

Journal of Organometallic Chemistry, 266 (1984) 17–23
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

SYNTHESE UND REAKTIONSVERHALTEN VON (DIALKYLAMINOMETHYL)CHLORSILANEN UND -STANNANEN

A. TZSCHACH *, W. UHLIG und K. KELLNER

Martin-Luther-Universität, Sektion Chemie, Weinbergweg, 402 Halle (S.) (D.D.R.)

(Eingegangen den 15. Dezember 1983)

Summary

(Dialkylaminomethyl)chlorosilanes have been obtained by the reaction of trichlorosilane with bis(dimethylamino)methane. The corresponding stannanes have been prepared by the addition of methylenimmonium halides to SnCl_2 . In the silicon compounds a covalent $\text{>Si-CH}_2\text{-N<}$ bond is observed, while the tin compounds have ionic structures. Reactions of the new compounds are described.

Zusammenfassung

(Dialkylaminomethyl)chlorosilane wurden durch Reaktion von Silikochloroform mit Bis(dimethylamino)methan erhalten. Die entsprechenden Stannane entstanden durch Addition von Methylenimmoniumhalogeniden an SnCl_2 . Bei den Silanen wird eine kovalente $\text{>Si-CH}_2\text{-N<}$ Bindung beobachtet, die Zinnverbindungen zeigen hingegen ionische Struktur. Reaktionen der neuen Verbindungen werden beschrieben.

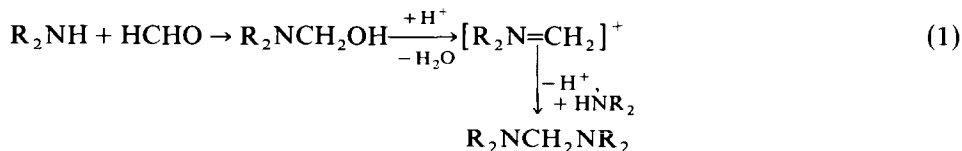
Einleitung

Aminomethylelementverbindungen stellen auf Grund der hohen Reaktivität als Acetalderivate wertvolle Zwischenprodukte in der synthetischen Chemie dar. Während P,N-Acetale und die entsprechenden As,N-Verbindungen eingehend untersucht sind [1–3], werden Aminomethylstannane und -silane nur gelegentlich erwähnt [4–6]. Die entsprechenden Chlorderivate sind bisher unbekannt.

Ergebnisse und Diskussion

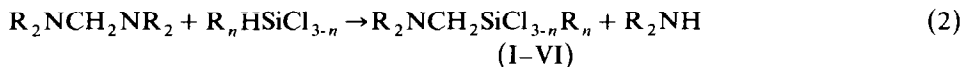
Der einfachste Weg zur Aminomethylierung H-acider Substanzen besteht in der Kondensationsreaktion mit Formaldehyd und sekundären Aminen nach Mannich [7]. Für den Reaktionsverlauf ist primär die Wechselwirkung des Aldehyds mit dem Amin zum Hydroxymethylamin anzunehmen. Als alkylierendes Agens wird das

intermediäre Carbenium-Immoniumion betrachtet [8]. Dieses entsteht auch bei saurer Katalyse aus *N,N*-Acetalen (Gl. 1).



Nach Arbeiten von Böhme und Eschenmoser [9,10] sind Methylenimmoniumionen in Form von Salzen mit einfachen Anionen wie Chlorid, Bromid und Iodid leicht zugänglich. Sie stellen ideale Aminomethylierungsmittel dar [11,12].

Wir fanden, dass Trialkyl-*H*-silane im Gegensatz zu sekundären Arsinen und Phosphenen auch bei Protonenkatalyse mit *N,N*-Acetalen nicht im Sinne einer Aminomethylierung reagieren. Ursache hierfür sollte die geringere Acidität der Verbindungen sein. Wird diese jedoch durch den elektronenziehenden Effekt von Chloratomen am Silicium erhöht, so tritt gemäss Gl. 2 eine Aminomethylierungsreaktion mit *N,N*-Acetalen ein (Tab. 1).



