

# Lithium-*N*-lithiomethyldithiocarbamate: Neue *N*-Alkylaminomethylanion-Äquivalente II<sup>1</sup> Untersuchungen zur Anwendungsbreite der Methode: Sterisch gehinderte und aromatische *N*-Methylamine

Hubertus Ahlbrecht,\* Christine Schmitt,<sup>2</sup> Dieter Kornetzky<sup>3</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Gießen, Institut für organische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen, Germany

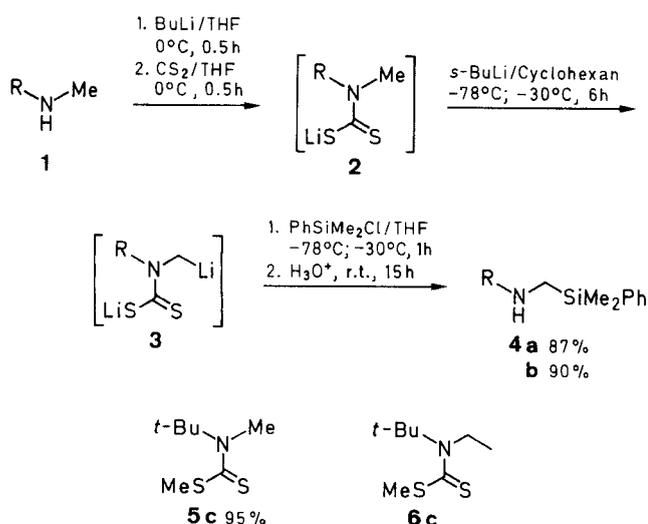
## Lithium *N*-Lithiomethyldithiocarbamates: New *N*-Alkylaminomethyl Anion Equivalents II<sup>1</sup>

### Investigations on the Scope of the Method: Sterically Hindered and Aromatic *N*-Methylamines

The scope of the methyl deprotonation of secondary methylamines protected as lithiodithiocarbamates has been investigated. Deprotonation is possible with branched *N*-alkylmethylamines such as the cyclohexyl derivative but failed in the case of *N*-*tert*-butylmethylamine. With aromatic methylamines such as *N*-methylaniline regioselective methyl- as well as *ortho*-deprotonation is possible depending on the base used.

Kürzlich haben wir über die  $\alpha$ -Deprotonierung sekundärer Amine berichtet, bei der in einer dem Kohlendioxid-Verfahren von Katritzky<sup>4</sup> analogen *in situ*-Technik mit der durch Schwefelkohlenstoff leicht einzuführenden Dithiocarboxyl-Funktion als aktivierender Schutzgruppe gearbeitet wurde. Über das Lithiumdithiocarbamat **2**, erzeugt *in situ* durch Addition von Schwefelkohlenstoff an lithiiertes sekundäres Amin **1**, und die Dilithio-Verbindung **3** erhielten wir in  $\alpha$ -Stellung elektrophil substituierte sekundäre Amine wie **4** (Schema 1)<sup>1</sup>.

Seinerzeit wurde die Optimierung der Deprotonierung von **2** nur mit dem Butyl-Derivat **a** durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit teilen wir erste Ergebnisse zur Ermittlung der Anwendungsbreite der Methode mit, die sich mit dem Einfluß des nicht zu deprotonierenden Restes R am Stickstoffatom befassen.



| 1-4 | a  | b  | c            |
|-----|----|--|--------------|
| R   | Bu | <i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> | <i>t</i> -Bu |

Schema 1

Um den sterischen Einfluß dieses Substituenten zu ermitteln, haben wir zusätzlich die Amine **1b** und **c** untersucht. Die Deprotonierungsrate wurde durch Umsetzung mit Chlordimethylphenylsilan ermittelt. Es zeigte sich, daß das Cyclohexyl-Derivat **1b** sich ähnlich wie **1a** verhält. Nach einer mit **1a** (4 h)<sup>1</sup> vergleichbaren Metallierungszeit (6 h) läßt sich das Silylmethylamin **4b** ebenfalls in sehr guter Ausbeute gewinnen.

