

Synthesen mit Verbindungen $R_3M-Hg-MR_3$, XVI¹⁾

(Silylamino)methylradikale und ihre Dimeren

Wilhelm P. Neumann²⁾* und Friedrich Werner³⁾

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Dortmund,
Otto-Hahn-Straße, D-4600 Dortmund 50

Eingegangen am 1. März 1978

Schiffsche Basen $ArRC=NR'$ **1** bzw. **8** bilden mit $(Me_3Si)_2Hg$ beim Erwärmen oder Belichten spontan und glatt die Radikale $ArRC^*-NR'SiMe_3$ **3** bzw. **9**. Diese stehen im Gleichgewicht mit den entsprechenden Dimeren, den 1,2-Diaminoethanen **4** bzw. **10**. Die Gleichgewichte sind stark abhängig vom sterischen Druck in den Dimeren. Mit $R=Me$ isoliert man jedoch schließlich quantitativ die Produkte der Disproportionierung **6** und **7**. ESR-Daten von **3** und **9** werden angegeben. Sie werden beeinflusst von der Raumerfüllung am C- und N-Atom.

Syntheses with Compounds $R_3M-Hg-MR_3$, XVI¹⁾

(Silylamino) methyl Radicals and Their Dimers

Schiff bases $ArRC=NR'$ **1** and **8** react with $(Me_3Si)_2Hg$ to give the radicals $ArRC^*-NR'SiMe_3$ **3** and **9**, resp., smoothly and spontaneously upon heating or irradiation. The latter are in equilibrium with the corresponding dimers, the 1,2-diaminoethanes **4** and **10**. The equilibria depend strongly on the steric strain in the dimers. Finally, with $R=Me$ the disproportionation products **6** and **7** are isolated quantitatively. ESR data of **3** and **9** are given. They are influenced by the bulkiness of the substituents at the C and N atoms.

Hochsubstituierte Ethane und die Ursachen ihrer Dissoziation in entsprechende Methylradikale werden, nach grundlegenden Arbeiten von Ziegler⁴⁾, zur Zeit eingehend untersucht. Man fand sowohl bei Trialkyl(aryl)methyl-⁵⁾ wie bei Ketylradikalen $RR'C^*-OMMe_3$, $M=Si, Ge, Sn$ ^{2, 6)}, neben der erwarteten Mesomeriestabilisierung durch Arylreste überraschend starke Einflüsse raumerfüllender Substituenten auf die kinetische Stabilität der Radikale.

So war es für uns von Interesse, entsprechende (Silylamino)methylradikale $ArRC^*-NR'SiMe_3$ zu untersuchen, zumal über derartige Radikale bei Beginn unserer Untersuchungen³⁾ offensichtlich nichts bekannt war. Später berichteten Ingold et al.⁷⁾ über das ESR-Spektrum von $tBu_2C^*NHSiR_3$, $R=Me, Ph$, durch Addition von Silylradikalen an das Imin dargestellt, sowie über die Disproportionierung dieses Radikals.

¹⁾ XV. Mittel.: F. Werner, W. P. Neumann und H.-P. Becker, J. Organomet. Chem. **97**, 389 (1975).

²⁾ Vorgetragen beim 2nd International Symposium on Organic Free Radicals, Aix-en-Provence, 18. 7. 1977.

³⁾ Teil der Dissertation F. Werner, Univ. Dortmund 1974.

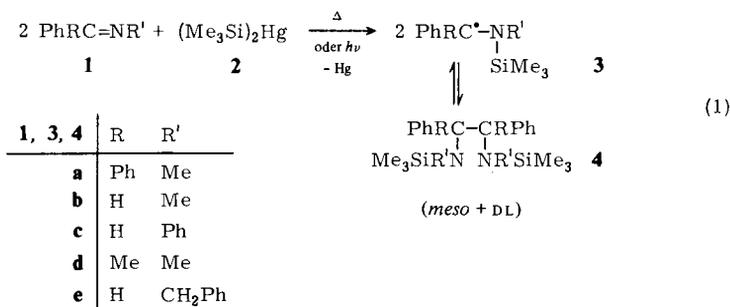
⁴⁾ Übersicht: K. Ziegler, Angew. Chem. **61**, 168 (1949).

