

Notizen

Die Metallierung von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA)

Frank H. Köhler*, Norbert Hertkorn und Janet Blümel

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 22. Juni 1987

The Metalation of *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamine (TMEDA)

TMEDA may be metalated with good regioselectivity: *tert*-BuLi attacks preferably a methyl group whereas a methylene group is deprotonated by *n*-BuLi/*tert*-BuOK. Thus, trapping with Me₃SnCl and hydrolytic work-up give either 53% of Me₃N-[CH₂]₂NMe(CH₂SnMe₃) (2) and 5% of (Me₃Sn)(Me₂N)C=CH₂ (3) or 3 alone (42%), respectively. 3 is formed from deprotonated TMEDA by elimination of amide which can be trapped as Me₂N(SnMe₃) (5); some *trans*-(Me₃Sn)CH=CH(NMe₂) (4) is also obtained. The structures of the compounds follow mainly from ¹H-, ¹³C-, ¹⁵N-, and ¹¹⁹Sn-NMR data.

TMEDA (*N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin) (1) wird in ungezählten Laboratorien als Hilfsbase eingesetzt, vor allem zur Aktivierung von Lithiumalkylen in Deprotonierungsreaktionen. Angesichts dessen ist es überraschend, daß es keine systematische Untersuchung der Deprotonierung von 1 gibt; man hält 1 stillschweigend für inert. Bei der Metallierung von bicyclischen Olefinen wie Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien¹⁾ mit *tert*-Butyllithium/TMEDA haben wir nach Abfangen mit Trimethylzinnchlorid im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum des Produktgemisches stets ein Signal gefunden, das für ein stannyliertes TMEDA-Derivat spricht.

Die Überprüfung ergibt, daß die Reaktion von TMEDA mit *tert*-Butyllithium und Me₃SnCl zu *N,N,N'*-Trimethyl-*N'*-[(trimethylstannyl)methyl]ethyldiamin (2) führt. Daneben entsteht wenig 1-(Dimethylamino)-1-(trimethylstannyl)ethen (3). Verwendet man dagegen *n*-Butyllithium/Kalium-*tert*-butylat zur Deprotonierung, so findet man nach hydrolytischer Aufarbeitung nicht 2, sondern 3.

Die Befunde sprechen für eine regioselektive Deprotonierung, die in Schritt A (Schema 1²⁾) vorzugsweise die Methyl-, in Schritt B nur

die Methylengruppen erfaßt. Es entstehen α -Amino-Carbanionen, deren Synthesepotential stark beachtet wird. Präparative Verwendung finden allerdings meist aktivierte Amine, weil sie zu stabilisierten Carbanionen führen³⁾. TMEDA gehört zu den nicht aktivierten Aminen, deren α -Protonen als zu wenig acid für Reaktionen wie A und B gelten^{3b)}. Dennoch gibt es dafür Beispiele⁴⁾; unter anderem hat Peterson das Silyl-Analogue von 2 erhalten^{4b)}.

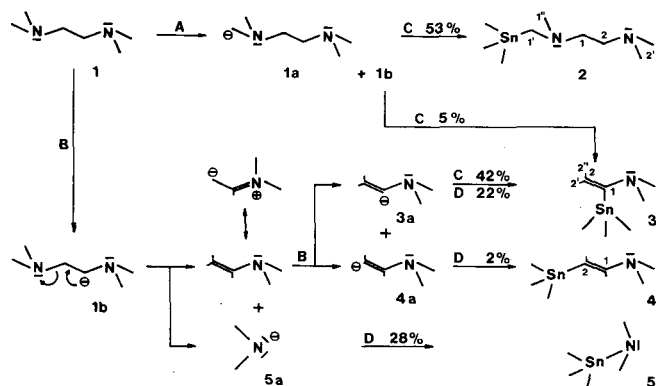
Die beiden möglichen Carbanionen von TMEDA sind sehr unterschiedlich stabil: 1a läßt sich bequem als 2 abfangen, für 1b ist eine β -Eliminierung möglich, die mit Amid (5a) als guter Abgangsgruppe bevorzugt abläuft⁵⁾. Dabei bildet sich 1-(Dimethylamino)ethen, das seinerseits deprotoniert wird. Nach Abfangen mit Me₃SnCl und hydrolytischer Aufarbeitung wird 3 erhalten. Im Gegensatz zu 1-(Dimethylamino)ethen, das leicht polymerisiert und sich schwer handhaben läßt⁶⁾, ist 3 bemerkenswert stabil. Der Reaktionsweg B läßt sich besser überprüfen, wenn unter Luft- und Wasserausschluß gearbeitet wird; dann findet man wie erwartet Dimethyl(trimethylstannyl)amin (5). Neben 3 entsteht sehr wenig 1-(Dimethylamino)-2-(trimethylstannyl)ethen (4)⁷⁾. Die bevorzugte Metallierung in α -Stellung ergibt sich aus der Polarität des 1-(Dimethylamino)ethens; die ¹³C-NMR-Daten von 3 (vgl. unten) belegen diese Polarität.