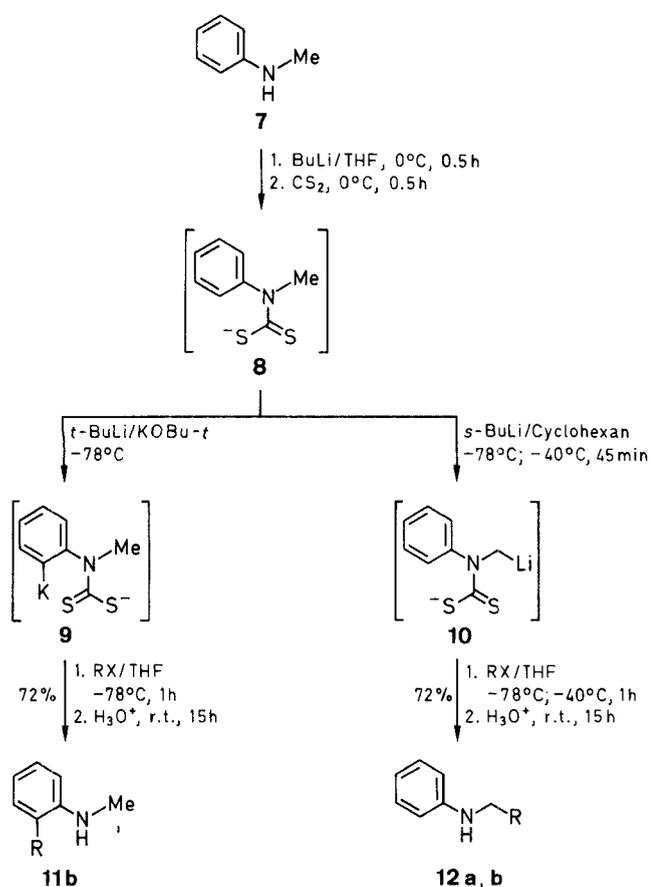
Dagegen erhielten wir bei dem Versuch der Deprotonierung des sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butylmethylamins **1c** mit *sec*-Butyllithium unter den gleichen Bedingungen nach der Umsetzung mit Chlordimethylphenylsilan keinen Hinweis auf die Bildung des an der *N*-Methylgruppe silylierten Amins **4c**. Auch eine Senkung der Metallierungstemperatur auf -78°C, Verlängerung der Reaktionszeit sowie die Verwendung der deutlich stärkeren Lochmann-Schlosser-Base<sup>5</sup> *sec*-Butyllithium/Kalium-*tert*-butylat<sup>6</sup> ergab nicht die Silyl-Verbindung **4c**.

Um nachzuweisen, daß unter diesen Bedingungen zwar keine Deprotonierung der Methylgruppe stattgefunden hat, aber die Addition von Schwefelkohlenstoff ungehindert möglich ist, setzten wir die nach der Umsetzung von **1c** mit *sec*-Butyllithium erhaltene Lösung mit 2 Äquivalenten Methyljodid um. Wir erhielten in hoher Ausbeute ausschließlich das einfach alkylierte Dithiocarbamat **5c**. Ein Hinweis auf die Bildung des doppelt alkylierten Dithiocarbamats **6c** (Schema 1) wurde nicht gefunden.

Als nächstes haben wir den Einfluß eines aromatischen Substituenten am Stickstoffatom auf die Deprotonierungsreaktion untersucht. Hierbei kann, wie etwa im Falle des *N*-Methylanilins **7**, sowohl die  $\alpha$ -Deprotonierung zu **10** als auch die *ortho*-Deprotonierung zu **9** (Schema 2) erfolgen. Letztere ist beispielsweise für *N,N*-Dimethylanilin<sup>7</sup> oder *N,N*-Dimethylbenzylamin<sup>8</sup> wegen des CIPE-Effektes<sup>9</sup> typisch<sup>10</sup>. Es zeigte sich, daß man durch Wechsel des Basensystems wahlweise regioselectiv aus dem Lithiumdithiocarbamat **8** sowohl die *ortho*-Kaliumverbindung **9** oder das an der *N*-Methylgruppe lithiierte Dithiocarbamat **10** erzeugen kann.

