

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON *N*-(DIPHENYLMETHYLEN)-TRIORGANOELEMENT-METHYLAMINEN (ELEMENT = C, Si, Ge, Sn)

E. POPOWSKI *, A. HAHN und H. KELLING

Sektion Chemie der Universität Rostock, 25 Rostock (D.D.R.)

(Eingegangen den 17. November 1975)

Summary

N-(Diphenylmethylen)triorganoelement-methylamines, $(C_6H_5)_2C=NCH_2-MR_3$ ($M = C, Si, Ge, Sn$), have been prepared by treatment of triorganoelement halides with 1,1-diphenyl-2-azaallyllithium. The IR, UV and NMR data of these compounds are discussed and compared with the spectroscopic data of the corresponding allyl compounds. As in allyl compounds these data can only be explained by assuming conjugative interaction between M and the $N=C$ group.

Zusammenfassung

N-(Diphenylmethylen)-triorganoelement-methylamine, $(C_6H_5)_2C=NCH_2-MR_3$ ($M = C, Si, Ge, Sn$), wurden durch Umsetzung der Triorganoelementhalogenide mit 1,1-Diphenyl-2-aza-allyl-lithium dargestellt. Die Veränderung IR-, UV- und NMR-spektroskopischer Daten dieser Verbindungen in Abhängigkeit von M wird diskutiert und verglichen mit spektroskopischen Daten entsprechender Allylverbindungen. Wie bei den Allylverbindungen sind diese Daten nur durch die Annahme konjugativer Wechselwirkungen zwischen M und der $N=C$ -Gruppe zu erklären.

Einführung

Die Darstellung und die IR- und UV-spektroskopischen Eigenschaften von *N*-(Diphenylmethylen)-triorganoelement-aminen des Typs $(C_6H_5)_2C=N-MR_3$ ($M = C, Si, Ge, Sn, Pb$; $R = Me, Ph$) wurden bereits von Chan und Rochow [1] beschrieben. Die langwellige Verschiebung der Bande des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs im Vergleich zu den entsprechenden organischen Verbindungen wird auf die Wirkung der Metalle Si, Ge, Sn, Pb zurückgeführt. Die Lage der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande innerhalb dieser Reihe wurde mittels der unterschiedlichen induktiven Wirkung der Elemente und ihrer Fähigkeit zur $\pi \rightarrow d$ -Wechselwirkung erklärt. Auf ähnliche

Weise diskutieren Lappert und Palmer [2] die Lage der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande von *N*-[Bis(trifluormethyl)-methylen]-trimethyl-Si, Ge, Sn-aminen.

Die starke Verschiebung der C=N-Valenzschwingungsbande in *N*-[Di-(*t*-butyl)-methylen]-silylaminen $(t\text{-Bu})_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 1-3$) zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu *N*-(Diphenylmethylen)-silyl-aminen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}-\text{SiMe}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 1-3$) und den nichtsilylierten Ausgangsverbindungen $(t\text{-Bu})_2\text{C}=\text{NH}$ und $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ werteten Wade und Mitarbeiter [3] als Hinweis auf die Ausbildung einer linearen C=N=Si Gruppierung.

Untersuchungen an *N*-(Diphenylmethylen)-triorganoelement-methylaminen von Elementen der IV. Hauptgruppe ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2\text{MR}_3$) sollten den Einfluss einer zwischen Stickstoff und Metall befindlichen CH_2 -Gruppe zeigen. Substanzen dieses Typs können als allylanaloge Verbindungen betrachtet werden. Allylderivate von Elementen der IV. Hauptgruppe sind bereits intensiv [4-13] untersucht worden. Zur Interpretation der Messdaten werden ausser dem induktiven Einfluss von M insbesondere eine $\sigma(\text{M}-\text{C})-\pi$ -Hyperkonjugation [4-10,12] sowie auch $\pi-d$ -Wechselwirkungen [13,14] zwischen M und der C=C Gruppe diskutiert.

Es ergibt sich die Frage, in welcher Form auch die *N*-(Diphenylmethylen)-triorganoelement-methylamine dieses Verhalten zeigen.