Auch die Deprotonierung von Enaminen ist synthetisch reizvoll, was sich an wenigen Beispielen erkennen läßt⁸⁾. Falls im Vinylrest γ -ständige Protonen vorliegen, entstehen Aminoallyl-Anionen^{8b)}. Gibt es nur α - bzw. β -ständige Protonen, so bilden sich Aminovinyl-Anionen, die als besser handhabbar gelten, wenn sie intramolekular stabilisiert sind^{8a)}. Bei 3 (und 4) handelt es sich um die leicht zugängliche „Aufbewahrungsform“ eines einfachen, nicht stabilisierten Aminovinyl-Anions, da Metall-Metall-Austausch mit Lithiumalkylen leicht möglich sein sollte.

TMEDA ist folglich nicht nur eine Hilfsbase für Metallierungen, sondern nach seiner eigenen Metallierung eine Basis für weitere Umsetzungen.

Diese Arbeit wurde mit dankenswerter Unterstützung des Verbandes der Chemischen Industrie, Frankfurt, durchgeführt.

Schema 1. A: *tert*-BuLi/Pentan, $-78 \rightarrow 25^\circ\text{C}$; B: *n*-BuLi/*tert*-BuOK/Pentan, $-78 \rightarrow 25^\circ\text{C}$; C: 1) Me₃SnCl, -78°C , 2) H₂O; D: Me₃SnCl, -78°C



Experimenteller Teil

Soweit nicht anders vermerkt, wurden alle Arbeiten unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden an den Geräten Bruker CXP 200 bzw. Jeol JNM-GX 270 aufgenommen.

Umsetzung von TMEDA mit *tert*-Butyllithium: Zu 34 mmol *tert*-BuLi in 100 ml Pentan wurden 5.1 ml (34 mmol) TMEDA bei -78°C innerhalb von 10 s zugetropft. Es entstand ein gelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen auf 25°C goldgelb löste. Nach erneutem Kühlen auf -78°C wurden 6.75 g (33.9 mmol) Me₃SnCl in 50 ml Pentan in einem Guß zugesetzt, was zu sofortiger Entfärbung des Gemisches führte. Nach hydrolytischer Aufarbeitung und

Destillation (Bad: 70°C/9 Pa) wurden zwei Fraktionen erhalten: a) 39–47°C, 10 Pa; 1.03 g von 2 und 3 im Verhältnis 53:47 (NMR-spektroskopisch), b) 49°C, 10 Pa; 4.46 g analysenreines 2. Gesamtausbeute 53% 2 und 5% 3.