Das freigesetzte Amin wird sofort aus der Reaktionsmischung abdestilliert, um Folgereaktionen an der Si–Cl-Bindung zu verhindern.

Im Gegensatz zu Silikochloroform ist HSnCl_3 nur als Etherkomplex stabil. Es entsteht gemäss Gl. 3 in einer Gleichgewichtsreaktion aus Zinn(II)chlorid und Chlorwasserstoff [13].



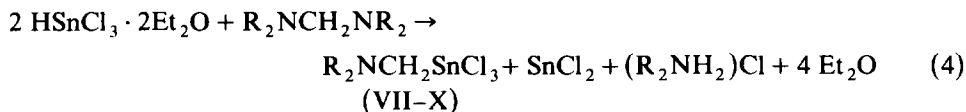
Setzt man *N,N*-Acetale mit HSnCl_3 um, so wird ebenfalls eine Aminomethylierungsreaktion beobachtet. Jedoch reagiert das freigesetzte Amin mit HSnCl_3

TABELLE 1

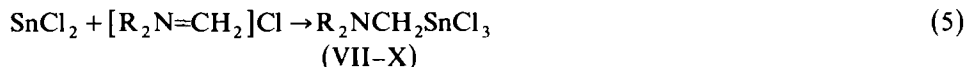
EINZELDATEN DER (DIALKYLAMINOMETHYL)ORGANOCHLORSILANE $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{SiR}'_n\text{Cl}_{3-n}$

Nr.	R ¹	R ²	n	Ausb. (%)	Kp. (°C/mmHg)	Summenformel (Molmasse)	Analysen (gef. (ber.) (%))			
							C	H	N	Cl
I	Me	-	0	67	133	C ₃ H ₈ Cl ₃ NSi (192.5)	18.51 (18.72)	4.06 (4.16)	7.51 (7.27)	55.00 (55.26)
II	Et	-	0	74	152	C ₅ H ₁₂ Cl ₃ NSi (220.5)	26.95 (27.23)	5.51 (5.44)	6.62 (6.35)	47.93 (48.23)
III	Pr ¹	-	0	66	111/18	C ₇ H ₁₆ Cl ₃ NSi (248.5)	33.51 (33.83)	6.65 (6.44)	5.38 (5.63)	42.47 (42.86)
IV	Me	Me	1	57	110	C ₄ H ₁₁ Cl ₂ NSi (172.0)	28.21 (27.93)	6.51 (6.39)	7.95 (8.14)	41.63 (41.21)
V	Pr ¹	Me	1	71	90/15	C ₈ H ₁₉ Cl ₂ NSi (228.1)	41.86 (42.13)	8.13 (8.33)	6.37 (6.14)	31.44 (31.09)
VI	Me	Me	2	68	99	C ₅ H ₁₄ ClNSi (151.6)	39.88 (39.61)	9.01 (9.24)	9.17 (9.24)	22.97 (23.39)

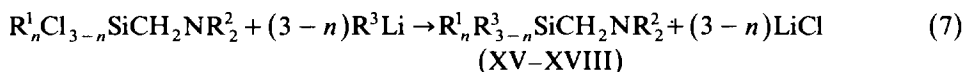
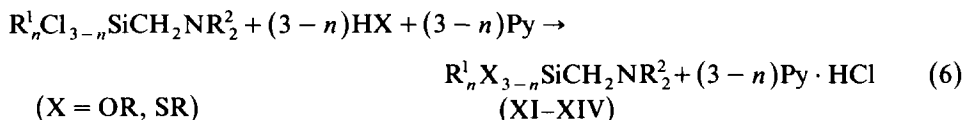
unter Chlorwasserstoffeliminierung zu SnCl_2 und dem entsprechenden Ammoniumsalz. Daher werden nach Gl. 4 nur 50% des eingesetzten HSnCl_3 aminomethyliert.



Als günstigste Aminomethylierungsvariante erweist sich die Umsetzung von SnCl_2 mit Methylenimmoniumchloriden gemäss Gl. 5. Im Sinne einer oxidativen Addition entstehen (Dialkylaminomethyl)trichlorstannane (VII-X) (Tab. 2).