Die Reaktion machte allerdings unerwartete Schwierigkeiten. So erwies sich Chlortrimethylsilan als Nachweisreagens als nicht geeignet, da es zwar mit **10**, überraschenderweise aber nicht mit **9** reagiert (Versuche 1, 2 in Tabelle 1). Darüber hinaus war die Deprotonierung nicht regioselectiv. Zwar zeigte sich, daß die Selektivität des Deprotonierungsschrittes gesteuert werden kann, allerdings war eine quantitative Deprotonierung nicht zu erreichen. Die Ergebnisse der Optimierungsversuche sind in der Tabelle zusammengestellt.

Als Base wurden *tert*-Butyl- und *sec*-Butyllithium mit und ohne aktivierende Zusätze eingesetzt. *sec*-Butyllithium war deutlich überlegen, wenn es um die Bildung von **10** ging. Nicht nur, daß mit *tert*-Butyllithium die Deprotonierungsrate maximal nur 40 % erreichte, auch die Regioselektivität war gering (Versuche 2–6). Aktivierung durch Zusatz von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) änderte daran wenig (Versuche 7–9). Verlängerung der Reaktionszeit führt nicht zu einer Steigerung der Deprotonierungsrate, sondern zu einer Verschiebung des Verhältnisses der Regioisomeren zugunsten der *ortho*-metallierten Verbindung (Versuche 4, 5, 7, 8). Dies spricht für eine Ummetallierung des zuerst gebildeten **10** zur *ortho*-Lithioverbindung **9**. Das Optimum der Deprotonierung lag bei einer Temperatur von  $-40^\circ\text{C}$  und einer Metallierungszeit von 4–5 Stunden (Versuche 3, 8).



| 11, 12 | a                  | b  |
|--------|--------------------|----|
| R      | Me <sub>3</sub> Si | Bu |

Schema 2

Bei dieser Temperatur ist mit *sec*-Butyllithium eine nahezu quantitative und völlig regioselektive Deprotonierung schon nach 45 Minuten zu erreichen (Versuche 10, 11). Die Verbindungen **12a** und **b** lassen sich in guten Ausbeuten (jeweils 72 %) isolieren. Verkürzung (Versuche 12, 13) oder Verlängerung (Versuche 14–16) der Metallierungszeit haben keinen entscheidenden Einfluß. Auch mit Methyljodid läßt sich kein *ortho*-substituiertes Produkt nachweisen (Versuch 17). Selbst bei  $-78^\circ\text{C}$  läuft

