

Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate, XLIII<sup>1)</sup>

## Zur Hydrosilylierung und Hydrogermylierung von Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindungen

Karl-Heinz Linke\* und Hans Jürgen Göhausen

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,  
D-5000 Köln, Zülpicher Straße 47

Eingegangen am 18. Juni 1973

Durch Addition von Triphenylsilan, *symm*-Tetraphenyldisilan, Triäthylsilan, Triphenylgerman und Triäthylgerman an die N=N-Doppelbindung von Azodicarbonsäure-diäthyl- und -dimethylester wurden die Silyl- und Germylhydrazine **1**–**10** dargestellt. Weiterhin wird die direkte Addition von Triphenylsilan und Triphenylgerman an die N=N-Doppelbindung von Azobenzol als neuer Syntheseweg zu den bereits bekannten Verbindungen **11** und **12** beschrieben. Die spektroskopischen Daten der Produkte stehen mit den angeführten Strukturformeln in Einklang. Während für die Hydrosilylierung ein radikalischer Mechanismus nachgewiesen werden konnte, verläuft die Addition der Germane über polare Zwischenstufen.

### Contributions to the Chemistry of Hydrazine and its Derivatives, XLIII<sup>1)</sup>

#### On the Hydrosilylation and Hydrogermylation of Nitrogen-Nitrogen Double Bonds

The silylated and germylated hydrazines **1** to **10** were prepared by addition of triphenylsilane, *symm*-tetraphenyldisilane, triethylsilane, triphenylgermane and triethylgermane to the N=N double bond of diethyl and dimethyl azodicarboxylate. Furthermore the direct addition of triphenylsilane and triphenylgermane to the N=N double bond of azobenzene is presented as a new method for the synthesis of the known substances **11** and **12**. The spectroscopic data of the products agree with the quoted structural formulae. A radical mechanism could be proved for the hydrosilylation whereas the addition of the germanes proceeds *via* polar intermediates.

Im Verlauf unserer Untersuchungen über die Darstellung substituierter Hydrazine durch Addition von Element-Wasserstoff-Funktionen an Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindungen haben wir bereits kurz über die erfolgreiche Umsetzung von Triphenylsilan<sup>2)</sup> und Triphenylgerman<sup>3)</sup> mit Azodicarbonsäureestern berichtet. In Fortführung dieser Arbeiten haben wir dieses für die Darstellung von Silyl- und Germylhydrazinen neue Syntheseprinzip auch auf Triäthylsilan, *symm*-Tetraphenyldisilan

<sup>1)</sup> XLII. Mitteil.: K.-H. Linke und R. Turley, Z. Naturforsch. B, im Druck.

<sup>2)</sup> K.-H. Linke und H. J. Göhausen, Angew. Chem. **83**, 438 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 408 (1971).

<sup>3)</sup> K.-H. Linke, H. J. Göhausen und G. Wrobel, Chem. Ber. **105**, 1780 (1972).

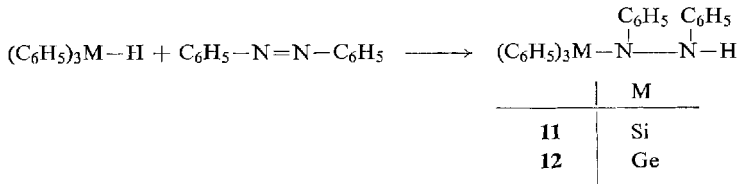
und Triäthylgerman angewandt und dabei zusätzlich zu den schon beschriebenen Additionsprodukten **1**, **5** und **6** die bisher unbekanntenen Substanzen **2–4** sowie **7–10** isolieren können.

|   | $R^1$    | $R^2$        |   |
|---|----------|--------------|---|
| $R_3^1Si-\overset{R^2}{\underset{ }{N}}-\overset{R^2}{\underset{ }{N}}-H$ |          |              | $R_3^1Ge-\overset{R^2}{\underset{ }{N}}-\overset{R^2}{\underset{ }{N}}-H$ |
| <b>1</b>  | $C_6H_5$ | $CO_2C_2H_5$ | <b>5</b>  |
| <b>2</b>  | $C_6H_5$ | $CO_2CH_3$   | <b>6</b>  |
| <b>3</b>  | $C_2H_5$ | $CO_2C_2H_5$ | <b>7</b>  |
| <b>4</b>  | $C_2H_5$ | $CO_2CH_3$   | <b>8</b>  |

|  | $R$          |
|--|--------------|
| $(C_6H_5)_2Si-\overset{R}{\underset{ }{N}}-\overset{R}{\underset{ }{N}}-H$ | <b>9</b>     |
| $(C_6H_5)_2Si-\overset{R}{\underset{ }{N}}-\overset{R}{\underset{ }{N}}-H$ | <b>10</b>    |
|  | $CO_2C_2H_5$ |
|  | $CO_2CH_3$   |

Weiterhin konnten die bereits bekannten Hydrazinderivate<sup>4,5)</sup> 1,2-Diphenyl-1-(triphenylsilyl)hydrazin (**11**) und 1,2-Diphenyl-1-(triphenylgermyl)hydrazin (**12**) erstmals durch direkte Addition von Triphenylsilan und Triphenylgerman an Azobenzol hergestellt werden.



Über die Darstellung und die Eigenschaften der Verbindungen **1–12** sei im folgenden zusammenhängend berichtet.

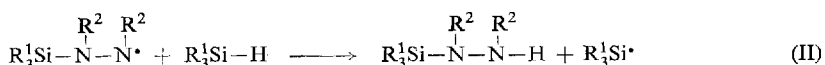
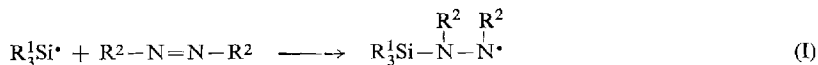
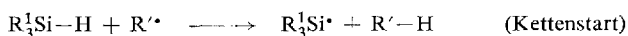
## 1. Umsetzung von Silanen mit Azodicarbonsäureestern

Die Additionsreaktionen der Silane an die Azodicarbonsäureester wurden ausnahmslos in Benzol durchgeführt. Lösungen, äquimolare Mengen der Ausgangskomponenten enthaltend, wurden entweder 11 Tage unter Rückfluß erhitzt oder bei Raumtemperatur 3.5 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Bei den Umsetzungen von Triphenylsilan und Triäthylsilan zeigte sich eine deutliche Erhöhung der Ausbeuten, wenn man bei der Reaktion Di-*tert*-butylperoxid als Radikalbildner zusetzte (Tab. 1). Dieser Befund und der Umstand, daß die Addition von Triphenylsilan an den Azo-

<sup>4)</sup> D. Wittenberg, M. V. George, T. C. Wu, D. H. Miles und H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4532 (1958).