Ergebnisse und Diskussion

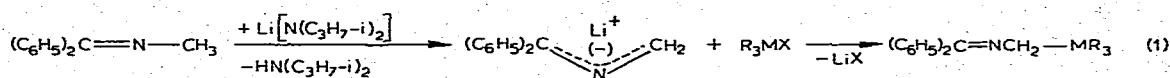
Darstellung

Hullot und Cuvigny [15] synthetisierten *N*-(Diphenylmethylen)-trimethylsilyl- und *N*-(Diphenylmethylen)-triphenylsilyl-methylamin durch Metallierung des *N*-(Diphenylmethylen)-methylamins mit LiBu bei -78°C in THF und nachfolgende Umsetzung mit Trimethyl-chlorsilan bzw. Triphenyl-chlorsilan. Bei der Umsetzung des metallierten *N*-(Diphenylmethylen)-methylamins mit einer Reihe von Alkylhalogeniden und Carbonylderivaten beobachteten sie, dass ungefähr 10% Nebenprodukt erhalten wird, dessen Entstehen auf die Addition des Li-Butyls an die C=N-Gruppe zurückgeführt werden kann.

Bei der Darstellung der beiden oben genannten Verbindungen durch Metallierung des *N*-(Diphenylmethylen)-methylamins in Tetrahydrofuran (THF)/*n*-Heptan (4-6 : 1) bei -78°C und anschliessender Umsetzung mit dem entsprechenden Chlorsilan konnten die Beobachtungen von Hullot und Cuvigny [15] bestätigt werden. Die Reingewinnung der *N*-(Diphenylmethylen)-triorganosilyl-methylamine bereitete besonders beim *N*-(Diphenylmethylen)-triphenylsilyl-methylamin Schwierigkeiten. Infolge der Instabilität der Si-N-Bindung bildete sich beim Umkristallisieren aus dem *N*-silylierten Produkt Hexaphenyl-disiloxan, das sich nur schwer von *N*-(Diphenylmethylen)-triphenylsilyl-methylamin abtrennen liess.

Aus diesem Grunde erfolgte die Darstellung der *N*-(Diphenylmethylen)-triorganoelement-methylamine durch Metallierung des *N*-(Diphenylmethylen)-methylamins mit Li-diisopropylamid bei -78°C in THF/*n*-Heptan und nachfolgende Umsetzung des 1,1-Diphenyl-2-aza-allyl-lithiums mit den Triorganoelementhalogeniden gemäss Gl. 1.

Die gute Eignung des Li-diisopropylamids zur Metallierung von *N*-(Diphenylmethylen)-methylamin beschrieben bereits Kauffmann und Mitarbeiter [16].



(M = C, Si, Ge, Sn; R = CH₃, C₆H₅)

Die synthetisierten Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Sie wurden durch IR-, NMR-, Massenspektren und Elementaranalyse charakterisiert.

Die *N*-(Diphenylmethylen)-triorganoelement-methylamine sind bei Feuchtigkeitsausschluss unzersetzt haltbar. Kurzzeitige Behandlung ihrer Lösungen in organischen Lösungsmitteln mit Wasser bei 0°C liess weder eine Spaltung der C=N noch der M—C Bindung erkennen.

Störungen des Reaktionsablaufes durch das bei der Metallierung freigesetzte Di-iso-propylamin sind nicht beobachtet worden.

UV-Spektren *

Chan und Rochow [1] fanden bei den *N*-(Diphenylmethylen)-triorganoelement-aminen von Elementen der IV. Hauptgruppe in Äther zwischen 350–380 nm und um 250 nm eine UV-Absorption, die sie dem $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des konjugierten Systems (C₆H₅)₂C=N zuordneten.

Bei den *N*-(Diphenylmethylen)-triorganoelement-methylaminen (C₆H₅)₂C=NCH₂—MR₃ konnte im Bereich zwischen 210–500 nm nur eine sehr intensive Bande um 250 nm (Tabelle 2) gefunden werden, die auf den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des konjugierten Systems (C₆H₅)₂C=N zurückzuführen ist.