⁵⁾ H. D. Beckhaus und Ch. Rüchardt, Tetrahedron Lett. **1977**, 849, dort weitere Lit.

⁶⁾ W. P. Neumann, B. Schroeder und M. Ziebarth, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 2279.

⁷⁾ R. A. Kaba, D. Griller und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6202 (1974).

Erwärmt man die Schiffsche Base **1a** mit dem für schonende Silylierungen bewährten Reagenz **2**⁸⁾ in Lösung mehrere Stunden auf 50°C, so färbt sich diese intensiv rot. Das selbe erreicht man durch Photolyse schon bei Raumtemperatur. Es entsteht ein sehr intensives ESR-Signal, das nach Verdünnen gut meßbar ist, siehe Abb. 1 und Tab. 1. Es entspricht dem Radikal **3a**, das selbst bei -90°C nur wenig Neigung zur Dimerisierung zu **4a** zeigt. Bei +60°C zersetzt es sich allmählich unter Entfärbung.



In Gl. (1) dürfte ein Silylradikal angreifendes Agens sein, denn **3a** entsteht auch aus **1a** und Et_3SiH , wenn man in Gegenwart von tBu_2O_2 bestrahlt und so Silylradikale erzeugt. (Die verschiedene Alkylierung am Si beeinflusst das ESR-Spektrum nicht.)

Photolysiert man **1a** mit $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$, so entsteht das ESR-Signal des entsprechend gemylierten Radikals, bis auf kleine Abweichungen am Rand identisch mit dem in Abb. 1.

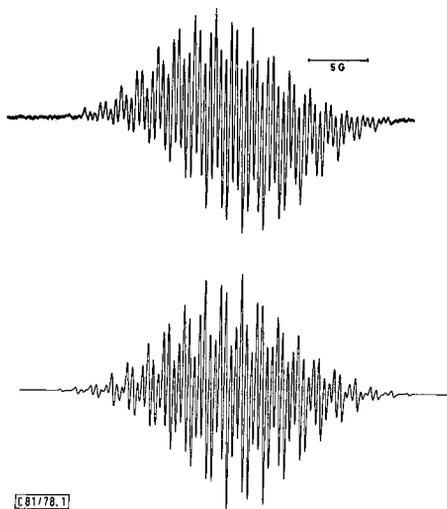


Abb. 1. ESR-Signal des Radikals $\text{Ph}_2\text{C}^{\bullet} - \text{N}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ (**3a**), oben, Simulation (Lorentz-Kurve), unten

Eine merkliche Mesomeriestabilisierung von **3a** durch die Aminogruppe oder gar den Silylrest ist nicht gegeben, da bereits die N-Kopplung sehr klein ist, siehe Tab. 1. Da die

⁸⁾ Übersicht: W. P. Neumann und K. Reuter, Organomet. Chem. Rev., im Druck.

entsprechende Sauerstoffverbindung, Bis(trimethylsilyl)benzpinacol, erst ab $+70^\circ\text{C}$ ⁹⁾ merklich dissoziiert, ist die starke Dissoziation von **4a** noch bei -90°C offensichtlich eine Folge des sterischen Druckes des NMeSiMe_3 -Restes am zentralen C-Atom.

Ersatz von Ph durch H fördert die Dimerisierung beträchtlich: **1b**, das auch in siedendem n-Hexan praktisch nicht mit **2** reagiert, leicht jedoch bei Photolyse und Raumtemperatur, bildet **4b** in guten Ausbeuten. Selbst bei 220°C neigt **4b** nicht zur Dissoziation, es erscheint kein ESR-Signal. Hydrolyse liefert das freie Ethandiamin **5**, Gl. (2).