<sup>5)</sup> M. V. George, P. B. Talukdar, C. W. Gerow und H. Gilman, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4562 (1960).

dicarbonsäure-diäthylester durch den Radikalfänger *p*-Benzochinon vollständig unterdrückt wurde, deuten auf einen radikalischen Reaktionsmechanismus hin, der wahrscheinlich über die folgenden Stufen verläuft:



R' = Startradikal

R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

R<sup>2</sup> = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

In Abwesenheit von Peroxid werden die für die Reaktion benötigten Startradikale vermutlich durch den thermisch oder photolytisch induzierten Zerfall des Azoesters gebildet<sup>6)</sup>. Die Methode zur Erzeugung von Silylradikalen durch Bestrahlung von Silanen in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid wurde bereits bei der Hydrosilylierung von Olefinen angewandt<sup>7)</sup>.

Tab. 1. Ausbeuten an **1** und **3** unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (Ausgangslösungen jeweils 0.32 M an Silan und Azoester)

| Reaktionsbedingungen                       | Reaktionsdauer | % Ausb. an |          |
|--|----------------|------------|----------|
|  |                | <b>1</b>   | <b>3</b> |
| siedendes Benzol ohne Peroxid              | 11 d           | 15.3       | 28.0     |
| siedendes Benzol mit Peroxid               | 11 d           | 71.5       | 47.0     |
| siedendes Benzol mit <i>p</i> -Benzochinon | 11 d           | 0.0        | —        |
| Bestrahlung ohne Peroxid                   | 3.5 h          | 20.6       | 4.3      |
| Bestrahlung mit Peroxid                    | 3.5 h          | 77.0       | 26.0     |

Aus Tab. 1 geht hervor, daß die Ausbeuten bei der Addition von Triäthylsilan an den Azodicarbonsäure-diäthylester bis auf eine Ausnahme deutlich unter denen liegen, die man bei gleicher Reaktionsführung mit Triphenylsilan erhält. Hierfür sind vermutlich zwei Faktoren verantwortlich. Die niedrigeren Ausbeuten an **3** bei den katalysierten Reaktionen können darauf zurückgeführt werden, daß die im Schritt II der Radikalkettenreaktion erfolgende Abstraktion eines Wasserstoffatoms bei einem Trialkylsilan langsamer verläuft als beim Triphenylsilan. Eine solche Abstufung der Reaktivität ist bei den Triorganylstannanen<sup>8)</sup> und auch beim Übergang von Trichlorsilan zu Alkylchlorsilanen<sup>9)</sup> beobachtet worden. Weiterhin könnte in diesem Fall die Rekombination zweier Silylradikale stärker ins Gewicht fallen als bei den sperrigen und darüber hinaus vermutlich resonanzstabilisierten Triphenylsilylradikalen, wodurch die Reaktionskette abgekürzt wird. Darauf deutet der Um-

<sup>6)</sup> E. Fahr und H. Lind, *Angew. Chem.* **78**, 376 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 372 (1966).

<sup>7)</sup> S. W. Bennett, C. Eaborn und R. A. Jackson, *J. Organomet. Chem.* **21**, 79 (1970).

<sup>8)</sup> D. J. Carlsson und K. U. Ingold, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 7047 (1968).

<sup>9)</sup> J. A. Kerr, D. H. Slater und J. C. Young, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 104.

stand hin, daß bei Vergrößerung der Zahl der Silylradikale durch Erhöhung der Konzentration des zugesetzten Kettenstarters bei einem unter Bestrahlung durchgeführten Versuch die Ausbeute an **3** auf 90% gesteigert werden konnte. Wegen des umgekehrten induktiven Effekts der Äthylgruppen (+I) im Vergleich zu dem der Phenylsubstituenten (-I) sollte der Wasserstoff der Si-H-Bindung im Triäthylsilan einen ausgeprägteren Hydridcharakter aufweisen als im Triphenylsilan und somit besser zu einer polaren Addition befähigt sein. Die größere Ausbeute an **3** bei der längeren Reaktionszeit (28%) im Vergleich zur Ausbeute bei der viel kürzeren Bestrahlung (4.3%) deutet auf eine parallel zu der radikalischen Addition verlaufende langsamere, polare Hydrosilylierung hin.

Die Additionsprodukte von Triphenylsilan an die Azodicarbonsäureester (**1** und **2**) kristallisieren in farblosen Nadeln, die sich in den gängigen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther lösen. Während die Si-N-Bindung von **1** durch Feuchtigkeit nur sehr langsam angegriffen wird, so daß die Substanz in offenen Gefäßen umkristallisiert werden konnte, ist **2** äußerst hydrolyseempfindlich. Als Festsubstanz und noch schneller in Lösung zersetzt es sich bei Zutritt von feuchter Luft unter Bildung von Triphenylsilanol und Hydrazindicarbonsäure-dimethylester. Deshalb war es sehr schwierig, analysenreine Proben zu erhalten, zumal auch bei der Herstellung die Bildung des Hydrazoesters nicht immer ganz vermieden werden konnte.

Die Additionsprodukte **3** und **4** von Triäthylsilan an die Azoester wurden isoliert, indem man aus dem Reaktionsgemisch zunächst das Benzol und dann im Ölpumpenvakuum die überschüssigen Ausgangssubstanzen abdestillierte. Sie sind viskose, stark hydrolyseempfindliche Öle, die sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht lösen. Eine schwache Gelbfärbung, auch durch längeres Erhitzen im Vakuum nicht entfernbar, ist auf hartnäckig festgehaltene Reste von Azoester zurückzuführen.

Die Umsetzungen von *symm*-Tetraphenyldisilan<sup>10)</sup> mit den Azodicarbonsäureestern wurden in siedendem Benzol in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid vorgenommen. Die Additionsprodukte **9** und **10** waren als farblose, mikrokristalline Pulver isolierbar, die sich an feuchter Luft langsam zersetzen. Während sich das Methylesterderivat **10** in allen organischen Lösungsmitteln nur sehr schwer löst, ist **9** in Methylenchlorid und Tetrahydrofuran ausreichend löslich für eine Molekülmasse-Bestimmung. Beide Substanzen entstehen vermutlich zunächst in einer amorphen Form mit größerer Löslichkeit und gehen nur langsam in den kristallinen Zustand über. Bei beiden Reaktionen wurden aus der Mutterlauge zum Teil ölige Substanzen isoliert, deren IR-Spektren noch Si-H-Valenzschwingungen enthielten. Es ist uns jedoch bisher nicht gelungen, ein Monoadditionsprodukt in reiner Form zu erhalten.

