

Imidoystannane aus Acylstannanen und primären Aminen – Eine einfache und vielseitige Darstellungsmethode

Hubertus Ahlbrecht,* Volker Baumann¹

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

Received 15 February 1993

Imidoystannanes from Acylstannanes and Primary Amines – A Simple and Versatile Method of Preparation

Imidoystannanes **3** can be obtained by condensation of primary aliphatic and aromatic amines **2** with acylstannanes **1**. The versatile and easy to perform method fails only with tertiary alkyl groups on the nitrogen atom of the amine as well as on the carbon atom of the acylstannane. Only one stereoisomer of **3** could be detected, to which the *Z*-configuration is tentatively ascribed. Some transformations of **3** to give the hitherto unknown secondary 1-stannylamines **4**, 1-stannyl-2-silylimines **5** or 1-stannyl-*N*-silylenamines **6** are described.

Die Substanzklasse der schon länger bekannten² Acylstannane **1** ist heute gut zugänglich. Die gängigste Methode zu ihrer Darstellung auch in größerem Maßstab besteht in der Addition von Tributylstannylmagnesiumchlorid an Aldehyde und anschließender in situ Oxidation des Alkoholates durch überschüssigen Aldehyd³.

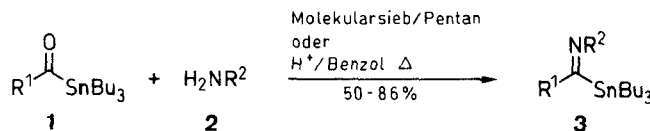
Über eine weitere einfache Darstellung im Labormaßstab aus Acylchloriden und Hexamethyldizinn unter Palladium-Katalyse wurde kürzlich berichtet⁴.

Über die Chemie der Acylstannane ist bisher wenig bekannt. Vereinzelt ist versucht worden, sie als Acylanion-Äquivalente zu verwenden. So ist schon vor längerer Zeit über ihre Umsetzung mit Acylchloriden unter Palladium-Katalyse zu 1,2-Diketonen berichtet worden⁵. Auch lassen sie sich acetalisieren und dann via Zinn-Lithium-Austausch als Acylanion-Äquivalente verwenden⁶. Dagegen war der Versuch, durch Lithiodestannylierung dieses Ziel direkt zu erreichen, wenig erfolgreich⁷.

Die wichtigste Anwendung der Acylstannane besteht derzeit zweifellos in der hoch stereoselektiven Reduktion mit BINAL-H (Binaphthol modifiziertes Lithiumaluminiumhydrid) zu 1-Stannylethern^{8,9}, aus denen sich durch Transmetallierung die konfiguratativ stabilen 1-Lithioether gewinnen lassen¹⁰. Im Zuge unserer Untersuchungen zur Struktur und konfigurativen Stabilität von 1-Lithioaminen¹¹ suchten wir nach einem neuen und möglichst stereoselektiven Zugang zu den als Vorläufern interessanten 1-Stannylaminen¹².

In Analogie zu den Acylstannanen schienen die Imidoystannane **3** geeignete Kandidaten zu sein. Sie sind bisher nur durch Umsetzung von aromatischen Imidoylechloriden mit Trimethyl- oder Triphenylstannylolithium in schlechten Ausbeuten erhalten worden¹³. Nach Fertigstellung dieser Arbeit wurde eine neue Methode beschrieben, bei der aus Isocyanid und Alkylolithium erhaltenes C-Lithioaldimin¹⁴ mit Trialkylstannylchloriden zu **3** umgesetzt wird¹⁵.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Darstellung der Imidoystannane **3** durch einfache Kondensation von Acylstannanen **1** mit primären Aminen **2**.