**Tabelle.** Ergebnisse der Versuche zur Deprotonierung von *N*-Methylanilin

| Versuch Nr.     | Base                              | Elektrophil                       | Metallierungsbedingungen <sup>a</sup> | Produktverhältnisse <sup>b</sup> (%) |    |    |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|----|----|
|                 |                                   |                                   |                                       | 7                                    | 12 | 11 |
| 1               | <i>t</i> -BuLi                    | Me <sub>3</sub> SiCl              | $-25 \pm 5^\circ\text{C}$ 4 h         | 100                                  | –  | –  |
| 2               | <i>t</i> -BuLi                    | MeI                               | $-25 \pm 5^\circ\text{C}$ 4 h         | 73                                   | –  | 27 |
| 3               | <i>t</i> -BuLi                    | MeI                               | $-40 \pm 5^\circ\text{C}$ 4 h         | 56                                   | 12 | 32 |
| 4               | <i>t</i> -BuLi                    | MeI                               | $-50 \pm 5^\circ\text{C}$ 4 h         | 64                                   | 7  | 29 |
| 5               | <i>t</i> -BuLi                    | MeI                               | $-50 \pm 5^\circ\text{C}$ 1 h         | 62                                   | 23 | 15 |
| 6               | <i>t</i> -BuLi                    | MeI                               | $-78^\circ\text{C}$ 4 h               | 91                                   | 6  | 3  |
| 7               | <i>t</i> -BuLi/<br>TMEDA          | MeI                               | $-50 \pm 5^\circ\text{C}$ 1 h         | 68                                   | 14 | 16 |
| 8               | <i>t</i> -BuLi/<br>TMEDA          | MeI                               | $-40 \pm 5^\circ\text{C}$ 5 h         | 55                                   | –  | 45 |
| 9               | <i>t</i> -BuLi/<br>TMEDA          | MeI                               | $-78^\circ\text{C}$ 5 h               | 90                                   | 7  | 3  |
| 10              | <i>s</i> -BuLi                    | BuI                               | $-40 \pm 5^\circ\text{C}$ 45 min      | 12                                   | 88 | –  |
| 11              | <i>s</i> -BuLi                    | Me <sub>3</sub> SiCl              | $-40 \pm 5^\circ\text{C}$ 45 min      | 5                                    | 95 | –  |
| 12              | <i>s</i> -BuLi                    | Me <sub>3</sub> SiCl              | $-40 \pm 5^\circ\text{C}$ 30 min      | 7                                    | 93 | –  |
| 13              | <i>s</i> -BuLi                    | Me <sub>3</sub> SiCl              | $-40 \pm 5^\circ\text{C}$ 15 min      | 14                                   | 86 | –  |
| 14              | <i>s</i> -BuLi                    | BuI                               | $-40 \pm 5^\circ\text{C}$ 5 h         | 10                                   | 90 | –  |
| 15              | <i>s</i> -BuLi                    | BuI                               | $-40 \pm 5^\circ\text{C}$ 2 h         | 10                                   | 90 | –  |
| 16              | <i>s</i> -BuLi                    | Me <sub>3</sub> SiCl              | $-40 \pm 5^\circ\text{C}$ 1.5 h       | 12                                   | 88 | –  |
| 17              | <i>s</i> -BuLi                    | MeI                               | $-40 \pm 5^\circ\text{C}$ 45 min      | 28                                   | 72 | –  |
| 18              | <i>s</i> -BuLi                    | Me <sub>3</sub> SiCl              | $-78^\circ\text{C}$ 1 h               | 25                                   | 75 | –  |
| 19 <sup>c</sup> | <i>s</i> -BuLi                    | BuI                               | $-40 \pm 5^\circ\text{C}$ 45 min      | 94                                   | 6  | –  |
| 20              | <i>s</i> -BuLi/<br>KOBu- <i>t</i> | MeI                               | $-78^\circ\text{C}$ 30 min            | 35                                   | 2  | 63 |
| 21              | <i>t</i> -BuLi/<br>KOBu- <i>t</i> | MeI                               | $-78^\circ\text{C}$ 30 min            | 25                                   | 2  | 73 |
| 22              | <i>t</i> -BuLi/<br>KOBu- <i>t</i> | BuI                               | $-78^\circ\text{C}$ 30 min            | 28                                   | 1  | 71 |
| 23              | <i>t</i> -BuLi/<br>KOBu- <i>t</i> | MeI                               | $-78^\circ\text{C}$ 5 min             | 59                                   | 1  | 40 |
| 24              | <i>t</i> -BuLi/<br>KOBu- <i>t</i> | MeI                               | $-78^\circ\text{C}$ 10 min            | 36                                   | 2  | 62 |
| 25              | <i>t</i> -BuLi/<br>KOBu- <i>t</i> | MeI                               | $-78^\circ\text{C}$ 2 h               | 32                                   | 1  | 67 |
| 26 <sup>c</sup> | <i>t</i> -BuLi/<br>KOBu- <i>t</i> | BuI                               | $-78^\circ\text{C}$ 5 min             | 93                                   | 7  | –  |
| 27 <sup>c</sup> | <i>t</i> -BuLi/<br>KOBu- <i>t</i> | BuI                               | $-78^\circ\text{C}$ 30 min            | 77                                   | 13 | 10 |
| 28 <sup>c</sup> | <i>t</i> -BuLi/<br>KOBu- <i>t</i> | BuI                               | $-78^\circ\text{C}$ 2 h               | 73                                   | 15 | 12 |
| 29 <sup>c</sup> | <i>t</i> -BuLi/<br>KOBu- <i>t</i> | BuI                               | $-78^\circ\text{C}$ 20 h              | 73                                   | 9  | 18 |
| 30 <sup>d</sup> | <i>t</i> -BuLi/<br>KOBu- <i>t</i> | BuI                               | $-78^\circ\text{C}$ 30 min            | 17                                   | 2  | 81 |
| 31              | <i>t</i> -BuLi/<br>KOBu- <i>t</i> | Me <sub>3</sub> SiCl <sup>e</sup> | $-78^\circ\text{C}$ 30 min            | 100                                  | –  | –  |