## 2. Umsetzung von Germanen mit Azodicarbonsäureestern

Die Addition der Germane an die N=N-Doppelbindung der Azodicarbonsäureester verläuft bedeutend schneller als die der Silane. Umsetzungen in siedendem Benzol führten schon nach 24 h zu Ausbeuten von 90% und mehr, auch wenn kein Peroxid als Kettenstarter zugesetzt wurde. Bei der Beschreibung der vom Triphenyl-

<sup>10)</sup> Für Überlassung der für die Versuche benötigten Ausgangssubstanz sind wir Herrn Dipl.-Chem. P. Heinen zu Dank verpflichtet.

german abgeleiteten Hydrogermylierungsprodukte **5** und **6** haben wir diesen Befund mit einem polaren Additionsmechanismus erklärt<sup>3)</sup>. Diese Interpretation wird erneut gestützt durch die Beobachtungen, daß Triäthylgerman in Benzol schon bei Raumtemperatur langsam mit dem Azodicarbonsäure-diäthylester unter Bildung von **7** reagiert und daß die Reaktion durch Zugabe von Platin auf Kohle deutlich beschleunigt werden kann. Die Wirksamkeit dieses Katalysators beruht wahrscheinlich darauf, daß an seiner Oberfläche die Polarisierung der Metall-Wasserstoff-Bindung verstärkt wird<sup>11)</sup>. Wegen der im Vergleich zum Silicium größeren Elektronegativität des Germaniums<sup>12)</sup> und der daraus resultierenden geringeren Polarität der Metall-Wasserstoff-Bindung im Sinne von  $\text{Ge}^+ - \text{H}^-$  ist eine wie bei einigen Silanen<sup>13)</sup> über Hydridionen verlaufende Addition nicht zu erwarten. Vermutlich wird das schwach nucleophile Triphenylgerman<sup>14)</sup> durch den stark elektrophilen Azoester<sup>15)</sup> angegriffen und durch anschließende Wanderung eines Protons das Endprodukt gebildet. Wir nehmen an, daß auch die von uns durchgeführten Additionen von N-H-<sup>16)</sup> und S-H-Funktionen<sup>17)</sup> an N=N-Doppelbindungen nach einem solchen Mechanismus verlaufen. Eine andere Alternative wäre ein mehr oder weniger polarer viergliedriger Übergangszustand, wie er für die Addition von Trialkylgermanen an Olefine postuliert worden ist<sup>18)</sup>.

Die Hydrogermylierungsprodukte **7** und **8** wurden auf dem gleichen Wege wie die analogen Silylderivate isoliert. Es handelt sich wieder um schwach gelbgefärbte, stark hydrolyseempfindliche Öle, die sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht lösen. Wie aus ihren weiter unten diskutierten Massenspektren hervorgeht, disproportionieren sie schon während der Herstellung in geringem Maße unter Bildung von 1,2-Bis(triäthylgermyl)hydrazin-1,2-dicarbonsäureestern und den entsprechenden Hydrazoestern.

### 3. Addition von Triphenylsilan und Triphenylgerman an Azobenzol

Unter den bei der Addition von Triphenylsilan an die Azoester angewandten Bedingungen war mit Azobenzol keinerlei Reaktion festzustellen. Auch Versuche mit Katalysatoren, die bei der polaren Hydrosilylierung wirksam sind, wie Platin auf Kohle und Hexachloroplatinate, führten nicht zu dem gewünschten Produkt. Nach längerem Erhitzen eines Gemisches von Azobenzol, Triphenylsilan und Pt/C auf 140°C konnte neben geringen Mengen von Hexaphenyldisilan und 1,2-Diphenyl-1,2-bis(triphenylsilyl)hydrazin<sup>4)</sup> auch eine orangefarbene Substanz vom Schmelzpunkt 149–150°C isoliert werden, bei der vermutlich ein Phenylring des Azobenzols durch eine Triphenylsilylgruppe substituiert worden ist.

<sup>11)</sup> L. Goodman, R. M. Silverstein und A. Benitez, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3073 (1957).

<sup>12)</sup> A. L. Allred und E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem. **5**, 269 (1958).

<sup>13)</sup> C. Eaborn, Organosilicon Compounds, S. 45 ff., Butterworths Scientific Publications, London 1960.

<sup>14)</sup> T. Birchall und W. L. Jolly, Inorg. Chem. **5**, 2177 (1966).

<sup>15)</sup> R. Huisgen, Österr. Chemiker-Ztg. **55**, 237 (1954).

<sup>16)</sup> K.-H. Linke und H. J. Göhausen, Chem. Ber. **104**, 301 (1971).

<sup>17)</sup> K.-H. Linke, W. Brandt und H. J. Göhausen, Chem. Ber. **106**, 707 (1973).

<sup>18)</sup> M. Lesbre, P. Mazerolles und J. Satgé, The Organic Compounds of Germanium, S. 282 ff., John Wiley and Sons, London 1971.

Das bereits durch Addition von Triphenylsilyllithium und -kalium an Azobenzol und anschließende Hydrolyse<sup>4)</sup> hergestellte 1,2-Diphenyl-1-(triphenylsilyl)hydrazin (**11**) konnte erst erhalten werden, wenn man eine Schmelze der Ausgangssubstanzen bei 140°C mit Di-*tert*-butylperoxid versetzte. Das Triphenylgermylderivat **12** bildete sich unter den gleichen Bedingungen, auch wenn kein Katalysator zugegeben wurde. Bei dieser Umsetzung durfte allerdings das heiße Reaktionsgemisch nicht mit dem Luftsauerstoff in Berührung kommen, weil sonst als einziges Produkt Hexaphenyldigermoxan isoliert werden konnte. Ausschließlich diese Substanz bildete sich auch, wenn man die Reaktion unter Argon in Gegenwart von Pt/C durchführte. Wahrscheinlich reicht die geringe Menge des an der Katalysator-Oberfläche adsorbierten Sauerstoffs aus, die Additionsreaktion vollständig zu unterbinden.