3	R ¹	R ²	3	R ¹	R ²
a	Me	Bu	h	Et	<i>t</i> -C ₈ H ₁₇
b	Et	Bu	i	<i>i</i> -Pr	Bu
c	Et	<i>i</i> -Pr	j	C ₆ H ₁₃	Bu
d	Et	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	k	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	Bu
e	Et	Ph	l	Ph	Bu
f	Et	Me	m	<i>t</i> -Bu	Bu
g	Et	<i>t</i> -Bu			

Scheme 1

Die in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß die Reaktion recht breit anwendbar ist. Aliphatische Acylstannane und primäre *n*-Alkylamine reagieren schon unter sehr milden Bedingungen mit Molekularsieb als wasserentziehendem Mittel bei 0 °C (**3a,b**). Bei verzweigten aliphatischen Aminen sind etwas längere Reaktionszeiten oder Erhitzen erforderlich (**3c,d**). Die unreaktiven aromatischen Amine benötigen schärfere Bedingungen, nämlich saure Katalyse und Entfernung des Reaktionswassers durch azeotrope Destillation (**3e**). Die Verwendung von Molekularsieb führt hier zu keiner vollständigen Umsetzung.

Die Kondensation eines Amins mit tertiärer Alkylgruppe gelingt allerdings auch unter diesen Bedingungen nicht (**3g,h**). Mit Methylamin als einfachstem Amin erhält man einen unerwarteten Verlauf der Reaktion (**3f**). Die gaschromatographische Analyse zeigt nach 2 h noch etwa 35 % des Eduktes Propanoyltributylstannans neben nur 23 % **3f** an. Daneben lassen sich 42 % Tributylzinnhydrid nachweisen. Nach 5 h ist zwar nur noch 10 % Propanoyltributylstannan vorhanden, der Anteil an **3f** hat mit nun 29 % aber nur unwesentlich zugenommen. Dafür ist der Anteil von Tributylzinnhydrid auf 60 % angestiegen. Verwendet man statt der doppelten Menge an Amin einem 10fachen Überschuß, so findet man nur noch Tributylzinnhydrid. Aus diesen Befunden kann vermutet werden, daß Methylamin selbst mit **3f** unter Abspaltung von Tributylzinnhydrid weiter reagiert. Bei einer Verzweigung am α-C-Atom des Acylstannans benötigt man ebenfalls längere Reaktionszeiten (**3j,k**), wie auch im Falle eines aromatischen Restes (**3l**). Tertiäre Acylstannane lassen sich dagegen nur noch schlecht kondensieren. So erhält man **3m** nach 14 Tagen nur in einer Ausbeute von 10 %.

Alle dargestellten Imidoystannane sind nach dem NMR-Spektrum konfiguratativ einheitlich. Die Konfigurationsbestimmung mittels der NOE-Differenzspektrosko-