<sup>a</sup> Kühlmittel: MeOH/Trockeneis.

<sup>b</sup> Gaschromatographisch bestimmtes Produktverhältnis.

<sup>c</sup> Umsetzung in *t*-BuOMe als Lösungsmittel.

<sup>d</sup> Umsetzung mit 1.5 equiv *t*-BuLi.

<sup>e</sup> Umsetzung mit 3.3 equiv Me<sub>3</sub>SiCl.

die Reaktion ab (Versuch 18). Beim Wechsel des Lösungsmittels von Tetrahydrofuran zu *tert*-Butyl-methylether (TBME) wird die Deprotonierung stark verlangsamt (Versuch 19).

Aktiviert man die lithium-organische Verbindung mit Kalium-*tert*-butylat, so ist es nicht mehr entscheidend, ob man *sec*-Butyllithium oder *tert*-Butyllithium verwendet (Versuche 20, 21). *tert*-Butyllithium ist hier sogar etwas

günstiger. Man erhält das Kalium-Salz **9** in einer maximalen Deprotonierungsrate von etwa 75% (Versuche 21, 22). Unter diesen Reaktionsbedingungen läßt sich die *ortho*-Butylverbindung **11b** in einer Ausbeute von 72% isolieren. Verkürzung (Versuche 23, 24) oder Verlängerung (Versuch 25) der Metallierungszeit führt zu schlechteren Ergebnissen. Auch der Wechsel zu *tert*-Butylmethylether, einem Lösungsmittel, mit dem wir bei Verwendung dieses Basensystems gute Ergebnisse erzielen konnten<sup>11</sup>, bringt keine Verbesserung (Versuche 26–29). Allerdings vermag ein Überschuß an Base die Deprotonierungsrate deutlich zu steigern (Versuch 30). Interessant ist, daß in *tert*-Butylmethylether auch das **10** entsprechende Kalium-Salz in größeren Anteilen nachgewiesen werden kann, bei einem Kurzzeitversuch sogar als einzige deprotonierte Spezies (Versuch 26). Auch die Lochmann-Schlosser-Base greift also offenbar in **8** zuerst die  $\alpha$ -Position an<sup>12</sup>.

Daß das Kalium-Salz **9**, wie schon erwähnt, nicht silyliert wird, zeigt besonders drastisch Versuch 31. Unter Bedingungen, unter denen mit Butyliodid in hoher Ausbeute die *ortho*-Butylverbindung **11b** entsteht, läßt sich selbst mit überschüssigem Chlortrimethylsilan kein **11a** nachweisen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß rein aliphatische sekundäre *N*-Methylamine mit der „Schwefelkohlenstoff-Methode“ in einem Eintopfverfahren auch dann in der  $\alpha$ -Position deprotonierbar sind, wenn es sich bei dem zweiten Alkylrest um einen sperrigen sekundären Substituenten wie die *N*-Cyclohexyl-Gruppe handelt. Erst bei tertiären Alkyl-Gruppen bleibt die Deprotonierung aus.

Aromatische *N*-Methylamine wie Anilin können sogar wahlweise in der  $\alpha$ - oder *ortho*-Position umgesetzt werden. Obwohl in diesen Fällen die Deprotonierung nicht quantitativ verläuft, lassen sich die alkylierten Verbindungen vom Typ **11** oder **12** in Ausbeuten um 75% isolieren. Das beschriebene Verfahren stellt damit eine präparativ sehr einfache Methode zur elektrophilen Substitution von sekundären aromatischen Aminen dar, denn die gesamte Sequenz der Maskierung-Deprotonierung-Alkylierung-Demaskierung wird in einem Eintopf-Verfahren durchgeführt.