Die physikalischen Daten der Produkte **11** und **12** stimmen mit den in der Literatur<sup>4,5)</sup> angegebenen überein. Die dort beschriebene außergewöhnliche Hydrolysebeständigkeit des Germylhydrazins **12** konnte allerdings nicht ganz bestätigt werden. Die Substanz zersetzt sich beim Stehenlassen an feuchter Luft langsam, wobei sie sich durch das entstehende Hydrazobenzol zunehmend gelb färbt.

#### 4. Spektren und Struktur

Die Konstitution der Hydrosilylierungs- und Hydrogermylierungsprodukte **1–12** wurde durch Elementaranalysen sowie durch IR- und massenspektroskopische Untersuchungen gesichert. Nur von den vom Tetraphenyldisilan abgeleiteten Derivaten **9** und **10** waren keine Massenspektren zu erhalten, weil sie sich beim Aufheizen im Massenspektrometer zersetzten.

Die IR-Spektren der Produkte **1–10** zeigen neben den für den jeweiligen Silyl- oder Germylsubstituenten charakteristischen Banden jeweils eine starke bis mittelstarke N–H-Valenzschwingungsbande zwischen 3305 und 3275 cm<sup>-1</sup>, zwei starke Carbonylbanden zwischen 1750 und 1680 cm<sup>-1</sup>, die CNH-Amidbande mit wechselnder Intensität zwischen 1520 und 1495 cm<sup>-1</sup> und die starke C–O-Valenzschwingung der Estergruppen bei 1250–1235 cm<sup>-1</sup>. Diese Absorptionen und das Fehlen der Metall-Wasserstoff-Valenzschwingungen dürfen als Beweis für die Bildung der M–N–N–H-Struktureinheit gewertet werden. Eine gewisse Sonderstellung nimmt das Spektrum von **9** ein. Es enthält drei N–H-Valenzschwingungen bei 3400 (s), 3250 (m) und 3150 (m) cm<sup>-1</sup>, die Amidbande fällt vermutlich mit der O–CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung bei 1485 cm<sup>-1</sup> zusammen und auch im Bereich der Esterbande zwischen 1200 und 1320 cm<sup>-1</sup> weicht es deutlich von denen vergleichbarer Produkte ab. Aus der Beobachtung, daß das Spektrum der in Tetrahydrofuran gelösten Substanz nur eine N–H-Absorption bei 3400 cm<sup>-1</sup> mit einer Schulter bei 3300 cm<sup>-1</sup> enthält, darf geschlossen werden, daß diese Unterschiede auf starke Wasserstoffbrückenbindungen im kristallinen Zustand zurückzuführen sind. In den Spektren der öligen Additionsprodukte **3**, **4**, **7** und **8** fallen wegen der schlechteren Auflösung die beiden Carbonylabsorptionen zu einer breiten Bande zusammen. Bei **11** und **12** liegt die N–H-Valenzschwingung bei 3355 bzw. 3345 cm<sup>-1</sup>. Die daneben auftretenden starken Banden können den C–H-Valenzschwingungen und den Deformationsschwingungen der monosubstituierten Benzolringe zugeordnet werden.

Tab. 2. 70-eV-Massenspektren der Additionsprodukte von Triphenylsilan und Triphenylgerman an die Azodicarbonsäureester

| Bruchstück  | <i>m/e</i> (% rel. Intens.)                 |                               |   |   |
|---|---|-------------------------------|---|---|
|   | <b>1</b>                                    | <b>2</b>                      | <b>5</b>  | <b>6</b>                                    |
|   | M = Si<br>R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | M = Si<br>R = CH <sub>3</sub> | M = Ge <sup>a)</sup><br>R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | M = Ge <sup>a)</sup><br>R = CH <sub>3</sub> |
| Molekülpeak M <sup>+</sup>                                  | 434 (14.9)                                  | 406 (16.5)                    | 480 (21.2)  | 452 (32.2)                                  |
| M <sup>+</sup> - (ROH)                                      | 388 (0.6)                                   | 374 (5.8)                     |   |   |
| M <sup>+</sup> - (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )           | 357 (49.0)                                  | 329 (100.0)                   | 403 (3.9)   | 375 (2.3)                                   |
| M <sup>+</sup> - (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + ROH)      | 311 (6.0)                                   | 297 (9.8)                     |   |   |
| Ph <sub>3</sub> MN <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> |   | 289 (26.3)                    |   |   |
| (Ph <sub>3</sub> M) <sup>+</sup>                            | 259 (100.0)                                 | 259 (90.8)                    | 305 (100.0)   | 305 (100.0)                                 |
| M <sup>+</sup> - (2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )          |   | 252 (8.2)                     |   |   |
| Ph <sub>2</sub> M-OR <sup>+</sup>                           | 227 (18.5)                                  | 213 (68.0)                    | 273 (4.0)   | 259 (5.6)                                   |
| Ph <sub>2</sub> M-OH <sup>+</sup>                           | 199 (16.0)                                  | 199 (3.0)                     | 245 (1.1)   |   |
| Ph <sub>2</sub> MH <sup>+</sup>                             |   | 183 (24.8)                    |   |   |
| PhMC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>               | 181 (39.1)                                  | 181 (21.4)                    | 227 (39.4 <sup>b)</sup> )                                 | 227 (22.2 <sup>b)</sup> )                   |
| PhMC <sub>4</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>               | 155 (9.0)                                   | 155 (3.1)                     | 201 (0.7)   | 201 (0.7)                                   |
| PhMN <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>               |   | 136 (26.0)                    |   |   |
| (PhM) <sup>+</sup>  | 105 (26.0)                                  | 105 (14.5)                    | 151 (50.3)  | 151 (35.0)                                  |

<sup>a)</sup> Die angegebenen Massenzahlen sind für das Isotop <sup>74</sup>Ge berechnet.

<sup>b)</sup> Bei dieser Massenzahl überlagern sich die Isotopenpeaks mehrerer Bruchstücke mit kleinem Massenunterschied.