Tabelle. Hergestellte Imidoystannanes 3

Pro- dukt ^a	Reaktionsbedingungen			Aus- beute (%)	bp (°C)/ 0.01 Torr ^b	¹ H NMR (400 MHz, C ₆ D ₆ /TMS) δ, J (Hz)	¹³ C NMR (100 MHz, C ₆ D ₆ /TMS) δ
	Me- thode	Zeit	Temp. (°C)				
3a	A	2 h	0	58	90	0.92 [t, CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn, J = 7.3], 0.95 (t, CH ₃ CH ₂ , J = 7.4), 1.01 (m _c , CH ₂ Sn), 1.3–1.8 (m), 2.23 (t, 3H, CH ₃ CSn, J = 1.0), 3.47 (t, 2H, CH ₂ N, J = 7.1)	11.4 (CH ₂ Sn), 13.8 [CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn], 14.3 [(CH ₃ (CH ₂) ₃ N], 21.2 [CH ₂ (CH ₂) ₂ N], 27.8 [CH ₂ (CH ₂) ₂ Sn], 29.7 (CH ₂ CH ₂ Sn), 32.5 (CH ₃ CSn), 34.1 (CH ₂ CH ₂ N), 63.8 (NCH ₂), 181.4 (CN)
3b	A	2 h	0	86	90	0.91 [t, CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn, J = 7.3], 0.94 (t, CH ₃ CH ₂ , J = 7.4), 1.0 (m _c , CH ₂ Sn), 1.13 (t, 3H, CH ₃ CH ₂ CN, J = 7.4), 1.3–1.75 (m), 2.44 (q, 2H, CH ₂ CN, J = 7.3), 3.42 (t, 2H, NCH ₂ , J = 7.0)	11.3 (CH ₃ CH ₂ CN), 11.5 (CH ₂ Sn), 13.8 [CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn], 14.3 [CH ₃ (CH ₂) ₃ N], 21.1 [CH ₂ (CH ₂) ₂ N], 27.8 [CH ₂ (CH ₂) ₂ Sn], 29.7 (CH ₂ CH ₂ Sn), 34.2 (CH ₂ CH ₂ N), 38.6 (CH ₂ CN), 63.6 (CH ₂ N), 185.5 (CN)
3c	A	14 h	r. t.	68	90	0.92 [t, CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn, J = 7.3], 1.0 (m _c , CH ₂ Sn), 1.14 (t, 3H, CH ₃ CH ₂ CN, J = 7.4), 1.26 (d, 6H, CH ₃ CH, J = 6.1), 1.3–1.4 (m, CH ₂), 1.5–1.65 (m, CH ₂), 2.43 (q, 2H, CH ₃ CH ₂ CN, J = 7.4), 3.09 (sept, 1H, CHN, J = 6.1)	11.3 (CH ₃ CH ₂ CN), 11.6 (CH ₂ Sn), 13.8 [CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn], 24.6 (CH ₃ CH), 27.8 [CH ₂ (CH ₂) ₂ Sn], 29.7 (CH ₂ CH ₂ Sn), 38.3 (CH ₃ CH ₂ CN), 64.6 (CH), 182.1 (CN)
3d	A B	24 h 3 h	r. t. reflux	55 63	100	0.85–1.15 (m), 1.2–1.85 (m), 2.42 (q, 2H, CH ₂ CN, J = 7.3), 2.80 (m _c , 1H, CH)	11.3 (CH ₃ CH ₂ CN), 11.6 (CH ₂ Sn), 13.8 (CH ₃), 25.0, 26.2 (CH ₂), 27.8 [CH ₂ (CH ₂) ₂ Sn], 29.8 (CH ₂ CH ₂ Sn), 35.0 (CH ₂ CH), 38.4 (CH ₂ CN), 73.3 (CH), 182.8 (CN)
3e	B	16 h	reflux	70	110	0.72 (m _c , CH ₂ Sn), 0.88 [t, 9H, CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn, J = 7.2], 1.2–1.5 (m), 2.60 (q, 2H, CH ₂ CN, J = 7.3), 6.80 (m _c , 2H, H _o), 6.92 (m _c , 1H, H _p), 7.12 (m _c , 2H, H _m)	10.6 (CH ₃ CH ₂ CN), 11.7 (CH ₂ Sn), 13.8 [CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn], 27.7 [CH ₂ (CH ₂) ₂ Sn], 29.5 (CH ₂ CH ₂ Sn), 39.4 (CH ₂ CN), 119.6 (C _o), 123.9 (C _p), 129.1 (C _m), 156.3 (C _i), 193.2 (CN)
