

### Preliminary communication

## Carbanionische N→C- und thermische C→N-Wanderung der Trimethylsilylgruppe bei siliziumorganischen Dibenzylacetamidinen

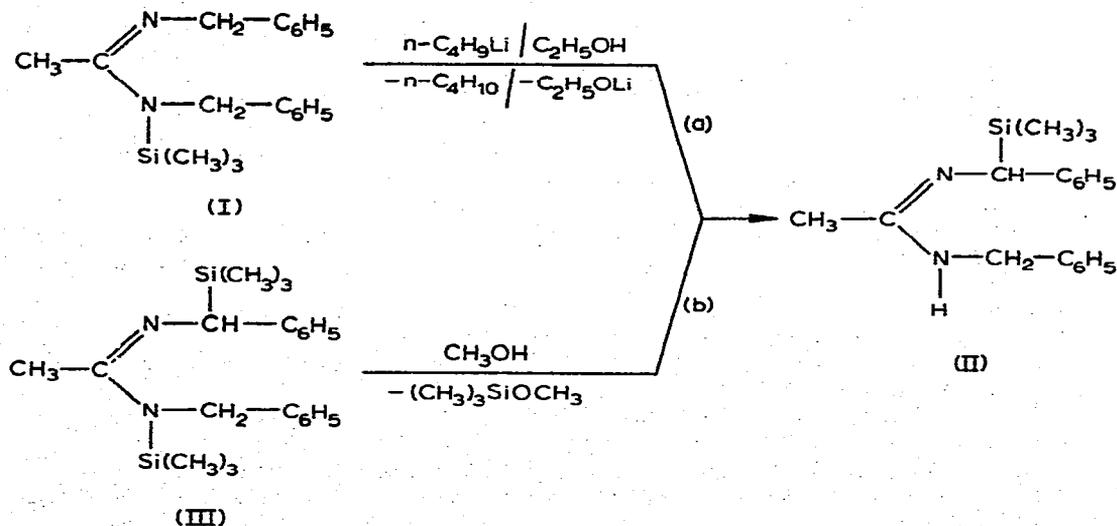
O.J. SCHERER und G. SCHNABL

Fachbereich Chemie der Universität Trier – Kaiserslautern, 675 Kaiserslautern, Postfach 1049 (Deutschland)

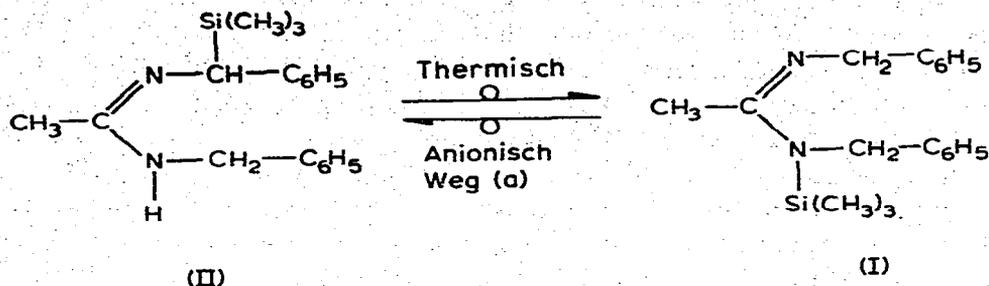
(Eingegangen den 16. März 1973)

Neuere Ergebnisse der Carbanionchemie sind in jüngster Zeit von Schöllkopf zusammenfassend beschrieben worden<sup>1</sup>. Beispiele anionischer Umlagerungen bei siliziumorganischen Verbindungen wurden vor allem durch die Arbeiten von West *et al.* bekannt<sup>2</sup>.

Wir fanden nun, dass *N*-Benzyl-*N'*-[(phenyl)(trimethylsilyl)]methylacetamidin (II) einerseits nach (a) durch carbanionische N→C-Wanderung der (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-Gruppe, andererseits nach (b) durch eine gezielte Alkoholyse von III gebildet wird.

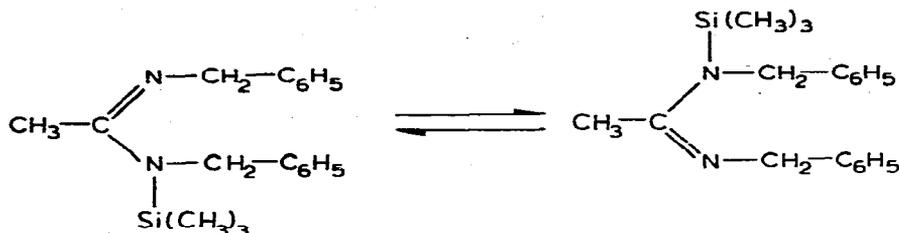


Versucht man, II durch Destillation (Badtemp. ca. 200°) zu reinigen, so bildet sich dabei in 80-proz. Ausbeute I zurück. Temperaturabhängige Untersuchungen zeigen, dass die thermische Isomerisierung von II bei ca. 95° beginnt.