Tab. 3. 70-eV-Massenspektren der Additionsprodukte von Triäthylsilan und Triäthylgerman an die Azodicarbonsäureester

| Bruchstück  | <i>m/e</i> (% rel. Intens.)                 |                               |   |   |
|---|---|-------------------------------|---|---|
|   | <b>3</b>                                    | <b>4</b>                      | <b>7</b>  | <b>8</b>                                    |
|   | M = Si<br>R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | M = Si<br>R = CH <sub>3</sub> | M = Ge <sup>a)</sup><br>R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | M = Ge <sup>a)</sup><br>R = CH <sub>3</sub> |
| Molekülpeak M <sup>+</sup>  | 290 (2.4)                                   | 262 (1.0)                     | 336 (1.8)   | 308 (1.4 <sup>b)</sup> )                    |
| M <sup>+</sup> - (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )                                       | 261 (100.0)                                 | 233 (100.0)                   | 307 (100.0)   | 279 (100.0)                                 |
| M <sup>+</sup> - (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + ROH)                                  | 215 (43.0)                                  | 201 (63.0)                    | 261 (28.4)  | 247 (60.4)                                  |
| M <sup>+</sup> - (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + ROH + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) | 187 (34.0)                                  | 173 (3.7)                     | 233 (3.2)   |   |
| Ä <sub>t2</sub> M-OR <sup>+</sup>   | 131 (47.0)                                  | 117 (70.5)                    | 177 (29.8 <sup>b)</sup> )                                 | 163 (90.8 <sup>b)</sup> )                   |
| (Ä <sub>t3</sub> M) <sup>+</sup>  | 115 (13.9)                                  | 115 (4.7)                     | 161 (15.2 <sup>b)</sup> )                                 | 161 (92.2 <sup>b)</sup> )                   |
| Ä <sub>t2</sub> M-OH <sup>+</sup>   | } 103 (32.2)                                | 103 (2.2)                     | } 149 (4.8 <sup>b)</sup> )                                | 135 (31.4 <sup>b)</sup> )                   |
| Ä <sub>t</sub> MH-OR <sup>+</sup>   |   | 89 (34.1)                     |   |   |
| Ä <sub>t</sub> MH-OH <sup>+</sup>   | 75 (21.3)                                   | 75 (2.7)                      |   |   |
| Ä <sub>t</sub> MH <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | 59 (24.4)                                   | 59 (23.4)                     | 105 (26.0 <sup>b)</sup> )                                 | 105 (89.5 <sup>b)</sup> )                   |
| (Ä <sub>t</sub> M) <sup>+</sup>   | 57 (3.1)                                    | 57 (2.3)                      | 103 (26.6 <sup>b)</sup> )                                 | 103 (81.0 <sup>b)</sup> )                   |

<sup>a)</sup> Die angegebenen Massenzahlen sind für das Isotop <sup>74</sup>Ge berechnet.

<sup>b)</sup> Bei dieser Massenzahl überlagern sich die Isotopenpeaks mehrerer Bruchstücke mit kleinem Massenunterschied.

Die Tab. 2 und 3 enthalten die intensivsten Bruchstücke aus den 70-eV-Massenspektren der Produkte 1-8 mit ihrer Zuordnung. Die Molekülionen zerfallen auf zwei unabhängigen Wegen. Nach dem einen wird die Metall-Stickstoff-Bindung

gespalten unter Bildung des Triorganylsilyl- bzw. Triorganylgermylkations, deren weiterer Abbau in allen Spektren ebenfalls zu beobachten ist. Beim zweiten Zerfallsweg wird primär ein an das Metall gebundener Aryl- oder Alkylrest als Radikal abgespalten. Bei den Additionsprodukten **1** und **2** konnte als dritte Alternative die Abspaltung eines Moleküls des jeweiligen Alkohols aus einer Estergruppierung beobachtet werden. Das Auftreten der Bruchstücke  $\text{Ph}_2\text{M}-\text{OR}^+$  bzw.  $\text{Ät}_2\text{M}-\text{OR}^+$  in allen aufgeführten Spektren darf als ein Beweis für die übereinstimmende Struktur der Verbindungen **1**–**8** gewertet werden.

Wie bereits erwähnt, enthielten die Spektren der Additionsprodukte von Triäthylgerman an die Azodicarbonsäureester neben den erwarteten auch noch die sehr schwachen Molekülpeaks der 1,2-Bis(triäthylgermyl)hydrazin-1,2-dicarbonsäureester bei  $m/e = 496$  bzw.  $m/e = 468$ . Der Molekülpeak des Methylsterderivats **8** bei  $m/e = 308$  wird durch ein Bruchstück überlagert, das sich vermutlich von dem genannten Disproportionierungsprodukt der Massenzahl 468 ableitet. Deshalb mußte in diesem Fall anstelle der massenspektrometrischen eine dampfdruckosmetrische Molekülmasse-Bestimmung durchgeführt werden.

Die 70-eV-Massenspektren der Substanzen **11** und **12** zeigen den Molekülpeak bei  $m/e = 442$  bzw.  $m/e = 488$  mit der berechneten Isotopenverteilung. In beiden tritt das Triphenylsilyl- bzw. Triphenylgermylkation als intensivstes Bruchstück auf. Neben den Abbauprodukten dieser Ionen sind Fragmentierungsprodukte der Zusammensetzung  $\text{Ph}_3\text{M}-\text{NHPh}^+$  bei  $m/e = 351$  (18.5%) bzw.  $m/e = 397$  (31.9%) und  $\text{Ph}_2\text{M}-\text{NHPh}^+$  bei  $m/e = 274$  (9.7%) bzw.  $m/e = 320$  (0.9%) zu beobachten.

Über die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Triphenylgermylhydrazin-1,2-dicarbonsäureester **5** und **6** haben wir bereits kurz berichtet<sup>3)</sup>. Der gleiche Effekt ist auch bei den entsprechenden Additionsprodukten **1** und **2** von Triphenylsilan zu beobachten, nur daß hier eine Aufspaltung der breiten Resonanzlinien erst bei tieferer Temperatur auftritt. In der Zwischenzeit wurde das Spektrum des Triphenylgermylhydrazin-1,2-dicarbonsäure-dimethylesters (**6**), gelöst in Hexadeuterioacetone mit TMS als innerem Standard, im Temperaturbereich zwischen  $-6^\circ\text{C}$  und  $+128^\circ\text{C}$  eingehender untersucht. Es zeigt bei  $-6^\circ\text{C}$  vier intensive Linien bei  $\tau = 6.40, 6.61, 6.64$  und  $6.71$  neben vier schwachen bei  $\tau = 6.37, 6.52, 6.54$  und  $6.68$ , von denen die letzteren beim Aufheizen zunächst mit den benachbarten intensiven Signalen zusammenfallen. Aufgrund ihrer geringen chemischen Verschiebung ergeben dann bei  $+41^\circ\text{C}$  auch die Resonanzen bei  $\tau = 6.61$  und  $6.64$  ein breites Singulett bei  $\tau = 6.62$ . Die beiden äußeren Singuletts liegen bei  $\tau = 6.42$  und  $6.72$ . Bei weiterem Aufheizen koaleszieren auch diese zu einem Singulett, dessen chemische Verschiebung mit der des mittleren Signals so gut übereinstimmt, daß auch bei  $+128^\circ\text{C}$  nur eine Linie bei  $\tau = 6.58$  mit einer Schulter zu tieferem Feld zu beobachten ist. Die reversiblen Veränderungen des Spektrums deuten auf zwei nebeneinander vorliegende Gleichgewichte mit unterschiedlichen Energiebarrieren hin. Wir vermuten, daß neben einer behinderten Rotation um die N–N-Bindung oder einer langsamen Inversion eines Stickstoffatoms, die zu vier unterschiedlichen Methylsignalen führen sollten, eine behinderte Rotation um die N–CO-Bindung einer Amidgruppe<sup>19)</sup> die weitere Aufspaltung in acht Linien hervorruft.

