

Karl-Heinz Linke, Hans Jürgen Göhausen und Georg Wrobel

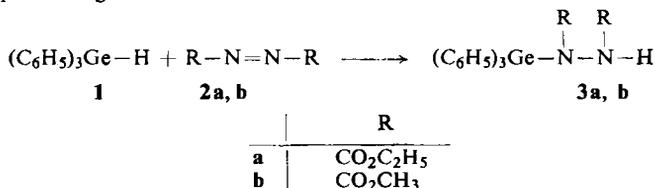
Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate, XXXIII¹⁾

Notiz über die Hydrogermylierung einer N=N-Doppelbindung

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 31. Januar 1972)

In Fortführung unserer Arbeiten zur Darstellung substituierter Hydrazine durch Addition von Verbindungen mit X-H-Funktionen (X = S²⁾, N³⁾, Si⁴⁾) an die N=N-Doppelbindung des Azodicarbonsäure-diäthylesters (**2a**) konnten wir nun auch Triphenylgerman (**1**) mit der Ge-H-Funktion an Azodicarbonsäureester addieren unter Bildung der Triphenylgermylhydrazin-dicarbonsäure-(1.2)-ester **3a** und **b**. Dies ist die erste Hydrogermylierung einer N=N-Doppelbindung.



Die Umsetzungen wurden sowohl in siedendem Benzol als auch im gleichen Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit UV-Licht ausgeführt.

Die Ausbeute an **3a** von 90% war unabhängig davon, ob bei der Reaktion ein Peroxid als Radikalbildner zugesetzt wurde oder nicht. Bei Gegenwart von *p*-Chinon als Radikalfänger⁵⁾ zeigte sich nach einer Reaktionsdauer von 24 Stdn. in siedendem Benzol keine Verminderung der Ausbeute. Im Gegensatz zu der radikalisch verlaufenden Reaktion des Triphenylsilans⁴⁾ dürfte demnach bei der Addition von **1** an die N=N-Doppelbindung ein polarer Reaktionsmechanismus vorliegen.

3a kristallisiert aus Äther/Petroläther oder Dichlormethan/Petroläther in zwei Kristallformen von unterschiedlichem Schmelzpunkt, die meistens nebeneinander auftreten. Die eine, in farblosen Prismen kristallisierende Form A schmilzt bei schnellem Aufheizen bei 97–99°, die andere, die farblose Nadeln bildet (Form B), bei 114°. Bei langsamem Aufheizen ergeben die Kristalle der Form A bei 99° eine trübe Schmelze, die bei 114° klar wird. Während die Elementaranalysen von A und B untereinander und mit den für die Substanz **3a** berechneten Werten gute Übereinstimmung zeigen, sind ihre Debye-Scherrer-Diagramme verschieden. Ihre 70-eV-Massenspektren sind gleich in bezug auf die Art der Abbauprodukte. Es zeigen sich jedoch Unterschiede in den relativen Intensitäten. Neben der Molekelspitze bei *m/e* 480⁶⁾

¹⁾ XXXII. Mitteil.: K.-H. Linke und R. Turley, *Angew. Chem.* **83**, 884 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 813 (1971).

²⁾ K.-H. Linke, H. J. Göhausen, H. Lingmann und D. Skupin, *Chem. Ber.* **104**, 2343 (1971).

³⁾ K.-H. Linke und H. J. Göhausen, *Chem. Ber.* **104**, 301 (1971).

⁴⁾ K.-H. Linke und H. J. Göhausen, *Angew. Chem.* **83**, 438 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 408 (1971).

⁵⁾ R. Huisgen, F. Jakob, W. Siegel und A. Cadus, *Liebigs Ann. Chem.* **590**, 1 (1954).

⁶⁾ Die angegebenen Massenzahlen sind für das im natürlichen Isotopengemisch des Germaniums mit 36.5% am häufigsten vertretene ⁷⁴Ge berechnet.

und dem Bruchstück $M^+ - C_6H_5$, m/e 403, bei denen das Ge-N-N-Gerüst erhalten blieb, ist praktisch nur der weitere Abbau des Triphenylgermylrestes $(C_6H_5)_3Ge^+$ zu beobachten. Der diesem Bruchstück entsprechende Massenpeak bei m/e 305 weist in beiden Spektren die größte relative Intensität auf.