In ihren Eigenschaften unterscheiden sich die (Dialkylaminomethyl)chloresilane und -stannane signifikant. Während die Silane (II-VI) destillierbare Flüssigkeiten sind, die an der Luft stark rauchen und in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich sind, stellen die Stannane (VII-X) farblose, kristalline Festkörper dar, die sich nur in DMSO und mässig in Aceton lösen. Die Silane (I-VI) reagieren mit Alkoholen bzw. Mercaptanen unter Zusatz von Pyridin zu den entsprechenden Alkoxy- bzw. Mercaptosilanen (XI-XIV) gemäss Gl. 6 (Tab. 3). Mit Organolithium- oder Organomagnesiumverbindungen werden gemäss Gl. 7 die (Dialkylaminomethyl)triorganosilane erhalten (Tab. 4).

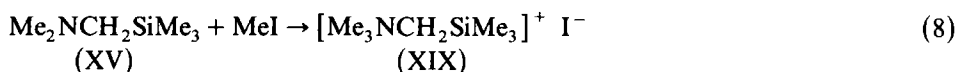


XV reagiert gemäss Gl. 8 mit Methylidid zum entsprechenden Ammoniumsalz (XIX). Die Chloresilane (I-VI) sind hingegen einer analogen Reaktion nicht zugänglich. Diese Tatsache weist darauf hin, dass die Basizität des Stickstoffatoms in diesen Verbindungen herabgesetzt ist.

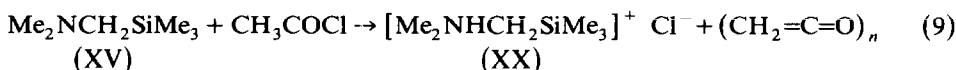
TABELLE 2

EINZELDATEN DER (DIALKYLAMINOMETHYL)TRICHLORSTANNANE $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{SnCl}_3$

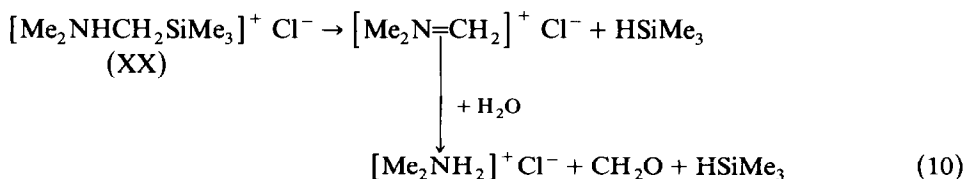
Nr.	R	Ausb. (%)	Fp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analysen % gef. (ber.)			
					C	H	N	Cl
VII	Me	87	200	$\text{C}_3\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NSn}$ (283.1)	12.84 (12.72)	2.71 (2.83)	4.73 (4.94)	37.81 (37.57)
VIII	Et	91	210 Zers.	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NSn}$ (311.1)	19.61 (19.30)	3.51 (3.86)	4.66 (4.50)	33.98 (34.23)
IX	Pr'	84	178	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{NSn}$ (339.1)	24.81 (24.79)	4.81 (4.72)	3.99 (4.13)	32.16 (31.36)
X	Piperidin	83	135	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NSn}$ (323.1)	22.51 (22.30)	3.93 (3.71)	4.51 (4.33)	32.63 (32.91)



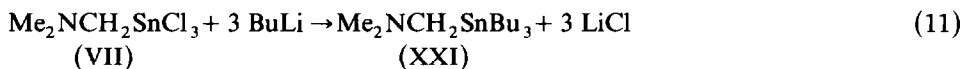
Das Hydrochlorid XX wird nach einer Methode von Klages [14] durch Umsetzung von XV mit Acetylchlorid erhalten. Das Acetylchlorid wird dabei durch das tertiäre Amin dehydrohalogeniert (Gl. 9).



XX ist hydrolyseempfindlich und zerfällt in wässriger Lösung gemäss Gl. 10 in Ammoniumchlorid, Formaldehyd und Triorganosilan. Dabei ist als erster Reaktionsschritt in Umkehr der Synthese die Bildung des Methylenimmoniumions anzunehmen. Ein ähnlicher Zerfallsmechanismus ist für die Chlorsilane (I–VI) anzunehmen, die in wässriger Lösung Ammoniumchlorid, Formaldehyd und Siloxane bilden.