#### Herstellung der Lithiumdithiocarbamate **2** und **8**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer gerührten Lösung des sekundärenamins **1** (10 mmol) in THF (10 mL) wird bei 0°C eine 1.4 M Lösung von BuLi in Hexan (7.5 mL, 10.5 mmol) getropft und 30 min gerührt. Anschließend tropft man eine Lösung von CS<sub>2</sub> (0.76 g, 10 mmol) in THF (3 mL) hinzu und rührt weitere 30 min bei 0°C.

#### *N*-Cyclohexyl-*N*-[(dimethylphenylsilyl)methyl]amin (**4b**):

Zu einer gerührten Lösung des Lithiumdithiocarbamats **2b** (aus **1b**, 1.13 g, 10 mmol) wird nach Abkühlen auf –78°C eine 1.4 M Lösung von *s*-BuLi in Cyclohexan (7.5 mL, 10.5 mmol) hinzuge tropft und anschließend 6 h bei –30 ± 5°C gerührt. Nach Abkühlen auf –78°C tropft man eine Lösung von PhSiMe<sub>2</sub>Cl (1.87 g, 11 mmol) in THF (3 mL) hinzu und rührt 1 h bei –30 ± 5°C. Danach versetzt man mit 3 N HCl (30 mL) und rührt 15 h bei r. t. Man trennt die aq Phase ab, wäscht die org. Phase mit 3 N HCl (2 × 20 mL) und versetzt die vereinigten Phasen mit 10%iger NaOH (70 mL). Man extrahiert mit Et<sub>2</sub>O (3 × 20 mL), trocknet

(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), entfernt das Lösungsmittel und destilliert im Vakuum (Kugelrohrföfen). Man erhält 2.23 g (90%) einer farblosen Flüssigkeit; bp 55–60°C/0.02 Torr.

HRMS: *m/z*, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>NSi ber.: 247.1756; gef.: 247.1764

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  = 0.31 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>Si), 0.96–1.05 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.07–1.26 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.55–1.59 (br m, 1 H, NH), 1.67–1.78 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.82–1.86 (br m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.23–2.28 (m, 1 H, CHN), 2.30 (s, 2 H, SiCH<sub>2</sub>N), 7.33–7.36 (m, 3 H, CH<sub>arom</sub>), 7.52–7.56 (m, 2 H, CH<sub>arom</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  = –3.8 (CH<sub>3</sub>Si), 25.1, 26.4, 33.1 (jeweils CH<sub>2</sub>), 36.0 (CH<sub>2</sub>N), 60.6 (CHN), 127.9, 129.1, 133.7 (jeweils CH<sub>arom</sub>), 138.1 (*i*-C<sub>arom</sub>).

#### Versuch zur Deprotonierung des Lithiumdithiocarbamats **2c** mit *s*-BuLi/KOBU-*t* und anschließende Umsetzung mit Chlor-dimethylphenylsilan:

Zu einer gerührten Lösung von **2c** (aus **1c**, 0.87 g, 10 mmol) in THF werden nach Abkühlen auf –78°C nacheinander zuerst eine 1.4 M Lösung von *s*-BuLi in Cyclohexan (7.5 mL, 10.5 mmol) und anschließend eine Lösung von KOBU-*t* (2.5 g, 22 mmol) in THF (30 mL) hinzuge tropft und 3 h bei –78°C gerührt. Anschließend tropft man eine Lösung von PhSiMe<sub>2</sub>Cl (1.87 g, 11 mmol) in THF (3 mL) hinzu und rührt 1 h bei –78°C. Danach versetzt man mit 3 N HCl (40 mL), läßt auf r. t. aufwärmen und rührt 15 h bei r. t. Man trennt die aq Phase ab, wäscht die org. Phase mit 3 N HCl (2 × 20 mL) und versetzt die vereinigten wäbr. Phasen mit 10%iger NaOH (95 mL). Man extrahiert mit Et<sub>2</sub>O (3 × 20 mL), trocknet (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und entfernt das Lösungsmittel. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstandes ergibt kein Anzeichen für die Bildung von **4c**.