2: IR (Film): 2960 cm⁻¹ st, 2940 st, 2760 sst, 1460 st, 1365 s, 1260 m, 1240 m, 1200 s, 1190 m, 1150 s, 1120 s, 1100 s, 1030 st, 935 s, 870 s, 830 m, 770 sst (SnC), 530 sst, 510 sh. — ¹H-NMR (CDCl₃)⁹⁾: δ = 0.04 [s, Sn(CH₃)₃, 9H, ²J(^{119/117}SnH) = 52.0/49.7 Hz], 2.14 (s, 2'-H, 6H), 2.15 (s, 1''-H, 3H), 2.29 (m, 1/2-H, 4H), 2.53 [m, 1'-H, 2H, ²J(SnH) = 22.8 Hz]. — ¹³C-NMR (C₆D₆)⁹⁾: δ = -8.87 [q, Sn(CH₃)₃, ¹J(^{119/117}SnC) = 301.8/288.5 Hz, ¹J(CH) = 128.0 Hz], 46.08 [q, C-2', ¹J(CH) = 132.1 Hz], 46.89 [q, C-1'', ³J(SnC) = 30.0 Hz, ¹J(CH) = 132.0 Hz], 48.43 [t, C-1', ¹J(^{119/117}SnC) = 410.6/392.8 Hz, ¹J(CH) = 134.0 Hz], 58.55 [t, C-2, ¹J(CH) = 131.8 Hz], 60.09 [t, C-1, ³J(SnC) = 41.1 Hz, ¹J(CH) = 131.5 Hz]. — ¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆, 296 K): δ = -23.34 [¹J(SnC-1') = 410.5 Hz, ¹Δ¹¹⁹Sn(¹³C-1') = -10 ppb, ¹J(SnCH₃) = 300.6 Hz, ¹Δ¹¹⁹Sn(¹³CH₃) = -10 ppb]. — ¹⁵N-NMR ([D₈]Toluol)⁹⁾: δ = -354.55 (s, N-2¹⁰⁾, -348.75 (s, N-1¹⁰⁾. — MS (70 eV, ¹²⁰Sn): m/z (%) = 280 (0.01, M⁺), 185 (5.2, C₃H₅Sn⁺), 165 (7.2, Me₃Sn⁺), 135 (4.2, MeSn⁺), 115 (52.9, M⁺ - Me₃Sn), 72 (100, C₄H₁₀N⁺), 70 (17.1, C₄H₈N⁺), 58 (65.9, C₃H₈N⁺).

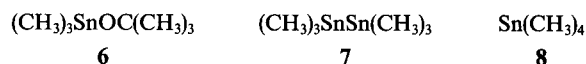
C₃H₂₄N₂Sn (279.0) Ber. C 38.75 H 8.67 N 10.04
Gef. C 39.37 H 8.43 N 9.83

Umsetzung von TMEDA mit n-Butyllithium/Kalium-tert-butylat: 11.76 g (101.2 mmol) TMEDA wurden bei -78°C zu einer Suspension von 11.36 g (101.2 mmol) tert-BuOK und 101.1 mmol n-BuLi in 250 ml Pentan gegeben. Es entstand ein hellgelbes Gemisch, das sich beim Erwärmen auf 25°C ab -40°C schwarz färbte. Nach 12 h Rühren wurde auf -60°C gekühlt, mit 19.88 g (99.8 mmol) Me₃SnCl versetzt, anschließend aufgetaut, zügig hydrolytisch aufgearbeitet und destilliert. Es wurde ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch reines 3 als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit erhalten. Ausb. 9.71 g (41.5%), Sdp. 62°C/400 Pa. — IR (Film): 3070 cm⁻¹ s, 2975 st, 2910 m, 2830 m, 2790 m, 1545 st (C=C), 1480 s, 1445 m, 1385 m, 1310 st, 1250 m, 1190 s, 1145 sh, 1135 st, 1060 m, 1020 st, 770 sst (SnC), 720 sh, 610 s, 530 sst, 515 m. — ¹H-NMR (CDCl₃)⁹⁾: δ = 0.17 [s, Sn(CH₃)₃, 9H, ²J(^{119/117}SnH) = 54.2/51.8 Hz], 2.65 [s, N(CH₃)₂, 6H], 3.75 [s, 2'-H, 1H, ³J(^{119/117}SnH) = 52.5/50.2 Hz], 4.17 [s, 2''-H, 1H, ³J(^{119/117}SnH) = 127.5/121.7 Hz]. — ¹³C-NMR (CDCl₃)^{9,11)}: δ = -8.05 [q, Sn(CH₃)₃, ¹J(^{119/117}SnC) = 349.2/333.5 Hz, ¹J(CH) = 128.8 Hz], 41.44 [qq, N(CH₃)₂, ³J(SnC) = 25.4 Hz, ¹J(CH) = 134.3 Hz, ³J(CH) = 4.0 Hz], 91.39 [ddm, C-2, ²J(^{119/117}SnC) = 59.7/57.0 Hz, ¹J(C-2'-H) = 160.9 Hz, ¹J(C-2''-H) = 151.0 Hz, ⁴J(CH) = 1.0 Hz], 159.99 [s, C-1, ¹J(^{119/117}SnC) = 521.4/499.1 Hz]. — ¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆, 296 K)¹¹⁾: δ = -37.12 [¹J(SnC-1) = 537.9 Hz, ¹Δ¹¹⁹Sn(¹³C-1) = -19 ppb, ¹J(SnCH₃) = 346.9 Hz, ¹Δ¹¹⁹Sn(¹³CH₃) = -10 ppb, ²J(SnC-2) = 58.8 Hz, ²Δ¹¹⁹Sn(¹³C-2) =

4 ppb, ³J(SnNCH₃) = 27.7 Hz]. — ¹⁵N-NMR (C₆D₆): δ = -318.05.