An der Stabilität des Dimeren ändert auch Einführung einer Phenylgruppe am N nichts, **4c** entsteht analog aus **1c**, dissoziiert aber ebenfalls nicht bis 220°C . **4b** und **4c** bestehen erwartungsgemäß aus einem Gemisch der *meso*- und der *DL*-Verbindung.

Die Konstitution **4c** ist mittels NMR und MS gesichert, jedoch ist das Verhältnis von *meso*- und *DL*-Form abweichend von der statistischen Verteilung 3:1, wobei eine Zuordnung noch nicht möglich ist. Das in geringerer Menge anfallende Isomere geht weder bei längerem Erhitzen auf 220°C noch nach mehrtägigem Bestrahlen mit der Tageslichtlampe in das ursprüngliche Gemisch über. Analoge Beispiele sind bekannt¹⁰⁾.

1d reagiert mit **2** überraschend schon bei Raumtemperatur spontan exotherm ohne Bestrahlung, und zwar quantitativ. Dabei läßt sich das ESR-Signal von **3d** registrieren, gegen Ende der Reaktion verschwindet es. Seine Quartettstruktur mit $a = 15.45 \text{ G}$ ist charakteristisch für α -Methylgruppen in Benzylradikalen¹¹⁾. Dies, die einwandfreie Simulierung sowie der Vergleich mit dem entsprechenden O-Derivat **12b**, siehe Tab. 1, erweisen die Konstitution von **3d**.

Tab. 1. ESR-Daten der Radikale $\text{ArRC}^* - \text{NR}'\text{SiMe}_3$ **3a**, **3d** und einiger Analoga

Nr.	Ar	R	R'	M	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$	a_o	a_m	a_p	a_N	$a_{\text{H}}^{\text{NCH}_3}$	sonst.
3a	Ph	Ph	Me	Si	—	3.10	1.32	3.50	1.83	1.32	—
12a	Ph	Ph	—	Si	—	3.24	1.26	3.62	—	—	12)
3d	Ph	Me	Me	Si	15.45	4.63	1.57	5.50	2.38	1.57	—
12b	Ph	Me	—	Si	15.60	5.00	1.75	5.88	—	—	6)
13	—	Me	Me	—	18.72	—	—	—	4.85	—	13)
14	—	Me	Me	—	—	—	—	—	7.03	3.70	a_{H}^{CH} 13.35 ¹³⁾
15	—	Et	Et	—	19.85	—	—	—	5.18	$a_{\text{H}}^{\text{NCH}_2}$ 2.29 a_{H}^{CH} 13.65 ¹³⁾	

⁹⁾ H. Hillgärtner, W. P. Neumann und B. Schroeder, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 586.

¹⁰⁾ H. A. P. de Jongh, C. R. H. J. de Jonge, H. J. M. Sinnige, W. J. de Klein, W. J. B. Huysman, W. J. Mijs, W. J. von den Hoek und J. Smidt, J. Org. Chem. **37**, 1960 (1972), dort weitere Lit.

¹¹⁾ R. W. Fessenden und R. H. Schuler, J. Chem. Phys. **39**, 2147 (1963); R. O. C. Norman und R. J. Pritchett, J. Chem. Soc. **B** **1967**, 926.

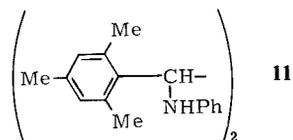
¹²⁾ H. Hillgärtner, B. Schroeder und W. P. Neumann, J. Organomet. Chem. **42**, C 83 (1972).

¹³⁾ D. E. Wood und R. V. Lloyd, J. Chem. Phys. **53**, 3932 (1971); siehe auch P. Neta und R. W. Fessenden, J. Phys. Chem. **75**, 738 (1971).