3f ^c	A ^d	5 h	0	6	90	0.91 [t, CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn, J = 7.3], 0.89–1.80 (m), 1.17 (t, CH ₃ CH ₂ CN, J = 7.3), 2.49 (q, CH ₂ CN, J = 7.4), 3.38 (s, CH ₃ N)	11.1 (CH ₃ CH ₂ CN), 11.4 (SnCH ₂), 13.8 [CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn], 27.7 [CH ₂ (CH ₂) ₂ Sn], 29.7 (CH ₂ CH ₂ Sn), 38.8 (CH ₂ CN), 49.4 (CH ₃ N), 188.4 (CN)
3g	A	60 h	r. t.	–	–	–	–
3h	B	3 d	reflux	–	–	–	–
3i	A	12 h	r. t.	50	100	0.93 [t, CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn, J = 7.2], 0.95 (t, CH ₃ CH ₂ , J = 7.4), 1.04 (m _c , CH ₂ Sn), 1.17 (d, CH ₃ CH, J = 6.7), 1.3–1.75 (m), 2.65 (sept, 1H, CH, J = 6.8), 3.46 (t, 2H, CH ₂ N, J = 7.0)	12.0 (CH ₂ Sn), 13.8 [CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn], 14.4 [CH ₃ (CH ₂) ₃ N], 20.1 (CH ₃ CH), 21.2 [CH ₂ (CH ₂) ₂ N], 27.8 [CH ₂ (CH ₂) ₂ Sn], 29.8 (CH ₂ CH ₂ Sn), 34.2 (CH ₂ CH ₂ N), 41.8 (CH), 63.3 (CH ₂ N), 189.4 (CN)
3j	A	2 h	r. t.	52	110	0.8–1.9 (m), 0.94 [t, CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn, J = 7.4], 1.07 (m _c , CH ₂ Sn), 2.54 (t, 2H, CH ₂ CN, J = 7.5), 3.50 (t, 2H, CH ₂ N, J = 6.8)	11.6 (CH ₂ Sn), 13.9 [CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn], 14.3, 14.4 (CH ₃), 21.2 [CH ₂ (CH ₂) ₂ N], 23.0, 27.0 (CH ₂), 27.8 [CH ₂ (CH ₂) ₂ Sn], 29.7 (CH ₂ CH ₂ Sn), 29.5, 32.2 (CH ₂), 34.3 (CH ₂ CH ₂ N), 45.6 (CH ₂ CN), 63.8 (CH ₂ N), 185.3 (CN)
3k	A	24 h	r. t.	56	110	0.89–2.03 (m), 2.3–2.4 (m, 1H, CH), 3.4–3.5 (m, 2H, CH ₂ N)	11.9 (CH ₂ Sn), 13.8 [CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn], 14.4 [CH ₃ (CH ₂) ₃ N], 21.1 [CH ₂ (CH ₂) ₂ N], 26.85, 26.9 (CH ₂), 27.8 [CH ₂ (CH ₂) ₂ Sn], 29.7 (CH ₂ CH ₂ Sn), 30.8 (CH ₂), 34.3 (CH ₂ CH ₂ N), 52.2 (CH), 63.6 (CH ₂ N), 188.6 (CN)
3l	A	12 h	r. t.	72	120	0.87 [t, CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn, J = 7.3], 0.97 [t, CH ₃ (CH ₂) ₃ N, J = 7.3], 1.08 (m _c , CH ₂ Sn), 1.25–1.9 (m), 3.71 (t, 2H, CH ₂ N, J = 6.9), 7.11 (m _c , H _p), 7.21 (m _c , H _m), 7.57 (m _c , H _o)	12.8 (CH ₂ Sn), 13.8 [CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn], 14.3 [CH ₃ (CH ₂) ₃ N], 21.1 [CH ₂ (CH ₂) ₂ N], 27.7 [CH ₂ (CH ₂) ₂ Sn], 29.6 (CH ₂ CH ₂ Sn), 34.2 (CH ₂ CH ₂ N), 63.5 (CH ₂ N), 127.4, 128.3 (C _o , C _m), 130.7 (C _p), 146.2 (C _i), 184.8 (CN)
3m ^c	B ^c	14 d	reflux	10	100	0.93 [t, CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn, J = 7.3], 1.10 (m _c , CH ₂ Sn), 1.17 [s, 9H, (CH ₃) ₃ C], 1.3–1.8 (m), 3.53 (t, 2H, NCH ₂ , J = 7.0)	13.8 (CH ₂ Sn), 13.8 [CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn], 14.4 [CH ₃ (CH ₂) ₃ N], 21.2 [CH ₂ (CH ₂) ₂ N], 27.8 [CH ₂ (CH ₂) ₂ Sn], 28.1 [(CH ₃) ₃ C], 29.7 (CH ₂ CH ₂ Sn), 34.3 (CH ₂ CH ₂ N), 43.4 [(CH ₃) ₃ C], 61.1 (CH ₂ N), 191.2 (CN)