#### Versuch zur Deprotonierung des Lithiumdithiocarbamats **2c** mit *s*-BuLi und anschließende Umsetzung mit 2 Äquivalenten Methyljodid:

Zu einer gerührten Lösung des Lithiumdithiocarbamats **2c** (aus **1c**, 0.87 g, 10 mmol) wird nach Abkühlen auf –78°C eine 1.4 M Lösung von *s*-BuLi in Cyclohexan (7.5 mL, 10.5 mmol) hinzuge tropft und anschließend 6 h bei –30 ± 5°C gerührt. Nach Abkühlen auf –78°C tropft man eine Lösung von MeI (2.84 g, 20 mmol) in THF (3 mL) hinzu und rührt jeweils 1 h bei –30 ± 5°C und r. t. Anschließend versetzt man mit H<sub>2</sub>O (20 mL), trennt die aq Phase ab, wäscht die org. Phase mit ges. aq NaCl (2 × 10 mL) und extrahiert die aq Phasen mit Et<sub>2</sub>O (2 × 10 mL). Nach Trocknen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Entfernen des Lösungsmittels wird im Vakuum destilliert (Kugelrohrföfen). Man erhält 1.68 g (95%) Methyl-*N*-*tert*-butyl-*N*-methylidithiocarbamat **5c** als farblose Flüssigkeit; bp 45–50°C/0.01 Torr.

C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>NS<sub>2</sub> ber. C 47.44 H 8.53 N 7.91 (177.1) gef. 47.64 8.32 7.41

HRMS: *m/z*, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>NS<sub>2</sub> ber.: 177.0643; gef.: 177.0661

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  = 1.73 (s, 9 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C), 2.58 (s, 3 H, SCH<sub>3</sub>), 3.46 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS):  $\delta$  = 20.7 (SCH<sub>3</sub>), 28.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 38.6 (NCH<sub>3</sub>), 64.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 199.3 (C=S).

#### 2-Butyl-*N*-methylanilin **11b**

Zu einer gerührten Lösung von **8** (aus **7**, 1.07 g, 10 mmol) in THF werden nach Abkühlen auf –78°C nacheinander zuerst eine 1.4 M Lösung von *t*-BuLi in Pentan (7.5 mL, 10.5 mmol) und anschließend eine Lösung von KOBU-*t* (2.5 g, 22 mmol) in THF (30 mL) hinzuge tropft und 30 min bei –78°C gerührt. Anschließend tropft man eine Lösung des Alkylhalogenids (10 mmol) in THF (3 mL) hinzu und rührt 1 h bei –78°C. Danach versetzt man mit 3 N HCl (40 mL), läßt auf r. t. aufwärmen und rührt 15 h bei r. t. Man trennt die aq Phase ab, wäscht die org. Phase mit 3 N HCl (2 × 20 mL) und versetzt die vereinigten aq Phasen mit 10%iger NaOH (95 mL). Man extrahiert mit Et<sub>2</sub>O (3 × 20 mL), trocknet (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), entfernt das Lösungsmittel und destilliert im Vakuum (Kugelrohrföfen). Man erhält 1.18 g (72%) einer farblosen Flüssigkeit; bp 45–50°C/0.1 Torr.

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N ber. C 80.92 H 10.49 N 8.58 (163.1) gef. 80.88 10.54 8.57

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.94$  (t, 3 H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.40 ( $m$ , 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.58 ( $m$ , 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.43 ( $m$ , 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.85 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 3.6 (br s, 1 H, NH), 6.61 (d, 1 H,  $J = 8.0$  Hz,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.68 (t, 1 H,  $J = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.03 (t, 1 H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.14 ( $m$ , 1 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 14.0$  (q,  $\text{CH}_3$ ), 22.8, 30.7 (jeweils t,  $\text{CH}_2$ ), 30.8 (q,  $\text{NCH}_3$ ), 109.6, 116.9, 127.0, 128.7 (jeweils d,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 126.4 (s,  $\text{CH}_2\text{-}i\text{-C}_{\text{arom}}$ ), 146.7 (s,  $i\text{-C}_{\text{arom}}$ ).