<sup>19)</sup> G. J. Bishop, B. J. Price und I. O. Sutherland, J. C. S. Chem. Commun. 1967, 672.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für eine finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet. Für die Anfertigung der Massen- und NMR-Spektren sowie für die Durchführung der dampfdruckosmetrischen Molekülmasse-Bestimmungen danken wir den Herren Dr. K. Glinka, Dipl.-Chem. J. Hahn und Dipl.-Chem. B. Volland.

## Experimenteller Teil

Verwendete Geräte: Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät IR 10 der Beckman Instruments, Inc., die NMR-Spektren mit dem NMR-Spektrometer KIS 2 der Spectrospin AG und die Massenspektren mit dem Gerät Atlas CH 4 der Firma Varian MAT registriert. Die Molekülmasse-Bestimmungen wurden mit einem Knauer-Dampfdruckosmometer durchgeführt.

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Dornis & Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr, angefertigt. Die Schmelzpunkte wurden in Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

### *Triphenylsilylhydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester (1)*

a) *Reaktion in siedendem Benzol*: 4.2 g (16 mmol) Triphenylsilan und 2.8 g (16 mmol) Azodicarbonsäure-diäthylester wurden in 50 ml wasserfreiem Benzol 11 d zum Sieden erhitzt. Die dabei resultierende Entfärbung war stärker, wenn man dem Reaktionsgemisch 0.5 ml Di-*tert*-butylperoxid als Radikalbildner zusetzte. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das verbleibende orangegefärbte Öl wurde mit 100 ml Petroläther digeriert, wobei **1** auskristallisierte. Bei einer Umsetzung in Gegenwart von 0.3 g *p*-Benzochinon konnte kein Additionsprodukt isoliert werden.

b) *Reaktion unter Bestrahlung*: Eine Lösung von 2.1 g (8 mmol) Triphenylsilan und 1.4 g (8 mmol) Azoester in 25 ml absol. Benzol wurde bei Raumtemp. in einem ringförmigen Glasgefäß, das über den Kühlmantel der Bestrahlungsapparatur geschoben war, 3.5 h mit einem 150-Watt-Hg-Hochdruck-Quarzbrenner bestrahlt. Während der Reaktion erwärmte sich die Lösung um etwa 10–15°C. Das Reaktionsgemisch wurde wie unter a) aufgearbeitet.

Die Ausbeuten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in Methylenchlorid gelöst und die mit Petroläther versetzte Lösung langsam eingedunstet. Dabei kristallisierte **1** in farblosen Nadeln aus. Schmp. 118°C.

IR (KBr): 3295 m, 3075 s, 3050 s, 3005 s, 2980 s, 2940 s, 2910 s, 1965 s, 1895 s, 1830 s, 1745 st, 1700 st, 1590 s, 1565 s, 1515 m, 1485 s, 1460 s, 1430 m, 1390 s, 1375 m, 1310 st, 1240 st, 1210 st, 1195 s, 1175 s, 1115 st, 1105 m, 1095 m, 1050 m, 1010 s, 995 s, 910 s, 790 s, 770 s, 740 m, 705 st, 695 st, 675 s, 530 st, 505 st, 450 s, 420 s, 380 s cm<sup>-1</sup>.

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Si (434.6) Ber. C 66.33 H 6.03 N 6.45 Si 6.46

Gef. C 66.94 H 6.08 N 6.50 Si 6.41 Mol.-Masse 434 (MS)

*Triphenylsilylhydrazin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester (2)*: Lösungen, die in 50 ml wasserfreiem Benzol 4.2 g (16 mmol) Triphenylsilan, 2.34 g (16 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester und gegebenenfalls 0.5 ml Di-*tert*-butylperoxid als Katalysator enthielten, wurden 11 d unter Rückfluß erhitzt bzw. 3.5 h mit UV-Licht bestrahlt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Wegen der außerordentlichen Hydrolyseempfindlichkeit von **2** mußten alle Operationen unter Argon durchgeführt werden. Bei der Addition in siedendem Benzol ohne Katalysator betrug die Ausb. 38%. Sie erhöhte sich durch Zugabe des Kettenstarters auf 70.5%. Beim Bestrahlen der Lösung in Gegenwart des Peroxids bildete sich **2** mit 85% Ausb. Farblose Nadeln; Schmp. 152–156°C (aus Methylenchlorid/Petroläther).

IR (KBr): 3300 m, 3070 s, 3050 s, 3030 s, 3010 s, 2995 s, 2950 s, 1965 s, 1895 s, 1820 s, 1740 st, 1715 st, 1620 s, 1590 s, 1565 s, 1495 m, 1482 m, 1450 m, 1428 st, 1380 m, 1325 m, 1275 st, 1235 st, 1212 st, 1185 m, 1155 s, 1110 st, 1105 st, 1085 m, 1060 m, 1045 m, 1022 s, 985 s, 975 s, 950 s, 870 s, 790 s, 758 s, 735 m, 700 st, 690 st, 670 m, 610 s, 522 st, 500 st, 495 st, 450 s, 420 s, 385 s, 365 s  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$  (406.5) Ber. C 65.00 H 5.46 N 6.89 Si 6.91

Gef. C 65.00 H 5.83 N 6.95 Si 6.76 Mol.-Masse 406 (MS)

*Triäthylsilylhydrazin-1,2-dicarbonensäure-diäthylester* (3): Lösungen von 1.86 g (16 mmol) Triäthylsilan und 2.8 g (16 mmol) Azodicarbonensäure-diäthylester in 50 ml wasserfreiem Benzol wurden wie oben beschrieben 11 d erhitzt oder 3.5 h bestrahlt. Bei den katalysierten Reaktionen wurden 0.5 ml Di-*tert*-butylperoxid zugesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurden die überschüss. Ausgangssubstanzen i. Ölpumpenvak. abdestilliert. 3 blieb als schwach gelbgefärbtes, viskoses Öl zurück, aus dem die letzten Reste Azoester nicht entfernt werden konnten. Die Ausbeuten der vergleichbaren Umsetzungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Beim Bestrahlen einer Lösung von 3.0 g (17.3 mmol) Azoester, 2.0 g (17.3 mmol) Triäthylsilan und 0.5 ml Peroxid in 35 ml absol. Benzol bildete sich 3 mit einer Ausb. von 4.5 g (90%).