^a Zufriedenstellende Mikroanalysen: C ± 0.48, H ± 0.40, N ± 0.36.^b Temperaturen des Kugelrohrforns, nach Angaben des Herstellers etwa 20 °C über der Siedetemperatur.^c Nicht analysenrein erhalten.^d Reaktion wurde in THF durchgeführt.^e Reaktion wird im Lösungsmittel Pentan mit Katalysator CF₃CO₂H durchgeführt.

pie an **3a, b** ergab keinen NOE-Effekt zwischen den Signalen der NCH_2 - und CCH_3 - bzw. CCH_2 -Gruppen im ^1H NMR-Spektrum. Dies spricht für eine *Z*-Konfiguration von **3**.

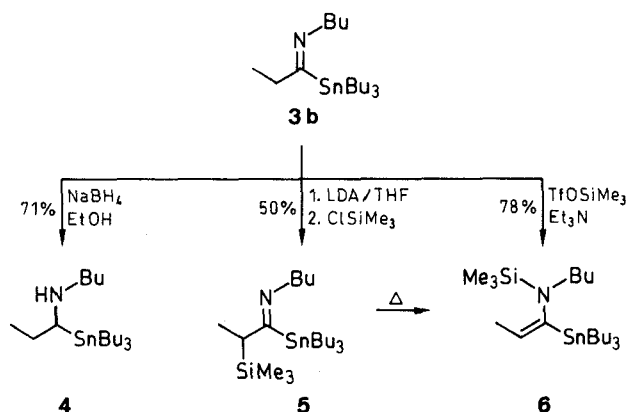
Auch eine weitere Methode zur Konfigurationsbestimmung von Iminen aromatischer Carbonylverbindungen spricht für diese Anordnung. Bei Arylketiminen wird eine Tieffeld-Verschiebung der ortho-Protonen gegenüber den meta- und para-Protonen dann gefunden, wenn der Rest am Stickstoff anti-ständig zum Arylkern angeordnet ist, in der anderen Konfiguration dagegen eine Hochfeldverschiebung¹⁶.

Im ^1H NMR-Spektrum von **3l** findet man ein Tieffeldsignal bei 7.57 ppm, das den ortho-Protonen des Phenylkerns zuzuordnen ist, während die Signale der meta- und para-Protonen zwischen 7.06 und 7.26 ppm liegen, charakteristisch für eine anti-Stellung, wie sie in der *Z*-Konfiguration vorliegt.

Bestätigt wird dies weiter durch die Beobachtung, daß im ^1H NMR-Spektrum aller Imidoilstannane **3** die Signale der direkt am Zinnatom sitzenden CH_2 -Gruppen bei 1–1.1 ppm auftreten, nur in der *N*-Phenylverbindung **3e** sind sie nach 0.7 ppm hochfeldverschoben. Dies deutet auf einen paramagnetischen Effekt der Phenylgruppe hin, der nur in der *Z*-Konfiguration möglich ist.

Über die „Chemie“ der Imidoilstannane **3** ist so gut wie nichts bekannt. Einzig über die Verwendung als Acylanion-Äquivalente nach Transmetallierung und anschließender Alkylierung ist berichtet worden¹⁷.

Erste orientierende Versuche zur Reaktivität (Schema 2) ergaben, daß die Reduktion von **3** mit Natriumborhydrid zu den bisher unbekannten α -Aminostannanen **4** mit sekundärer Aminogruppe möglich ist¹⁸.

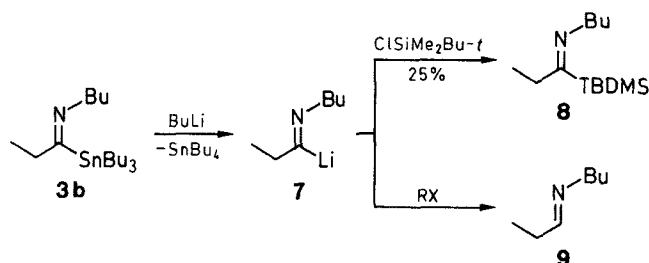


Scheme 2

Darüber hinaus läßt sich auch die Deprotonierung von **3** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) unter Standardbedingungen durchführen und liefert nach Silylierung die bisher unbekannten 1-Stannyl-2-silylimine **5**, die sich thermisch in die ebenfalls neuen 1-Stannyl-*N*-silylenamine **6** überführen lassen. Letztere lassen sich mit Trimethylsilyltriflat auch direkt¹⁹ aus **3** erhalten.

Schließlich haben wir untersucht, ob C-Lithioimine **7** durch Zinn-Lithium-Austausch aus **3** zugänglich sind

(Schema 3). Die Umsetzung scheint prinzipiell möglich zu sein, wie die Bildung von Tetrabutylstannan zeigt. Allerdings ist die Ausbeute an durch anschließende Silylierung erhaltenem Imidoilstannan **8** enttäuschend niedrig. Mit Alkylierungsmitteln wie Heptylchlorid oder Benzylbromid erhielten wir überhaupt keine Umsetzung. Einziges Reaktionsprodukt war das destanniierte Imin **9**.