***N*-Alkylaniline 12; allgemeine Arbeitsvorschrift:**

Zu einer gerührten Lösung von **8** (aus **7**, 1.07 g, 10 mmol) in THF wird nach Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  eine 1.4 M Lösung von *s*-BuLi in Cyclohexan (7.5 mL, 10.5 mmol) hinzugetropft und 45 min bei  $-40 + 5^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  tropft man eine Lösung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (1.19 g, 11 mmol) oder BuI (1.84 g, 10 mmol) in THF (3 mL) hinzu und rührt 1 h bei  $-40 \pm 5^\circ\text{C}$ . Anschließend versetzt man mit 3 N HCL (30 mL) und arbeitet, wie für **4b** beschrieben, auf.

***N*-[(Trimethylsilyl)methyl]anilin (12a)<sup>13</sup>:**

Man erhält 1.29 g (72%) einer farblosen Flüssigkeit; bp  $90\text{--}100^\circ\text{C}/15$  Torr, Lit.<sup>13</sup> bp  $119^\circ\text{C}/12$  Torr.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.13$  (s, 9 H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 2.50 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.37 (br s, 1 H, NH), 6.66–6.71 (m, 3 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.17–7.21 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = -2.7$  ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 33.5 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 112.5, 117.0, 129.1 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 150.5 ( $i\text{-C}_{\text{arom}}$ ).

***N*-Pentylanilin (12b)<sup>14</sup>:**

Man erhält 1.17 g (72%) einer farblosen Flüssigkeit; bp  $55^\circ\text{C}/0.5$  Torr, Lit.<sup>14</sup> bp  $95\text{--}100^\circ\text{C}/15$  Torr.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 0.91$  (t, 3 H,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.3–1.4 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.6 (br quint., 2 H,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.07 (t, 2 H,  $J = 7.15$  Hz,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.5 (br s, 1 H, NH), 6.57 (d, 2 H,  $J = 7.65$  Hz, *o*-CH), 6.67 (t, 1 H,  $J = 7.3$  Hz, *p*-CH), 7.13–7.17 (m, 2 H, *m*-CH).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 14.04$  ( $\text{CH}_3$ ), 22.53, 29.29, 29.37 (jeweils  $\text{CH}_2$ ), 43.98 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 112.70 (*o*-CH), 117.06 (*p*-CH), 129.20 (*m*-CH), 148.55 (*i*- $\text{C}_{\text{arom}}$ ).

Received: 29 March 1991

- (1) Ahlbrecht, H.; Kornetzky, D. *Synthesis* **1988**, 775.
- (2) Schmitt, Ch. *Dissertation*, Universität Gießen, in Vorbereitung.
- (3) Kornetzky, D. *Dissertation*, Universität Gießen, 1990.
- (4) Katritzky, A. R.; Akutagawa, K. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2571.
- (5) Lochmann, L.; Pospisil, J.; Lim, D. *Tetrahedron Lett.* **1966**, 257.
- Schlosser, M. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 9.
- (6) Über die Deprotonierung tertiärer *N*-Methylamine mit *s*-BuLi/KOBu-*t*, siehe Ahlbrecht, H.; Dollinger, H. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1353.
- (7) Bauer, W.; v. Rague-Schleyer, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7191.
- (8) Jones, F. N.; Hauser, C. R. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 701.
- (9) Beak, P.; Snieckus, V. *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 306.
- (10) Snieckus, V. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879.
- (11) Ahlbrecht, H.; Enders, D.; Santowski, L.; Zimmermann, G. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1995.
- (12) Zur Regioselektivität der Deprotonierung s. Schlosser, M.; Tagakishi, S. *Synlett* **1991**, 119 und zitierte Literatur.
- (13) Noll, J. E.; Speier, J. L.; Daubert, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3871.
- (14) Koelsch, C. F.; Carney, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2285.