IR (Film): 3305 st, 2990 st, 2965 st, 2950 st, 2920 st, 2885 st, 1750 bis 1700 (breit) st, 1510 m, 1465 m, 1450 st, 1400 st, 1370 st, 1300 st, 1230 (breit) st, 1175 st, 1095 st, 1055 st, 1020 st, 1005 st, 990 s, 905 s, 860 s, 810 s, 785 m, 765 m, 730 st, 695 m, 600 s, 590 s, 470 s, 445 s, 390 s, 350 s  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$  (290.5) Ber. C 49.62 H 9.02 N 9.65

Gef. C 49.25 H 8.12 N 10.49 Mol.-Masse 290 (MS)

*Triäthylsilylhydrazin-1,2-dicarbonensäure-dimethylester* (4): 5.58 g (48 mmol) Triäthylsilan, 7.0 g (48 mmol) Azodicarbonensäure-dimethylester und 1.5 ml Di-*tert*-butylperoxid wurden in 150 ml absol. Benzol 11 d unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde, wie bei dem Äthylesterderivat 3 beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 6.8 g (54%) eines hochviskosen, gelben Öls.

IR (Film): 3300 st, 3000 st, 2950 st, 2920 st, 2880 st, 1740 bis 1710 (breit) st, 1510 m, 1500 m, 1440 m, 1415 m, 1320 m, 1235 m, 1090 m, 1060 m, 1000 m, 905 s, 890 s, 875 s, 810 s, 785 s, 760 m, 725 m, 695 m, 600 s, 585 s, 450 s, 395 s, 380 s  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}$  (262.4) Ber. C 45.78 H 8.45 N 10.68

Gef. C 46.25 H 7.75 N 11.39 Mol.-Masse 262 (MS)

*Triäthylgermylhydrazin-1,2-dicarbonensäure-diäthylester* (7): Eine Lösung von 2.8 g (16 mmol) Azodicarbonensäure-diäthylester und 2.57 g (16 mmol) Triäthylgerman in 50 ml absol. Benzol wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt. Aus dem nur noch schwach gelbgefärbten Reaktionsgemisch wurden das Lösungsmittel und die überschüss. Ausgangssubstanzen i. Vak. abdestilliert. 7 blieb als schwachgelbes, viskoses Öl zurück. Ausb. 5.1 g (95%).

IR (Film): 3295 st, 2980 st, 2960 st, 2935 st, 2910 st, 2880 st, 2830 s, 1740 bis 1700 (breit) st, 1510 m, 1480 m, 1465 m, 1445 m, 1415 m, 1395 m, 1370 m, 1330 m, 1310 m, 1285 m, 1240 st, 1210 m, 1170 m, 1090 m, 1075 m, 1010 m, 970 s, 900 s, 855 s, 780 s, 760 s, 700 m, 665 s, 585 m, 540 s, 450 s  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{GeN}_2\text{O}_4$  (335.0) Ber. C 43.03 H 7.82 N 8.36

Gef. C 43.25 H 7.60 N 8.85 Mol.-Masse 336 (MS, bez. auf  $^{74}\text{Ge}$ )

*Triäthylgermylhydrazin-1,2-dicarbonensäure-dimethylester* (8): 2.4 g (16.4 mmol) Azodicarbonensäure-dimethylester und 2.65 g (16.5 mmol) Triäthylgerman in 50 ml absol. Benzol wurden

48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und der überschüss. Ausgangssubstanzen i. Vak. blieb **8** als hochviskoses, schwachgelbes Öl zurück. Ausb. 4.9 g (97%).

IR (Film): 3300 st, 2950 st, 2910 st, 2875 st, 1750 bis 1670 (breit) st, 1510 m, 1440 st, 1350 st, 1320 st, 1240 st, 1200 m, 1080 m, 1055 m, 1020 m, 1010 m, 970 s, 895 s, 865 s, 845 s, 780 m, 760 m, 700 m, 660 s, 585 m, 540 s, 410 s, 380 s, 325 s  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{GeN}_2\text{O}_4$  (306.9) Ber. C 39.14 H 7.23 N 9.13  
Gef. C 39.03 H 7.52 N 10.00  
Mol.-Masse 310 (dampfdruckosmometr. in Benzol)

*1,1,2,2-Tetraphenyldisilan-1,2-bis(hydrazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylester)* (**9**): 3.0 g (8.2 mmol) Tetraphenyldisilan, 2.84 g (16.4 mmol) Azodicarbonsäure-diäthylester und 1 ml Di-*tert*-butylperoxid wurden in 30 ml absol. Benzol unter Rückfluß erhitzt. Nach 11 d wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der zähe, ölige Rückstand in Äther aufgenommen. Beim Versetzen der Lösung mit Petroläther fiel ein gelbes Öl aus, das langsam kristallin wurde. Nach Vertreiben des Äthers im Argonstrom wurde die klebrige Substanz über eine Fritte filtriert und in Methylenchlorid gelöst. Versetzte man die Lösung wieder mit Petroläther und dunstete das Methylenchlorid im Argonstrom ab, so erhielt man 2.5 g einer farblosen Festsubstanz, die zu etwa 70% aus dem Additionsprodukt **9** bestand. Diese wurde mehrmals mit warmem Äther digeriert, wobei **9** als farbloses, mikrokristallines Pulver ungelöst zurückblieb. Zers.-P. 184–185°C. Ausb. 30%.