TABELLE 1

ANALYTISCHE DATEN DER *N*-(DIPHENYLMETHYLEN)-TRIORGANOELEMENT-METHYLAMINE
(C₆H₅)₂C=NCH₂—MR₃

MR ₃	Schmp. (°C)	Sdp. (°C/mmHg)	Analysen gef. (ber.) (%)		
			C	H	N
C(CH ₃) ₃	—	143–145/2	86.55 (86.01)	8.44 (8.42)	— (5.57)
Si(CH ₃) ₃	—	95–100/0.05	76.04 (76.35)	7.93 (7.91)	5.11 (5.24)
CH ₂ Si(CH ₃) ₃	—	112–115/0.02	76.82 (76.80)	8.41 (8.24)	4.72 (4.98)
Sn(CH ₃) ₃	—	124–127/0.02	57.30 (57.03)	6.27 (5.91)	— (3.91)
C(C ₆ H ₅) ₃	167	—	90.61 (90.57)	6.25 (6.22)	3.00 (3.20)
Si(C ₆ H ₅) ₃	155	—	84.70 (84.72)	6.21 (6.00)	3.47 (3.09)
Ge(C ₆ H ₅) ₃	143	—	76.94 (77.15)	5.41 (5.46)	2.95 (2.81)
Sn(C ₆ H ₅) ₃	108.5	—	70.43 (70.61)	5.00 (5.00)	2.62 (2.57)

* Herrn Dr. Böhmer von der Sektion Chemie der Universität Greifswald möchten wir für die Aufnahme der UV-Spektren danken.

TABELLE 2

LAG E DER C=N-VALENZSCHWINGUNG UND DER $\pi \rightarrow \pi^*$ -BANDE IN N-(DIPHENYLMETHYLEN)-TRIORGANOELEMENT-METHYLAMINEN $(C_6H_5)_2C=NCH_2-MR_3$

MR_3	$\bar{\nu}(C=N)$ (cm^{-1})	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}
H	1629	246	1.40×10^4
C(CH ₃) ₃	1627	247.5	1.60×10^4
Si(CH ₃) ₃	1614	253	1.69×10^4
CH ₂ Si(CH ₃) ₃	1622	247.5	1.63×10^4
Sn(CH ₃) ₃	1612	267	1.65×10^4
C(C ₆ H ₅) ₃	1629	251	1.66×10^4
Si(C ₆ H ₅) ₃	1618	258	1.87×10^4
		255.5 ^a	1.86×10^4
Ge(C ₆ H ₅) ₃	1615	259	1.82×10^4
		264 ^a	1.76×10^4
Sn(C ₆ H ₅) ₃	1612	266	1.51×10^4
		260	1.49×10^4

^a Schulter.

Die ebenfalls in diesem Bereich befindlichen Absorptionen der Phenylgruppen am Metall haben eine wesentlich geringere Intensität [17,18].

Die $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption ist wahrscheinlich ähnlich wie bei den rein organischen Verbindungen dieses Typs durch den sehr intensiven $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang verdeckt. Beim N-(Diphenylmethylen)-methylamin konnte im oben angegebenen Bereich kein $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang gefunden werden. Auch andere Autoren [19] geben für diese Verbindung keine $n \rightarrow \pi^*$ -Bande an.

Die von Chan und Rochow [1] diskutierten Faktoren, die bei den N-(Diphenylmethylen)-triorganoelement-aminen die starke bathochrome Verschiebung der $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption im Vergleich zu den rein organischen Verbindungen $(C_6H_5)_2C=NCH_3$ und $(C_6H_5)_2C=NH$ bewirken, müssen durch Einführung der Methylengruppe in ihrer Wirksamkeit stark eingeschränkt sein.

Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der N-(Diphenylmethylen)-triorganoelement-methylamine sind im Vergleich zu den N-(Diphenylmethylen)-triorganoelement-aminen [1] bis auf die Triphenylsilylverbindung bathochrom verschoben.

In der Reihe $(C_6H_5)_2C=N(CH_2)_nSiMe_3$ ($n = 0-2$) hat die Verbindung mit $n = 1$ die langwelligste Absorption für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang wie bei Verbindungen des Typs $CH_2=CH(CH_2)_nSiMe_3$ ($n = 0-2$) [12]. Bei den Trimethylelement-substituierten Verbindungen ist λ_{max} gegenüber dem N-(Diphenylmethylen)-methylamin bathochrom verschoben in der Reihe $Sn > Si > C$. Die gleiche Reihenfolge $Sn > Ge \approx Si > C$ hinsichtlich der bathochromen Verschiebung von λ_{max} ergibt sich auch für die Triphenylelementsubstituierten Verbindungen, wenn in jeder Verbindung die intensivste Absorption betrachtet wird.