Die IR-Spektren (CsJ-Preßlinge) der beiden Kristallformen von **3a** zeigen die N-H-Valenzschwingung bei 3270/cm. C=O-Banden liegen bei 1732, 1695 und 1682/cm. Im Spektrum von B tritt eine mittelstarke Absorption bei 1460/cm auf, die im Spektrum von A nur sehr schwach ist. Solche Änderungen der Intensität sind an einigen Stellen zu beobachten. Daneben findet man aber auch deutliche Verschiebungen und Aufspaltungen einzelner IR-Banden. Das 90-MHz-NMR-Spektrum von **3a** ist lösungsmittel- und temperaturabhängig. Die Äthylgruppen der beiden Esterfunktionen zeigen bei Raumtemperatur ein kompliziertes System von mehreren sich zum Teil überlagernden Triplets und Quadrupletts. Dieser spektroskopische Befund dürfte auf eine behinderte Rotation um die N-N-Bindung oder auf eine relativ große Inversionsbarriere am Stickstoff hinweisen. Wir hoffen, durch eine röntgenographische Strukturanalyse der beiden isolierten Kristallformen A und B von **3a**, die auf zwei verschiedene Konformationen der Molekel zurückzuführen sein könnten, einen Beitrag zur Lösung dieses z. Zt. häufig diskutierten Problems⁷⁾ leisten zu können.

Vom analog dargestellten Triphenylgermylhydrazin-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (**3b**) konnte nur eine Modifikation isoliert werden. Ihr Abbau im Massenspektrometer bei einer Ionisierungsspannung von 70 eV ist dem von **3a** gleich. Die Molekelspitze hat die berechnete Massenzahl 452. Das IR-Spektrum von **3b** zeigt die N-H-Valenzschwingung bei 3265/cm und C=O-Banden bei 1740 und 1700/cm. Das NMR-Spektrum dieser Substanz zeigt bei Raumtemperatur mehrere zum Teil stark verbreiterte Signale für die Methylprotonen der Estergruppen und ist ebenso wie bei **3a** temperatur- und lösungsmittelabhängig.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für eine finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet. Für die Anfertigung der Massen-, NMR- und IR-Spektren danken wir den Herren Dr. K. Glinka, Dipl.-Chem. J. Hahn und Dipl.-Chem. D. Niemann.

Beschreibung der Versuche

Verwendete Geräte: Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Spektrophotometer Perkin-Elmer Modell 225 aufgenommen, die Massenspektren mit dem Gerät CH 4 der Firma Varian MAT und die NMR-Spektren mit dem NMR-Spektrometer KIS 2 der Firma Spectrospin.

Die C, H-, N- und Ge-Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Dornis & Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr, durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

Triphenylgermylhydrazin-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (3a)

a) *Reaktion in siedendem Benzol*: 4.9 g (16 mMol) Triphenylgerman (**1**) und 2.8 g (16 mMol) Azodicarbonsäure-diäthylester (**2a**) wurden in 50 ccm absol. Benzol 24 Stdn. zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Petroläther (40–60°) digeriert, wobei **3a** ungelöst zurückblieb. Ausb. 6.9 g (90%).

b) *Reaktion unter Bestrahlung*: Eine Lösung von 2.4 g (7.9 mMol) **1** und 1.37 g (7.9 mMol) **2a** in 25 ccm absol. Benzol wurde 3.5 Stdn. mit einem 150 Watt-Hg-Hochdruck-Quarzbrenner bestrahlt. Aufarbeitung wie oben ergab 3.5 g (93%) **3a**.

⁷⁾ G. J. Bishop, B. J. Price und I. O. Sutherland, Chem. Commun. 1967, 672; M. J. S. Dewar und W. B. Jennings, Tetrahedron Letters [London] 1970, 339.

Zur Reinigung wurden Lösungen von **3a** in Äther oder Dichlormethan mit Petroläther (40–60°) versetzt und im offenen Becherglas langsam eingedunstet. Dabei kristallisierte die Substanz in einem Gemisch von farblosen Prismen (Form A) und farblosen Nadeln (Form B), die mechanisch getrennt wurden. Schmp. Form A: 97–99°; Schmp. Form B: 114°.

$C_{24}H_{26}GeN_2O_4$ (479.1) Ber. C 60.17 H 5.47 Ge 15.16 N 5.85

Form A: Gef. C 60.20 H 5.50 Ge 15.09 N 5.85

Form B: Gef. C 60.18 H 5.50 Ge 15.17 N 5.89

Mol.-Gew. 480 (massenspektrometr., bez. auf ^{74}Ge)

Triphenylgermylhydrazin-dicarbonensäure-(1.2)-dimethylester (3b): 2.4 g (7.9 mMol) **1** und 1.15 g (7.9 mMol) *Azodicarbonensäure-dimethylester (2b)* in 25 cm absol. Benzol wurden 11 Tage zum Sieden erhitzt. Aufgearbeitet wurde, wie oben unter a) beschrieben. Ausb. 3.4 g (96%) farblose Nadeln mit Schmp. 144° (aus Äther/Petroläther).

$C_{22}H_{22}GeN_2O_4$ (451.0) Ber. C 58.59 H 4.92 Ge 16.10 N 6.21

Gef. C 58.74 H 4.70 Ge 16.10 N 6.20

Mol.-Gew. 452 (massenspektrometr., bez. auf ^{74}Ge)

[31/72]