Scheme 3

Die nach der beschriebenen Methode bequem zugänglichen Imidoilstannane **3** gewinnen damit als Vorläufer von neuen, synthetisch nicht uninteressanten Verbindungsklassen zusätzliches Interesse.

Die primären Amine **2** wurden mit CaH_2 getrocknet, destilliert und unter Ar aufbewahrt, die Lösungsmittel mit Na getrocknet und destilliert und über Natriumdraht aufbewahrt. Das von der Firma Janssen gelieferte Molekularsieb $3\text{\AA}$ wurde vor jedem Versuch aktiviert.

Bei der Darstellung der Acylstannane **1** nach Lit.³ und deren Umsetzung zu den Imidoilstannanen **3** muß auf Abwesenheit von Sauerstoff geachtet werden. Die Imidoilstannane **3** wurden unter Ar aufbewahrt. Die gaschromatographischen Analysen wurden mit einem Carlo-Erba HRGC Mega 5300 (Kapillarsäule $L = 10$, $\text{Id} = 0.25$ mm, stat. Phase OV-101) durchgeführt.

Imidoilstannane **3** aus Acylstannanen **1** und primären Aminen **2**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Methode A: Zu einer gerührten Lösung von primärem Amin **2** (20 mmol) in Pentan (10 mL) über aktiviertem Molekularsieb unter Ar ließ man das Acylstannan **1** (10 mmol) in Pentan (5 mL) tropfen. Nach der in der Tabelle angegebenen Zeit filtrierte man vom Molekularsieb ab, wusch dieses mit Pentan (3×10 mL), konzentrierte die vereinigten organischen Phasen und destillierte im Vakuum (Kugelrohr).

Methode B: Das Acylstannan **1** (10 mmol) wurde zusammen mit dem primären Amin **2** (20 mmol) und einer Spatelspitze TsOH in Benzol (60 mL) unter Ar am Wasserabscheider gekocht. Nach der in der Tabelle angegebenen Zeit wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert (Kugelrohr).

N-1-(1-Tributylstannylpropyl)butylamin (**4**):

In einem 50 mL Zweihalskolben mit Innenthermometer und Dreiwegehahn wurde *N*-1-(1-Tributylstannylpropyliden)butylamin (**3b**; 0.804 g, 2 mmol) in EtOH (5 mL) unter Ar auf 0°C abekühlt, tropfenweise mit NaBH_4 (0.076 g, 2 mmol) in EtOH (10 mL) versetzt und 1.5 h bei 0°C gerührt. Dann wurde mit gestättigter NaCl -Lösung (10 mL) und Et_2O (10 mL) versetzt und die wäßrige Phase ausgeethert (3×40 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (MgSO_4), im Wasserstrahlvakuum konzentriert und der Rückstand im Vakuum destilliert (Kugelrohr). Man erhielt 0.574 g (71%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit; bp $100^\circ\text{C}/0.01$ Torr.

^1H NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$): $\delta = 0.89$ [t, CH_3 (CH_2) $_3\text{N}$, $J = 7.1$ Hz], 0.96 [t, CH_3 (CH_2) $_3\text{Sn}$, $J = 7.3$ Hz], 0.95–1.1 (m, H), 1.3–1.5 (m, H), 1.5–2.0 (m, H), 2.6 (m, 2H, CH_2N), 2.88 (m, 1H, CHSn).

^{13}C NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$): $\delta = 9.6$ (CH_2Sn), 13.1 (CH_3), 13.9 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Sn}$], 14.3 (CH_3), 21.0 [$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}$], 27.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 28.0 [$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{Sn}$], 29.9 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$), 33.2 (CH_2CH), 50.0 (CH_2N), 54.1 (CHSn).