Diese Veränderungen der Lage des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs sind analog den von Petukhov [12] und Roberts [13] für Allylderivate von Elementen der IV. Hauptgruppe gefundenen bathochromen Verschiebungen $Sn > Ge > Si > C$. Für die Allylderivate von Elementen der IV. Hauptgruppe wurde die Verschiebung von λ_{max} zu geringerer Energie sowohl durch $\sigma \rightarrow \pi$ [12] als auch durch $\pi-d$ Wechselwirkung [13,14] erklärt.

Die Annahme einer $\sigma(M-C)-\pi$ Konjugation erhielt später durch Bestimmung

der Ionisierungspotentiale mittels Photoelektronenspektroskopie [4,5,6], durch Charge-transfer Spektren [7,9] und durch Basizitätsmessungen [10] Unterstützung. Auch die langwellige Verschiebung der ^1La -Bande im UV in Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MR}_3$ ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$), wo sich das Metall ebenfalls in β -Stellung zu einem π -System befindet, in der Reihe $\text{Sn} > \text{Ge} > \text{Si}$ im Vergleich zum Toluol, kann nach Pitt [20] mittels $\sigma-\pi$ Wechselwirkung gedeutet werden. Gestützt wird diese Aussage durch Charge-transfer-Untersuchungen von Traylor und Mitarbeitern [21].

Bei der langwelligen Verschiebung des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs der *N*-(Diphenylmethyl)-triorganoelement-methylamine im Vergleich zum *N*-(Diphenylmethyl)-methylamin bzw. zu den entsprechenden C-Verbindungen könnten sowohl $\sigma-\pi$ als auch $\pi-d$ -Wechselwirkungen eine Rolle spielen, wie von Jarvie [14] für Allylverbindungen vorgeschlagen wurde. Eine Entscheidung, welcher der beiden Effekte wirksam ist, kann aus den UV Spektren nicht getroffen werden [21].

$\sigma-\pi$ -Konjugation erhöht die Energie des π -Orbitals. Durch die im Vergleich zur $\pi-d$ - stärkeren π^*-d -Wechselwirkung sollte im wesentlichen nur die Energie des π^* -Niveaus erniedrigt werden. $\sigma-\pi$ - und $\pi-d$ -Konjugation können so gemeinsam λ_{max} zu geringerer Energie verschieben.

IR-Spektren

Die in Tabelle 2 angegebenen Wellenzahlen der $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung für die *N*-(Diphenylmethyl)-triorganoelement-methylamine $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NCH}_2-\text{MR}_3$ zeigen eine deutliche Verschiebung der $\text{C}=\text{N}$ Bande zu tieferen Wellenzahlen in der Reihe $\text{Sn} > \text{Ge} > \text{Si}$ im Vergleich zu den entsprechenden C-substituierten Verbindungen und zum *N*-(Diphenylmethyl)-methylamin.

Zwischen den Verbindungen mit $\text{MR}_3=\text{H}$, CPh_3 und CMe_3 gibt es keinen bzw. nur einen sehr geringen Unterschied in der Lage von $\nu(\text{C}=\text{N})$. Weiterhin ist aus Tabelle 2 ersichtlich, dass Substitution der Methylreste am Metall durch Phenylkerne keine wesentlichen Veränderungen der $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungsbande bewirkt.

Für Allylderivate von Elementen der IV. Hauptgruppe wurde gefunden, dass sich die $\text{C}=\text{C}$ -Bande ebenfalls nach tieferen Wellenzahlen verschiebt in der Reihe $\text{Sn} > \text{Ge} > \text{Si}$ [13] bzw. $\text{Sn} > \text{Ge} \approx \text{Si} > \text{C}$ [11].

Hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Veränderungen der Doppelbindungsbanden in den 2-Aza-allyl- und Allylderivaten stimmen die Elemente der IV. Hauptgruppe überein.

