub> )-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>5</sup>	147/760	-3.0			-148.5
2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si-N(CH <sub>3</sub> )-Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	79-81/30	±0	-18.0		-156.0
3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si-N(CH <sub>3</sub> )-Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	42-43/0.5	+2.5	-56.0		-168.5
4	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	103-105/11	-4.5		-5.8	-144.0
5	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	61-63/0.5	-1.5		-20.0	-156.0

Ihre Protonenresonanzspektren\* (s. Tabellen 1 und 2) zeigen ähnliche Gesetzmässigkeiten, wie wir sie kürzlich in anderem Zusammenhang gefunden haben<sup>8</sup>, und eignen sich gut zum Studium des relativen induktiven Effektes der beteiligten Gruppen. (Bemerkenswert sind die Unterschiede der Kopplungskonstanten für metallgebundene und stickstoffgebundene CH<sub>3</sub>-Gruppen zwischen Sn und Pb.)

TABELLE 2

KOPPLUNGSKONSTANTEN DER BIS(ORGANOMETALL)METHYLAMINE

Nr.	$J(^{117}\text{Sn}-\text{CH}_3)$	$J(^{119}\text{Sn}-\text{CH}_3)$	$J(^{117}\text{Sn}-\text{N}-\text{CH}_3)$	$J(^{119}\text{Sn}-\text{N}-\text{CH}_3)$	$J(^{207}\text{Pb}-\text{CH}_3)$	$J(^{207}\text{Pb}-\text{N}-\text{CH}_3)$
2	52.5	55.0	43.0	45.5		
3					64.5	77.5
5	57.0	59.5	46.0	49.0		

*Experimentelles*

1) *Lithium-(trimethylsilyl)methylamid.* (a) Zu 3 ml *N*-(Trimethylsilyl)methylamin (2.12 g, 0.0206 Mol) wurden 450 mg Methyllithium (25 ml Ätherlösung, 0.0205 Mol) bei Eiskühlung zugetropft. Die Methanentwicklung war innerhalb weniger Sekunden beendet. Anschliessend wurde noch eine Stunde unter Stickstoff bei 20° gerührt. Die Lösung war wasserklar. Der Äther wurde am Ölpumpenvakuum bei 20° abgezogen. Die Kristallisation des Salzes setzte bei mehrstündigem Trocknen am Ölpumpenvakuum ein (Dauer 5 Stunden, Temperatur 70-80°). Die letzten Reste Äther waren schwer zu entfernen. Ausbeute 2.1 g (93% d.Th.). (Gef.: C, 44.3; H, 10.9; Li, 6.5; N, 13.0. C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>LiNSi ber.: C, 44.1; H, 11.0; Li, 6.4; N, 12.9%.)

(b) Zu 3 ml *N*-(Trimethylsilyl)methylamin (2.12 g, 0.0206 Mol) wurden bei 20° 0.0203 Mol *n*-Butyllithium (11 ml Lösung in Hexan) getropft. Es erfolgte eine stark exotherme Reaktion unter Butanentwicklung. Die Reaktion ist innerhalb einiger

\* Varian A60 (60 MHz); 5% Lösung in CCl<sub>4</sub>; TMS als inneren Standard.

Sekunden beendet. Am Ende der Reaktion fällt ein Teil des Lithium-(trimethylsilyl)methylamids aus. Das Salz wurde durch Zugabe von 5 ml Äther wieder in Lösung gebracht. Diese Lösung wurde für weitere Umsetzungen verwendet.

2) *(Trimethylstannyl)(trimethylsilyl)methylamin*. Zu 0.0206 Mol einer Lithium-(trimethylsilyl)methylamid-Lösung in Hexan (Darstellung nach 1b) wurden 0.0203 Mol (4.0 g) Trimethylchlorstannan gegeben. Die Reaktion verlief exotherm. Zur vollständigen Umsetzung wurde noch 4 Stunden auf 50° erwärmt. Der Niederschlag wurde an einer G-3-Fritte unter Stickstoff abfiltriert und mit Äther gewaschen. Das Filtrat wurde an einer Kolonne vom Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausbeute 3.6 g (68% d.Th.). Sdp. 79–81°/30 mm. (Gef.: C, 31.8; H, 7.9; N, 5.5. C<sub>7</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>SiSn ber.: C, 31.6; H, 7.9; N, 5.3%.)

3) *(Trimethylplumbyl)(trimethylsilyl)methylamin*. Zu 0.0206 Mol einer ätherischen Lösung von Lithium-(trimethylsilyl)methylamid wurden 0.0206 Mol (6.8 g) festes Trimethylbromplumban gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 5 Stunden am Rückfluss gekocht. Aufgearbeitet wurde wie bei 2 beschrieben. Ausbeute 3.8 g (52% d.Th.). Sdp. 42–43°/0.5 mm. (Gef.: C, 23.6; H, 6.0; N, 3.8. C<sub>7</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>PbSi ber.: C, 23.7; H, 5.9; N, 4.0%.)

4) *Bis[(trimethylsilyl)methylamino]dimethylsilan*. Zu 0.0206 Mol einer ätherischen Lösung von Lithium-(trimethylsilyl)methylamid wurden 0.0103 Mol (1.3 g) Dimethyldichlorsilan, gelöst in 10 ml Äther, langsam bei 20° zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden am Rückfluss gekocht. Aufarbeitung wie unter 2. Ausbeute 1.1 g (42% d.Th.). Sdp. 103–105°/11 mm. (Gef.: C, 46.1; H, 11.4; N, 10.9; Mol.-Gew., 263. C<sub>10</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> ber.: C, 45.8; H, 11.5; N, 10.7%; Mol.-Gew., 262.)

5) *Bis[(trimethylsilyl)methylamino]dimethylstannan*. Zu 0.0206 Mol einer ätherischen Lösung von Lithium-(trimethylsilyl)methylamid wurden 0.0103 Mol (2.2 g) festes Dimethyldichlorstannan gegeben. Das Gemisch wurde 5 Stunden am Rückfluss gekocht und nach 2 aufgearbeitet. Ausbeute 2.1 g (60% d.Th.). Sdp. 61–63°/0.5 mm. (Gef.: C, 34.1; H, 8.3; N, 7.6. C<sub>10</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sn ber.: C, 34.0; H, 8.5; N, 7.9%.)

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. F. SCHINDLER ebenso wie dem "Fonds der Chemischen Industrie" und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

Institut für Anorganische Chemie der Universität,  
Marburg (Deutschland)

OTTO J. SCHERER  
MAX SCHMIDT

- 1 O. J. SCHERER UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 144.
- 2 O. J. SCHERER, J. F. SCHMIDT UND M. SCHMIDT, *Z. Naturforsch.*, 19b (1964) 447.
- 3 O. J. SCHERER UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 787.
- 4 U. WANNAGAT UND H. NIEDERPRUEM, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1540.
- 5 R. O. SAUER UND R. H. HASEK, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 241.
- 6 J. GOUBEAU UND JIMENEZ-BARBERA, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 303 (1960) 217.
- 7 E. W. ABEL UND G. R. WILLEY, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1528.
- 8 O. J. SCHERER UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 490.
- 9 I. RUIDISCH UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 686.

Eingegangen den 19. Oktober 1964

*J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 156–158