***N*-1-(1-Tributylstannyl-2-trimethylsilylpropyliden)butylamin (5):**

Zu einer gerührten Lösung von (*i*-Pr) $_2\text{NH}$ (0.253 g, 2.5 mmol) in THF (10 mL) wurde bei 0°C unter Ar eine 1.52 M Lösung von BuLi in Hexan (1.45 mL, 2.2 mmol) getropft und 15 min bei 0°C gerührt. Danach kühlte man auf -78°C ab, tropfte *N*-1-(1-Tributylstannylpropyliden)butylamin (**3b**; 0.804 g, 2 mmol) in THF (10 mL) zu, rührte 1 h bei -78°C und wärmte auf 0°C auf. Die tiefgelbe Lösung wurde noch 1 h bei 0°C gerührt und dann wieder auf -78°C abgekühlt. Danach wurde Me_3SiCl (0.271 g, 2.5 mmol) in THF (5 mL) zugegeben und 1 h bei -78°C gerührt. Anschließend ließ man aufwärmen, rührte über Nacht bei r. t., entfernte das Lösungsmittel im Vakuum, löste den Rückstand in Pentan (10 mL), filtrierte über Celite und konzentrierte. Man erhielt als Rohprodukt spektroskopisch einheitliches **5**, das beim Destillieren 0.470 g (50%) eines Gemisches aus *N*-1-(1-Tributylstannyl-2-trimethylsilylpropyliden)butylamin (**5**) und *N*-Butyl-*N*-(1-propenyl-1-tributylstannyl)-*N*-trimethylsilylamin (**6**) lieferte.

^{13}C NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$): $\delta = -1.6$ [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 12.0 (CH_2Sn), 13.85 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Sn}$], 13.95 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{N}$], 14.3 (CH_3CHSi), 21.2 [$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}$], 27.8 [$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{Sn}$], 29.8 [$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$], 34.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 38.1 (CHSi), 64.0 (CH_2N), 189.6 (CN).

***N*-Butyl-*N*-(1-propenyl-1-tributylstannyl)-*N*-trimethylsilylamin (6):**

In einem 50 mL Zweihalskolben mit Innenthermometer und Dreiweghahn wurde unter Ar zu einer gerührten Lösung von *N*-1-(1-Tributylstannylpropyliden)butylamin (**3b**; 0.804 g, 2 mmol) und Et_3N (0.405 g, 4 mmol) in Pentan (4 mL) bei 0°C Me_3SiOTf (0.489 g, 2.2 mmol) durch den Dreiweghahn mittels einer medizinischen Spritze zugegeben. Die Lösung trübte sich und es bildeten sich zwei Phasen. Man ließ auf r. t. kommen und rührte 24 h. Man trennte die obere Phase ab, konzentrierte im Wasserstrahlvakuum und destillierte den Rückstand im Ölpumpenvakuum (Kugelrohrföfen). Man erhielt 0.741 g (78%) einer klaren farblosen Flüssigkeit; bp $85^\circ\text{C}/0.01$ Torr als Gemisch der *E/Z*-Isomeren im Verhältnis 58:42.

^1H NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$): $\delta = 0.18, 0.19$ [s, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 0.94 [t, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{N}$, $J = 7.3$ Hz], 0.97, 0.98 [t, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Sn}$, $J = 7.3$ Hz], 1.05 (m, CH_2Sn), 1.3–1.5 (m, H), 1.5–1.7 (m, H), 1.69, 1.77 (d, CH_3CH , $J = 6.8, 6.4$ Hz), 2.85 (t, 2 H, CH_2N , $J = 7.2$ Hz), 5.33, 5.91 (q, $\text{CH}=\text{C}$, $J = 6.4, 6.8$ Hz).

^{13}C NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$): $\delta = 0.5, 1.5$ [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 10.9, 11.4 (CH_2Sn), 13.9 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Sn}$], 14.4 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{N}$), 15.2, 16.7 (CH_3CH), 20.5, 20.6 [$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}$], 27.9, 28.0 [$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{Sn}$], 29.7, 29.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Sn}$), 33.9, 34.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 49.5, 49.9 (CH_2N), 129.6, 130.9 ($\text{CH}=\text{C}$), 153.8, 154.5 ($\text{CH}=\text{C}$).