Auch in der Reihe $\text{>C}=\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{SiMe}_3$ und $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SiMe}_3$ ($n = 1, 2$) besteht gleiches Verhalten. Befindet sich eine zweite Methylengruppe zwischen Silicium und Doppelbindung, dann wird die Valenzschwingungsbande der Doppelbindung gegenüber der Verbindung mit $n = 1$ nach höheren Wellenzahlen verschoben.

Die beschriebenen Frequenzverringerungen der $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung könnten durch eine Auflockerung der Doppelbindung infolge konjugativer Wechselwirkungen zwischen Metall und $\text{C}=\text{N}$ -Gruppe verursacht werden. Diese Deutung steht in Übereinstimmung mit der bathochromen Verschiebung des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs im UV-Spektrum.

Allein durch die grösser werdenden Massen in der Reihe Si, Ge, Sn ist die

langwellige Verschiebung nicht zu erklären, da die C=N-Valenzschwingung, wenn überhaupt, nur geringfügig mit Schwingungen koppelt, an denen die MR₃-Gruppe beteiligt ist.

NMR

Die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Interpretation der Substituentenabhängigkeit wird erschwert durch kaum abschätzbare Anisotropieeinflüsse, die eine Veränderung der Abschirmung durch elektronenziehende oder -schiebende Effekte kompensieren können.

Der gefundene Gang der δ -Werte entspricht wie bei ähnlichen Allylverbindungen [22] nicht der Abstufung der Elektronegativitäten von M, auch wenn die von verschiedenen Autoren angegebenen unterschiedlichen Elektronegativitätswerte [23] Berücksichtigung finden. Bei den Trimethylelementderivaten zeigt die C-Verbindung trotz der zweifellos grösseren Elektronegativität des C die geringste chemische Verschiebung.

In der Reihe Si, Ge, Sn wächst die Verschiebung zu tieferem Feld, sowohl bei den Trimethyl- als auch bei den Triphenylelementverbindungen. In Übereinstimmung mit den IR- und UV-Daten könnte auch diese Abstufung durch konjugative Wechselwirkungen zwischen M und der C=N-Gruppe erklärt werden.

Auf Grund des $-I$ -Effektes der Phenylgruppen liegen Signale der Methylenprotonen in den Triphenylelementverbindungen bei grösseren δ -Werten. Der extrem hohe δ -Wert der CPh₃-Verbindung wäre durch den starken Anisotropieeffekt der Phenylgruppen zu erklären, der bei Si, Ge und Sn wegen der grösseren Abstände zunehmend an Wirkung verliert.

Konzentrationseffekte spielen keine Rolle, denn $\delta(\text{CH}_2)$ änderte sich bei Messungen an Lösungen im Bereich 0.05 bis 0.005 *m* nicht.

Von Anisotropieeffekten unabhängige Informationen erwarteten wir aus den gemessenen ¹³C-H-Kopplungskonstanten ($J(^{13}\text{C-H})$) der CH₂-Protonen. Es ergibt sich sowohl für die Trimethyl- als auch für die Triphenylelementverbindungen folgender Gang der $J(^{13}\text{C-H})$: Si < C $\approx$ Ge < Sn. Unter der Annahme,

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND ¹³C-H-KOPPLUNGSKONSTANTEN IN *N*-(DIPHENYL-METHYLEN)-TRIORGANOELEMENT-METHYLAMINEN (C₆H₅)₂C=NCH₂-MR₃
 δ gemessen in CCl₄, bezogen auf HMDS. $J(^{13}\text{C-H})$ gemessen in CCl₄ (Verbindungen I-IV) bzw. CDCl₃ (Verbindungen V-IX)

Nr.	MR ₃	$\delta(\text{CH}_2)$ (ppm)	$\delta(\text{M-CH}_3)$ (ppm)	$J(^{13}\text{C-H})^a$ (Hz)
I	H	3.05	—	134
II	CMe ₃	2.93	0.86	134
III	CH ₂ SiMe ₃	0.76; 3.31	-0.08	134
IV	SiMe ₃	3.09	-0.04	128
V	SnMe ₃	3.55	0.0	140
VI	CPh ₃	4.38	—	137
VII	SiPh ₃	3.91	—	130
VIII	GePh ₃	4.04	—	137
IX	SnPh ₃	4.16	—	142