Die (Dialkylaminomethyl)chlorstannane (VII–X) sind analogen Reaktionen nur in geringem Masse zugänglich. Ursache sollten die geringe Löslichkeit und die noch zu diskutierenden Bindungsverhältnisse im Molekül sein. Es gelang lediglich die Umsetzung von VII mit Lithiumbutyl zum (Dimethylaminomethyl)tributylstannan (XXI) gemäss Gl. 11.



Bei der Umsetzung von VII mit Natriumalkoholat bzw. Lithiumdiethylamid konnten zwar die entstandenen Alkalichloride nachgewiesen werden, die Zinnverbindung konnte jedoch nicht isoliert werden.

TABELLE 3

EINZELDATEN DER VERBINDUNGEN $\text{R}_n^1\text{X}_{3-n}\text{Si}-\text{CH}_2-\text{NR}_2^2$

Nr.	R ¹	R ²	n	X	Ausb. (%)	Kp. (°C/mmHg)	Summenformel (Molmasse)	Analysen (gef. (ber.)) (%)		
								C	H	N
XI	-	Me	0	OEt	81	66/50	C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si (221.2)	49.16 (48.87)	10.21 (10.40)	6.20 (6.33)
XII	Me	Me	1	OEt	77	141	C ₈ H ₂₁ NO ₂ Si (191.2)	50.54 (50.26)	11.17 (10.98)	7.09 (7.32)
XIII	Me	Me	2	OEt	73	118	C ₇ H ₁₉ NOSi (161.2)	52.34 (52.16)	11.56 (11.79)	8.43 (8.69)
XIV	Me	Me	2	SEt	75	134	C ₇ H ₁₉ NSSi (177.2)	47.26 (47.44)	10.76 (10.72)	7.67 (7.90)

TABELLE 4

EINZELDATEN DER VERBINDUNGEN $R^1_n R^2_{3-n} Si-CH_2 NR^3$

Nr.	R ¹	R ²	R ³	n	Ausb. (%)	Kp. (°C/mmHg)	Summenformel (Molmasse)	Analysen (gef. (ber.) (%))		
								C	H	N
XV	Me	-	Me	3	61	124	C ₆ H ₁₇ NSi (131.2)	54.72 (54.49)	12.83 (12.96)	10.27 (10.67)
XVI	Me	Ph	Me	1	57	135/3	C ₁₆ H ₂₁ NSi (255.3)	75.02 (75.28)	7.95 (8.23)	5.55 (5.48)
XVII	Me	Ph	Me	2	67	94/15	C ₁₁ H ₁₉ NSi (193.2)	68.51 (68.38)	9.47 (9.83)	7.31 (7.25)
XVIII	Me	-	Pr'	3	73	61/20	C ₁₀ H ₂₅ NSi (187.2)	63.87 (64.16)	13.05 (13.36)	7.66 (7.48)

Molmassenbestimmungen in Benzol ergaben für die Silane (I–VI) monomeren Bau, die Stannane (VII–X) zeigen in Aceton eine geringe Tendenz zur Assoziation. Alle Strukturen wurden NMR-spektroskopisch gesichert. Auffällig ist die unterschiedliche Lage des N–CH₂-Signals in Silanen und Stannanen. Das lässt darauf schliessen, dass in den Silanen (I–VI) eine kovalente Si–CH₂–N-Bindung vorliegt, während bei den Stannanen (VII–X) eine Polarisierung der Bindung in Richtung auf eine Struktur des Typs $[R_2N=CH_2]^+ SnCl_3^-$ beobachtet wird. Diese Annahme wird auch gestützt durch die Tatsache, dass sowohl das N–CH₃-Signal als auch das N–CH₂-Signal in den Stannanen als Multipletts auftreten. Eine ähnliche Erscheinung beobachteten Knoll und Krumm [15] im Falle des $[Me_2N=CH_2]^+ Cl^-$ und des $[Me_2N=CH_2]^+ SbCl_4^-$. Sie interpretieren diese Tatsache dahingehend, dass durch die Heranziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoff zur quartären Bindung sowohl eine Stickstoffkopplung als auch eine Kopplung der Protonen über den Stickstoff ermöglicht wird. Diese Erscheinung wird im Falle der Silane nicht beobachtet. ²⁹Si-NMR-Untersuchungen ergaben für die Silane (I–VI) chemische Verschiebungen, die denen der Methylchlorosilane naheliegen.