Diese Umlagerung wird bei 100° von Radikalstartern nicht beschleunigt, das gleiche gilt bei dieser Temperatur für Triäthylamin. Anders dagegen verhalten sich katalytische Mengen an *n*-Butyllithium. Sie bewirken bereits bei ca. 50° eine sehr schnelle und quantitative thermische Isomerisierung.

*N*-substituierte Amidine weisen in vielen Fällen eine rasche 1,3 *N*→*N*-Wanderung des an das Aminstickstoffatom gebundenen Substituenten auf<sup>3</sup>. Dies trifft auch für I zu.



#### PRÄPARATIVE VORSCHRIFT

Sämtliche Arbeiten wurden unter einer N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Dibenzylacetamidin<sup>4</sup> wurde nach Literaturvorschrift dargestellt.

*N*-Trimethylsilyl-dibenzylacetamidin (I). Zu 9.1 g (38.1 mMol) Dibenzylacetamidin in 50 ml Äther tropft man langsam 18.5 ml (40.6 mMol) *n*-Butyllithium–Hexan-Lösung. Anschliessend tropft man 4.2 g (38.7 mMol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl in 35 ml Äther zu, rührt 1 Stunde weiter, filtriert über eine G3-Fritte und destilliert das Filtrat fraktionierend. Ausbeute 9.2 g (77 % d.Th.); Sdp. 163°/1 mm (Gef.: C, 73.40; H, 8.55; N, 9.21; Mol.-Gew. 299. C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>Si ber.: C, 73.54; H, 8.38; N, 9.03 %; Mol.-Gew. 310.1). <sup>1</sup>H-NMR (10 % in CCl<sub>4</sub>, TMS ext.): δ(CH<sub>3</sub>Si) –12 Hz(s), δ(CH<sub>3</sub>) –100 Hz(s), δ(CH<sub>2</sub>) –254 Hz(s), das bei ca. –50° in zwei Signale aufspaltet, d. h. die 1,3 *N*→*N*-Wanderung der (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-Gruppe wird in bezug auf die NMR-Zeitskala messbar langsam. δ(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) –420 Hz(s).

*N*-Benzyl-*N'*-[(phenyl)(trimethylsilyl)]methyl-acetamidin (II). Eine Lösung von 7.64 g (20 mMol) III in 20 ml Äther wird mit 1 ml (22 mMol) Methanol versetzt und der Verlauf der Alkoholyse <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach ca. 3 Stdn. ist die Reaktion beendet. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum kristallisiert der farblose Rückstand über Nacht aus. Eine Umkristallisation gelang nicht; die destillative Reinigung

ist wegen der Umlagerung zu I nicht möglich. II fällt nach diesem Verfahren in quantitativer Ausbeute NMR-spektroskopisch rein an. Schmp. 47–49° (Gef.: C, 72.88; H, 8.27; N, 9.21 % Mol.-Gew. 307; ber.: siehe Verbindung I). <sup>1</sup>H-NMR (10 % in CCl<sub>4</sub>, TMS ext.); δ(CH<sub>3</sub>Si) 6 Hz(s) δ(CH<sub>3</sub>) –104 Hz(s), δ(CH<sub>2</sub>) –267 Hz(s), δ(CH) –249 Hz(s), δ(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) –428 und –434 Hz(s).

*N-Benzyl-N-trimethylsilyl-N'-(phenyl)(trimethylsilyl)methylacetamidin (III).*

4.8 g (15.5 mMol) I in 35 ml Äther werden langsam bei Raumtemp. mit 7.8 ml (17.1 mMol) n-Butyllithium–Hexan-Lösung metalliert, anschliessend mit 1.85 g (17.1 mMol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl in 15 ml Äther versetzt und 1 Stunde weitergerührt. Aufarbeitung wie bei I beschrieben.

Ausbeute 4.2 g (71 % d. Th.); Sdp. 130°/0.05 mm; Schmp. 65–88° (Gef.: C, 69.21; H, 9.12; N, 7.50; Mol.-Gew. 351. C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ber.: C, 69.07; H, 8.89; N, 7.37 %; Mol.-Gew. 382.2)

<sup>1</sup>H-NMR (10 % in CCl<sub>4</sub>; TMS ext.): δ [CH<sub>3</sub>Si(C)] 4.5 Hz(s), δ [CH<sub>3</sub>Si(N)] –18.5 Hz(s), δ(CH<sub>3</sub>) –104.5 Hz(s), δ(CH<sub>2</sub>) –262 Hz(s), δ(CH) –241.5 Hz(s), δ(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) –417 und 419.5 Hz(s).

#### LITERATUR

- 1 U. Schöllkopf, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 795; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 9 (1970) 763.
- 2 A. Wright, D. Ling, P. Boudjouk und R. West, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4784; R. West, *Pure Appl. Chem.*, 19 (1969) 291.
- 3 O.J. Scherer und P. Hornig, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2533; dort weitere Literatur.
- 4 E.C. Taylor und W.A. Ehrhardt, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 1108.