C₇H₁₇NSn (233.9) Ber. C 35.94 H 7.33 N 5.99
Gef. C 35.25 H 7.34 N 5.57

Die analoge Umsetzung von TMEDA mit zwei Äquivalenten n-BuLi/tert-BuOK führte nach Abfangen mit Me₃SnCl und Abtrennen fester Bestandteile zu einer Flüssigkeit, die von Solvenzien befreit wurde. Für die qualitative und quantitative NMR-Analyse wurden destillativ die Fraktionen a) (25°C/13–133 Pa), b) (25°C/0.1 Pa) und c) (70°C/0.1 Pa) gewonnen. Folgende Verbindungen (in Molverhältnissen) wurden gefunden: a) 5/(tert-Butyltrimethylstannyl)ether (6) (1/1.7), b) 4/Hexamethyldizinn (7)/Tetramethylzinn (8)/5/3/6 (1/1.2/1.7/8.7/9.3/55.0), c) 5/8/7/4/3/6 (1/1.3/2.6/4.0/21.7/62.9). Die Gesamtausbeuten relativ zu Me₃SnCl betragen 11% 3, 1% 4, 14% 5, 53% 6, 1% 7 und 2% 8.



CAS-Registry-Nummern

1 ≡ TMEDA: 110-18-9 / 2: 109862-83-1 / 3: 109862-84-2 / 4: 109862-85-3 / 5: 993-50-0 / 6: 21726-97-6 / 7: 661-69-8 / 8: 594-27-4 / Me₃SnCl: 1066-45-1

- 1) F. H. Köhler, N. Hertkorn, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 407.
- 2) Die Ausbeuten sind relativ zu TMEDA angegeben.
- 3) Jüngere Übersichten: ^{3a)} A. I. Meyers, L. M. Fuentes, M. Bös, D. A. Dickmann, *Chem. Scr.* **25** (1985) 25. — ^{3b)} P. Beak, W. Zajdel, D. B. Reitz, *Chem. Rev.* **85** (1984) 471. — ^{3c)} D. Seebach, J. J. Lohmann, M. A. Syfrig, M. Yoshifuji, *Tetrahedron* **39** (1983) 1963.
- 4) ^{4a)} D. J. Peterson, R. H. Hays, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1939. — ^{4b)} D. J. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **9** (1967) 373. — ^{4c)} H. Ahlbrecht, H. Dollinger, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 1353.
- 5) H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 2161.
- 6) K. H. Hall Jr., M. Abdelkader, M. E. Glogowski, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 3691.
- 7) ⁷⁾ ¹H-NMR (C₆D₆)⁹⁾: δ = 0.19 [s, Sn(CH₃)₃, 9H, ²J(^{119/117}SnH) = 54.2/51.8 Hz], 2.36 [s, N(CH₃)₂, 6H], 4.10 [d, 2-H, 1H, ³J(HH) = 16.9 Hz, ²J(SnH) = 63.6 Hz], 6.06 [d, 1-H, 1H, ³J(^{119/117}SnH) = 59.6/56.6 Hz, ²J(HH) = 16.5 Hz]. — ¹³C-NMR (C₆D₆)⁹⁾: δ = -10.14 [q, Sn(CH₃)₃, ¹J(^{119/117}SnC) = 348.9/333.5 Hz], 39.43 [q, N(CH₃)₂], 85.64 [d, C-2, ¹J(^{119/117}SnC) = 540.2/516.0 Hz], 150.54 [d, C-1, ²J(^{119/117}SnC) = 50.4/48.4 Hz]. — ¹¹⁹Sn-NMR (C₆D₆, 296 K): δ = -21.42.
- 8) ^{8a)} R. R. Schmidt, J. Talbiersky, *Angew. Chem.* **88** (1976) 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 171. — ^{8b)} H. Ahlbrecht, *Chimia* **31** (1977) 391. — ^{8c)} L. Duhamel, J. M. Poirier, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 3585.
- 9) Die Zuordnung folgt der Numerierung in Schema 1.
- 10) Unterscheidung im Vergleich mit TMEDA mit δ(¹⁵N) = -354.95.
- 11) Die ⁿJ(SnC) ändern sich geringfügig mit dem Solvens.

[183/87]