Das ¹¹⁹Sn-NMR-Signal im (Dimethylaminomethyl)trichlorstannan ist gegenüber dem Methyltrichlorstannan um 50 ppm zu höherem Feld verschoben. Dieses deutet ebenfalls auf eine erhöhte Elektronendichte am Zinn hin. Die NMR-Daten sind in Tab. 5 zusammengefasst. Zum Vergleich wurden die Daten des $[Me_2N=CH_2]^+ Cl^-$ angegeben.

TABELLE 5

NMR-DATEN DER (DIMETHYLAMINOMETHYL)SILANE UND -STANNANE (in Benzol)

Nr.	Verbindung	δ(N–CH ₂)	δ(N–CH ₃)	δ(²⁹ Si/ ¹¹⁹ Sn)
I	Me ₂ NCH ₂ SiCl ₃	2.71 (s)	2.47 (s)	– 6.3
IV	Me ₂ NCH ₂ SiMeCl ₂	2.45 (s)	2.25 (s)	+ 18.3
VI	Me ₂ NCH ₂ SiMe ₂ Cl	2.31 (s)	2.15 (s)	+ 21.0
XV	Me ₂ NCH ₂ SiMe ₃	2.23 (s)	2.10 (s)	– 0.3
XI	Me ₂ NCH ₂ Si(OEt) ₃	2.64 (s)	2.36 (s)	– 52.4
VII	Me ₂ NCH ₂ SnCl ₃	4.92 (m)	2.95 (m) ^a	– 30.9 ^a
	(Me ₂ N=CH ₂)Cl [15]	8.01 (m)	3.61 (m) ^b	–

^a Aceton-d₆. ^b CD₃CN.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argon ausgeführt.

(Diorganoaminomethyl)chlorsilane (I–VI)

0.1 mol des Bis(diorganoamino)methans wird in 150 ml THF vorgelegt. Bei Raumtemperatur tropft man 0.1 mol Chlorsilan in 100 ml THF zu. Anschliessend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Einzeldaten s. Tab. 1.

(Dialkylaminomethyl)chlorstannane (VII–X)

Methode A: 0.1 mol wasserfreies SnCl_2 wird in 200 ml THF suspendiert. Man gibt portionsweise 0.1 mol des Methylenimmoniumchlorids zu und rührt anschliessend 10 Stunden in der Siedehitze. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Methode B: In eine Suspension von 0.1 mol wasserfreiem SnCl_2 in 250 ml Ether wird trockner Chlorwasserstoff bis zur Auflösung des Niederschlages eingeleitet. Anschliessend tropft man bei 0°C 0.05 mol Bis(diorganoamino)methan in 50 ml Ether zu. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Methylenchlorid und Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Einzeldaten s. Tab. 2.

(Diorganoaminomethyl)ethoxysilane (XI–XIII)

0.1 mol des entsprechenden (Diorganoaminomethyl)chlorsilans wird in 200 ml Ether vorgelegt. Pro auszutauschendes Chloratom tropft man dazu eine Mischung aus 0.11 mol EtOH, 0.11 mol Pyridin und 100 ml Ether. Man rührt 3 Stunden bei Raumtemperatur, filtriert das ausgefallene Hydrochlorid ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und fraktioniert den Rückstand. Einzeldaten s. Tab. 3.

(Dimethylaminomethyl)dimethylethylthiasilan (XIV)

0.1 mol (Dimethylaminomethyl)dimethylchlorsilan (VI) wird in 200 ml Ether vorgelegt. Bei -20°C tropft man ein Gemisch aus 0.11 mol EtSH, 0.11 mol Pyridin und 100 ml Ether zu. Man rührt 3 Stunden bei 0°C nach, filtriert das ausgefallene Hydrochlorid ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und fraktioniert den Rückstand. Einzeldaten s. Tab. 3.