^a Abweichung ± 1 Hz.

dass die ^{13}C -H-Kopplung vorwiegend durch den s-Charakter der an den C-H-Bindungen beteiligten Orbitale bestimmt wird, ist diese Abstufung durch die Elektronegativität von M und die Bindungsabstände zwischen M und CH_2 zu erklären. Der s-Charakter wird einerseits durch elektronegative Substituenten [24], andererseits aber auch durch Partner mit grossen Bindungsabständen [25] erhöht. Da die Elektronegativität bei C, der Bindungsabstand zwischen Element und CH_2 -Gruppe bei Sn am grössten ist, überlagern sich beide Effekte mit dem oben genannten Ergebnis. Diese Veränderung der $J(^{13}\text{C}\text{--H})$ stimmt auch in der quantitativen Abstufung weitgehend überein mit dem von Douglas [25] angegebenen und auf gleiche Weise interpretierten Gang der $J(^{13}\text{C}\text{--H})$ für die Tetramethylderivate von Elementen der IV. Hauptgruppe.

Im Gegensatz zu den übrigen Spektraldaten sind aus den ^{13}C -H-Kopplungskonstanten keine Informationen über mögliche konjugative Wechselwirkungen zu entnehmen. Die entsprechenden Werte von Allylverbindungen sind uns bisher nicht bekannt.

Experimentelles

Spektren

Die IR-Spektren wurden von 0.02 *m* Lösungen der *N*-(Diphenylmethyl)-triorganoelement-methylamine in CCl_4 bei einer Küvettenschichtdicke von 3 mm mit einem Zeiss-UR-20 Spektrometer aufgenommen.

Die Bestimmung der chemischen Verschiebung und der ^{13}C -H-Kopplungskonstanten erfolgte mit einem Spektrometer Tesla BS 487C (80 MHz). Zur Ermittlung der δ -Werte wurden 0.05 *m* Lösungen der jeweiligen Substanz verwendet. Die Kopplungskonstanten sind an möglichst konzentrierten Lösungen der *N*-(Diphenylmethyl)-triorganoelement-methylamine in CCl_4 bzw. CDCl_3 (Tabelle 3) gemessen worden.

Zur Aufnahme der UV-Spektren diente ein Cary 14 Spektrometer. Im $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bandenbereich wurde mit 5 bis 8×10^{-4} *m* Lösungen in Cyclohexan bei einer Küvettenschichtdicke von 1 mm gearbeitet. Um den möglicherweise vorhandenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zu ermitteln, ist der Bereich von 500 nm bis zur $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption bei verschiedenen Konzentrationen (2×10^{-2} bis 2×10^{-3} *m*) und Schichtdicken (1, 5 und 10 mm) untersucht worden.

Die *N*-(Diphenylmethyl)-triorganoelement-methylamine $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NCH}_2\text{MR}_3$

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.07–0.1 Mol Li-diisopropylamid (aus Li-butyl und Di-iso-propylamin) in THF/*n*-Heptan (4–6 : 1) wurde die äquimolare Menge *N*-(Diphenylmethyl)-methylamin, gelöst in wenig THF, langsam zugegeben. Die Lösung färbte sich dunkelrot. Nach einer Stunde erfolgte die Zugabe der äquimolaren Menge der in THF gelösten Triorganoelement-halogenide. Die Lösung wurde jetzt langsam auf Raumtemperatur erwärmt und zur Vervollständigung der Reaktion (in den meisten Fällen sichtbar an der Farbveränderung) längere Zeit bei Raumtemperatur stehengelassen.

Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgte nach zwei Methoden:

(a) Die grösste Menge des THF wurde abdestilliert und das ausgefallene Li-halogenid durch Dekantieren abgetrennt. Nach Abdestillieren des restlichen Tetrahydrofurans und des *n*-Heptans konnten die jeweiligen Reaktionsprodukte

TABELLE 4

EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN ZUR DARSTELLUNG DER N-(DIPHENYLMETHYLEN)-
TRIORGANOELEMENT-METHYLAMINE $(C_6H_5)_2C=NCH_2-MR_3$