Transmetallierung von *N*-1-(1-Tributylstannylpropyliden)butylamin (3b**):**

In einem 50 mL Zweihalskolben mit Innenthermometer und Dreiweghahn wurde unter Ar zu einer gerührten Lösung von *N*-1-(1-Tributylstannylpropyliden)butylamin (**3b**; 0.804 g, 2 mmol) in THF (10 mL) bei -78°C eine 1.52 M Lösung von BuLi in Hexan (1.35 mL, 2 mmol) durch den Dreiweghahn mittels einer medizinischen Spritze so getropft, daß die Temperatur -70°C nicht überstieg. Man ließ 2 h bei -78°C rühren und tropfte zur klaren gelben Lösung bei -78°C das in THF (10 mL) gelöste $\text{ClSiMe}_2\text{Bu-}t$ (0.452 g, 3 mmol) auf die gleiche Weise zu. Danach wurde eine Stunde bei -78°C gerührt, anschließend auf r. t. aufgewärmt, über Nacht gerührt, mit gesättigter Natriumcarbonatlösung (10 mL)

versetzt, die organische Phase abgetrennt, ausgeethert (3×30 mL), die vereinigten organischen Phasen getrocknet (Na_2SO_4) das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert (Kugelrohrföfen). Man erhielt 0.114 g (25%) **8** als klare, farblose, nicht analysenreine Flüssigkeit; bp $100^\circ\text{C}/10$ Torr.

^1H NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$): $\delta = 0.18$ [s, 6 H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 0.81 (t, 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$, $J = 7.7$ Hz), 0.94 [t, 3 H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{N}$, $J = 7.2$ Hz], 1.02 (s, 9 H, $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$), 1.4–1.5 [m, 2 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}$], 1.6–1.8 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.15 (q, 2 H, CH_2CN , $J = 7.7$ Hz), 3.37 (t, 2 H, CH_2N , $J = 6.8$ Hz).

^{13}C NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$): $\delta = -5.6$ [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 10.8 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{N}$], 14.3 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$), 17.4 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 21.2 [$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}$], 25.7 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 27.1 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 33.9 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$), 51.3 (CH_2N), 187.3 (CN).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 260) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Frau Alexandra Mandt danken wir für Ihre geschickte Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

- (1) Baumann, V. Ph. D. Dissertation, Universität Gießen, in Vorbereitung.
- (2) Peddle, G. J. D. *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 486.
- (3) Quintard, J. P.; Elisondo, B.; Mouko-Mpegna, D. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 251, 175.
- (4) Mitchell, T. N.; Kwetkat, K. *Synthesis* **1990**, 1001.
- (5) Verlhac, J.-B.; Chanson, E.; Jousseume, B.; Quintard, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 6075.
- (6) Kruithof, K. J. H.; Schmitz, R. F.; Klump, G. W. *Tetrahedron* **1983**, 39, 3073.
- (7) Mitchell, T. N.; Kwetkat, K. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 439, 127.
- (8) Chan, P. C.-M.; Chong, J. M. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5584.
Chan, P. C.-M.; Chong, J. M. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 1985.
- (9) Marshall, J. A.; Gung, W. Y. *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1657.
Marshall, J. A.; Gung, W. Y. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 7349.
Marshall, J. A.; Welmaker, G. S.; Gung, B. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 647.
- (10) Still, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1481.
Still, W. C.; Sreekumar, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1201.
- (11) Ahlbrecht, H.; Harbach, J.; Hauck, T.; Kalinowski, H.-O. *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1753.
- (12) Deren Zn/Li-Austausch zu 1-Lithioaminen ist schon länger bekannt:
Peterson, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4027.
Peterson, D. J.; Ward, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 66, 209.
- (13) Jappy, J.; Preston, P. N. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, 7, 181.
- (14) Niznik, G. E.; Morrison, III, W. H.; Walborsky, H. M. *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 600.
- (15) Jousseume, B.; Pereyre, M.; Petit, N.; Verlhac, J.-B.; Ricci, A. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 443, C1.
- (16) Ahlbrecht, H. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 44, 4491.
- (17) Degl'Innocenti, A.; Pike, S.; Walton, R. M.; Seconi, G.; Ricci, A.; Fiorenza, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1201.
- (18) Zur Darstellung tertiärer α -Aminostannane siehe:
Elisondo, B.; Verlhac, J.-B.; Quintard, J.-P.; Pereyre, M. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 339, 267.
- (19) Ahlbrecht, H.; Düber, E. O. *Synthesis* **1982**, 273.