(Dialkylaminomethyl)triorganosilane (XV–XVIII)

0.1 mol des entsprechenden (Dialkylaminomethyl)organochlorsilans wird in 200 ml Ether vorgelegt. Bei -20°C tropft man äquimolare Mengen der Organolithium- oder Organomagnesiumverbindung zu. Man rührt anschliessend 3 Stunden bei Raumtemperatur, trennt den Niederschlag ab, destilliert das Lösungsmittel ab und fraktioniert über eine kurze Kolonne. Einzeldaten s. Tab. 4.

(Trimethylsilylmethyl)trimethylammoniumiodid (XIX)

Zu 0.05 mol (Dimethylaminomethyl)trimethylsilan (XV) werden in etherischer Lösung 0.05 mol Methyliodid getropft. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Fp. 119°C . Gef.: C, 31.01; H, 7.45; N, 5.18; I, 46.70. $\text{C}_7\text{H}_{20}\text{INSi}$ (273.1)

ber.: C, 30.79; H, 7.32; N, 5.13; I, 46.47%. $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{N-CH}_3)$ 3.31 ppm; $\delta(\text{N-CH}_2\text{-Si})$ 3.97 ppm (CDCl_3).

(Trimethylsilylmethyl)dimethylammoniumchlorid (XX)

Zu einer Lösung von 0.05 mol (Dimethylaminomethyl)trimethylsilan (XV) in 100 ml Benzol werden bei Raumtemperatur 0.05 mol Acetylchlorid in 50 ml Benzol getropft. Es scheidet sich ein kristalliner Niederschlag ab, der mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Gef.: C, 43.17; H, 10.51; N, 8.67; Cl, 21.37. $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{ClNSi}$ (167.6) ber.: C, 43.00; H, 10.74; N, 8.35; Cl, 21.15%. $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{N-CH}_3)$ 2.97 ppm; $\delta(\text{N-CH}_2\text{-Si})$ 3.27 ppm (CDCl_3).

(Dimethylaminomethyl)tributylstannan (XXI)

0.1 mol (Dimethylaminomethyl)trichlorstannan wird in 250 ml Ether vorgelegt. Man tropft 0.3 mol Lithiumbutyl in Pentan zu und erhitzt zehn Stunden am Rückfluss. Der Niederschlag wird abgetrennt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand fraktioniert. Kp. 141–143°C/3 mmHg. Gef.: C, 52.02; H, 10.27; N, 3.85. $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{NSn}$ (347.9) ber.: C, 51.79; H, 10.06; N, 4.02%.

Literatur

- 1 A. Tzschach, J. Heinicke und W. Gerlich, Z. Chem., 16 (1976) 64.
- 2 H. Oehme und R. Thamm, J. Prakt. Chem., 315 (1973) 526.
- 3 K. Kellner, B. Seidel und A. Tzschach, J. Organomet. Chem., 149 (1978) 167.
- 4 M. Lequan, F. Meganem und Y. Besace, J. Organomet. Chem., 113 (1976) C13.
- 5 E.W. Abel und R.J. Rowley, J. Organomet. Chem., 97 (1975) 159.
- 6 D.J. Peterson und J.F. Ward, J. Organomet. Chem., 66 (1974) 209.
- 7 H. Hellmann und G. Opitz, α -Aminoalkylierungen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1960.
- 8 P.J. Busse und K.J. Irgolic, J. Organomet. Chem., 93 (1975) 107.
- 9 H. Böhme und K. Hartke, Chem. Ber., 93 (1960) 1305.
- 10 J. Schreiber, H. Maag, N. Hashimoto und A. Eschenmoser, Angew. Chem., 83 (1971) 356.
- 11 G. Kienast und L.-F. Tietze, Angew. Chem., 88 (1976) 261.
- 12 H. Böhme, Angew. Chem., 89 (1977) 772.
- 13 R.E. Hutton und J.W. Burley, J. Organomet. Chem., 156 (1978) 369.
- 14 F. Klages und E. Zange, Liebigs Ann. Chem., 607 (1957) 35.
- 15 F. Knoll und U. Krumm, Chem. Ber., 104 (1971) 31.