IR (KBr): 3400 s, 3250 m, 3150 m, 3080 s, 3055 m, 3000 m, 2990 m, 2940 s, 2920 s, 1960 s, 1895 s, 1820 s, 1730 st, 1680 st, 1590 s, 1570 s, 1485 m, 1465 m, 1445 m, 1430 st, 1415 m, 1400 m, 1375 st, 1340 st, 1315 st, 1275 m, 1220 st, 1170 s, 1155 s, 1100 st, 1090 m, 1060 st, 1025 s, 1015 s, 1005 s, 998 s, 915 s, 890 s, 855 s, 805 s, 780 m, 760 m, 735 m, 695 st, 620 s, 570 s, 500 m, 470 st, 445 m, 415 s, 370 m, 340 m  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_8\text{Si}_2$  (714.9) Ber. C 60.48 H 5.92 N 7.84 Si 7.86  
Gef. C 59.78 H 6.02 N 7.94 Si 7.93  
Mol.-Masse 718 (dampfdruckosmometr. in THF)

*1,1,2,2-Tetraphenyldisilan-1,2-bis(hydrazin-1,2-dicarbonsäure-dimethylester)* (**10**): 3.0 g (8.2 mmol) Tetraphenyldisilan und 2.36 g (16.2 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester wurden zusammen mit 1 ml Di-*tert*-butylperoxid in 50 ml wasserfreiem Benzol unter Rückfluß erhitzt. Nach 11 d wurde eventuell ausgefallenes reines Additionsprodukt **10** unter Argon abfiltriert und aus dem Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das verbleibende zähe, gelbe Öl wandelte sich beim Digerieren mit Methylenchlorid/Petroläther langsam in eine farblose Festsubstanz um. Sie wurde nach Vertreiben des Methylenchlorids im Argonstrom abfiltriert und mehrmals mit warmem Äther digeriert, wobei **10** als farbloses, mikrokristallines Pulver ungelöst zurückblieb. Gesamtausb. im Durchschnitt 55%. Zers.-P. 208–209°C.

IR (KBr): 3305 st, 3070 s, 3050 s, 3020 m, 2965 m, 2890 s, 2850 s, 1980 s, 1920 s, 1900 s, 1840 s, 1750 st, 1695 st, 1587 s, 1522 st, 1485 s, 1460 s, 1435 st, 1430 st, 1390 s, 1315 st, 1248 st, 1210 st, 1190 m, 1155 s, 1125 s, 1105 st, 1085 m, 1050 m, 1025 s, 995 s, 970 s, 950 s, 915 s, 855 s, 790 m, 760 s, 740 m, 698 st, 680 m, 635 s, 585 s, 530 s, 487 st, 477 st, 450 m, 405 s, 380 s, 340 m  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_8\text{Si}_2$  (658.8) Ber. C 58.34 H 5.20 N 8.51 Si 8.53  
Gef. C 58.94 H 5.37 N 8.30 Si 8.35

Die Mol.-Masse konnte wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nicht bestimmt werden.

*1,2-Diphenyl-1-(triphenylsilyl)hydrazin* (**11**): 4.2 g (16 mmol) Triphenylsilan und 4.0 g (22 mmol) Azobenzol wurden unter Rühren in trockenem Stickstoffstrom auf 140°C erhitzt.

Azobenzol wurde im Überschuß eingesetzt, um die aus der Sublimation in den kälteren Teil des Kolbens resultierenden Verluste auszugleichen. Die Schmelze wurde zunächst mit 0.4 g und nach 2 h mit weiteren 0.2 g Di-*tert*-butylperoxid versetzt. Nach 7 h Reaktionszeit wurde das erkaltete Reaktionsgemisch mit 50 ml Petroläther digeriert, wobei **11** ungelöst zurückblieb. Ausb. 2.1 g (30%). Farblose Nadeln mit Schmp. 141°C (aus Ligroin/Benzol). Lit.-Schmp. 140–141°C<sup>4</sup>).

IR (KBr): 3355 st, 3080 m, 3060 m, 3030 m, 3010 m, 1960 s, 1930 s, 1915 s, 1890 s, 1850 s, 1825 s, 1775 s, 1710 s, 1600 st, 1570 m, 1495 st, 1485 st, 1455 s, 1430 st, 1385 s, 1320 s, 1310 m, 1270 m, 1240 st, 1185 s, 1155 s, 1140 m, 1110 st, 1085 m, 1070 s, 1025 m, 990 m, 925 m, 880 s, 870 s, 825 s, 815 s, 750 st, 735 st, 705 st, 690 st, 675 m, 630 s, 615 s, 550 m, 525 m, 495 st, 440 m, 420 s, 360 s cm<sup>-1</sup>.

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>Si (442.6) Ber. C 81.41 H 5.92 N 6.33 Si 6.35

Gef. C 81.40 H 5.70 N 6.42 Si 6.38 Mol.-Masse 442 (MS)

*1,2-Diphenyl-1-(triphenylgermyl)hydrazin (12)*: 1.0 g (3.3 mmol) Triphenylgerman und 1.0 g (5.5 mmol) Azobenzol wurden in einem mit trockenem Argon gefüllten Kolben unter Rühren 20 h auf 130°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Schmelze mit 50 ml Petroläther digeriert, wobei **12** ungelöst zurückblieb. Ausb. 1.1 g (68%). Farblose Nadeln mit Schmp. 144–145°C (aus Ligroin/Benzol). Lit.-Schmp. 142–143°C<sup>5</sup>).

IR (KBr): 3345 st, 3070 m, 3050 m, 3035 m, 3020 m, 3000 m, 1960 s, 1885 s, 1835 s, 1820 s, 1770 s, 1690 s, 1660 s, 1595 st, 1575 m, 1530 s, 1495 st, 1482 st, 1450 m, 1430 st, 1380 s, 1335 s, 1320 s, 1307 m, 1280 st, 1275 st, 1245 st, 1182 m, 1170 s, 1155 m, 1130 m, 1090 st, 1065 s, 1022 m, 995 m, 988 m, 965 s, 950 s, 910 s, 890 m, 875 s, 850 s, 830 s, 815 s, 745 st, 730 st, 720 m, 690 st, 670 m, 665 m, 625 s, 615 s, 535 s, 510 s, 468 m, 455 st, 330 st, 310 m cm<sup>-1</sup>.

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>GeN<sub>2</sub> (487.2) Ber. C 73.97 H 5.38 Ge 14.90 N 5.75

Gef. C 73.13 H 5.63 Ge 15.10 N 5.93

Mol.-Masse 488 (MS, bez. auf <sup>74</sup>Ge)

[230/73]