Verbindung $MR_3 =$	Eingesetztes Halogenid	Aufar- beitung (s. Text)	Umkristal- lisation aus	Ausbeute (%) ^a
$C(CH_3)_3$	$BrC(CH_3)_3$	b		27
$Si(CH_3)_3$	$ClSi(CH_3)_3$	a + b		53
$CH_2Si(CH_3)_3$	$JCH_2Si(CH_3)_3$	b		45
$Sn(CH_3)_3$	$ClSn(CH_3)_3$	a		43
$C(C_6H_5)_3$	$ClC(C_6H_5)_3$	b	Benzol/ n-Heptan	46
$Si(C_6H_5)_3$	$ClSi(C_6H_5)_3$	a	Benzol/ Äthanol	55
$Ge(C_6H_5)_3$	$ClGe(C_6H_5)_3$	a	n-Heptan	59
$Sn(C_6H_5)_3$	$ClSn(C_6H_5)_3$	a	n-Heptan	61

^a Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

durch Umkristallisieren bzw. Destillieren rein erhalten werden.

(b) Das auf 0°C gekühlte Reaktionsgemisch wurde auf Eiswasser gegossen und mit Äther extrahiert. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und mit $NaHCO_3$ oder K_2CO_3 getrocknet. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel ergab Umkristallisation bzw. Destillation des Rückstandes die reinen Produkte.

In der Tabelle 4 sind weitere experimentelle Angaben zur Darstellung der jeweiligen Verbindungen enthalten.

Literatur

- 1 L.H. Chan und E.G. Rochow, J. Organometal. Chem., 9 (1967) 231.
- 2 M.F. Lappert und D.E. Palmer, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1973) 157.
- 3 J.B. Farmer, R. Snaith und K. Wade, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1972) 1501.
- 4 A. Schweig und U. Weidner, J. Organometal. Chem., 54 (1973) 145.
- 5 U. Weidner und A. Schweig, J. Organometal. Chem., 39 (1972) 261.
- 6 U. Weidner und A. Schweig, Angew. Chem., 84 (1972) 167.
- 7 R. Ponec und V. Chvalovsky, Coll. Czech. Chem. Commun., 38 (1973) 3845.
- 8 R.S. Brown, D.F. Eaton, A. Hosomi, T.G. Traylor und J.M. Wright, J. Organometal. Chem., 66 (1974) 249.
- 9 V.A. Kuznecov, A.N. Egorochkin, G.A. Razuvaev, V.F. Mironov, V.D. Sheludyakov und V.V. Sherbinin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 220 (1975) 376.
- 10 A.N. Egorochkin, N.S. Vyazyankin, S.E. Skobeleva, S.Ya. Khorshev, V.F. Mironov und T.K. Gar, Zh. Obshch. Khim., 42 (1972) 643.
- 11 V.F. Mironov und N.A. Chumaevskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 146 (1962) 1117.
- 12 V.A. Petukhov, V.F. Mironov und P.P. Shorygin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., (1964) 2203.
- 13 R.M.G. Roberts und Faig el Kaissi, J. Organometal. Chem., 12 (1968) 79.
- 14 A.W.P. Jarvie, Organometal. Chem. Rev. A, 6 (1970) 153.
- 15 P. Hullot und Th. Cuvigny, Bull. Chim. Soc. Fr., 11 (1973) 2985, 2989.
- 16 Th. Kauffmann, H. Berg und E. Köppelmann, Angew. Chem., 82 (1970) 396.
- 17 K. Bowden und E.A. Braude, J. Chem. Soc., (1952) 1069.
- 18 D.N. Hayne und R.H. Prince, J. Chem. Soc., (1965) 4690.
- 19 D.Y. Curtin und J.W. Hausser, J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 3474.
- 20 C.G. Pitt, J. Organometal. Chem., 61 (1973) 49.
- 21 W. Hanstein, H.J. Berwin und T.G. Traylor, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 7476.
- 22 R.G. Jones, P. Partington, W.J. Rennie und R.M.G. Roberts, J. Organometal. Chem., 35 (1972) 291.
- 23 A.L. Allred und E.G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem., 5 (1958) 269.
- 24 H.A. Bent, J. Inorg. Nucl. Chem., 19 (1961) 43.
- 25 A.W. Douglas, J. Chem. Phys., 45 (1966) 3465.