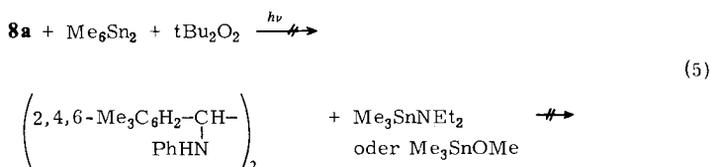
Die NMR-Spektren der Dimeren **10** ergeben Nichtäquivalenz der 2- und 6-Substituenten. $\delta_2 - \delta_6 = \text{ca. } 2 \text{ ppm}$. Bei **10a** tritt selbst beim Erwärmen auf 140°C in Decalin keine Äquivalenz der 2- und 6-Methylgruppen ein. Dies erweist starke Hinderung der Rotation um die Bindung zwischen den Ethan-Kohlenstoffatomen und den Arylresten. Für Anisotropieeffekte an Benzolringen gilt, daß Gruppen in der Ringebene verstärkt entschirmt werden, solche oberhalb eines Benzolringes aber verstärkt abgeschirmt¹⁴⁾.

Für **10a** ist also zu fordern, daß eine der *o*-ständigen Methylgruppen über einem benachbarten Benzolring steht. Modellbetrachtungen machen wechselseitige Einflüsse der beiden substituierten Benzolringe wahrscheinlich.

Bei der nichtsilylierten Verbindung **11**¹⁵⁾ fallen schon bei 60°C die Signale aller *o*-Methylgruppen zusammen. Die Anisotropie und damit der große sterische Druck in **10** ist also auf die Silylreste zurückzuführen. Daß diese trotz ihrer räumlichen Entfernung vom Radikalzentrum so einflußreich sind, folgt auch daraus, daß **11** selbst bis 220°C nicht meßbar dissoziiert (ESR).



Analoge Verbindungen können im Falle **10a** und **10b** für $M = \text{Ge}$ erhalten werden, wenn man von $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ ausgeht; die ESR-Signale der entstehenden Radikale sind gut zu vermessen. Bei 90°C zersetzen sie sich innerhalb von 2 h. Die NMR-Spektren der Dimeren **10** mit $M = \text{Ge}$, die man in bescheidener Ausbeute neben viel Me_6Ge_2 erhält, stimmen mit denen der Si-Vertreter überein. Verschiedene Versuche, die entsprechenden Verbindungen **10a** mit $M = \text{Sn}$ zu erhalten, scheiterten, Gl. (5):



Zumindest die letztgenannte Austauschreaktion galt zunächst als erfolgversprechend. Ihr Nichteintreten zeigt an, daß der Stannyrest offensichtlich zu groß für den Eintritt in das Molekül am Stickstoff ist.

Lösungen des Dimeren **10c** zeigen ein interessantes Phänomen: nach Aufheizen von Raumtemperatur auf 65°C innerhalb einer Minute (gemessen in der Probe) erscheint erst nach weiteren 14 Minuten das ESR-Spektrum von **9c** in voller Intensität. Gleiche Beobachtungen, jedoch in geringerem Ausmaß, machten wir mit **10a** und **10b**. Wir sind im Begriff, die Ursachen dieser Erscheinungen genauer zu untersuchen.

Diskussion der ESR-Spektren¹⁶⁾

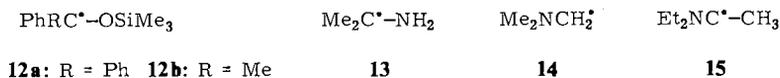
Ein Vergleich von **3a** mit **12a** und von **3d** mit **12b** zeigt, daß die Werte von $a_{\text{H}^{\text{CH}_3}}$, a_o , a_m und a_p jeweils praktisch übereinstimmen, siehe Tab. 1. Da die OSiMe_3 -Gruppe die Spin-

¹⁴⁾ W. Grimme, W. H. Hoffmann und E. Vogel, Angew. Chem. 77, 348 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 354 (1965).

¹⁵⁾ J. G. Smith und J. Ho, J. Org. Chem. 37, 653 (1972).

¹⁶⁾ Unter wesentlicher Mitwirkung von M. Lehnig.

dichte am Radikal-C um ca. 10% verringert⁶⁾, folgt für die $N(Me)SiMe_3$ -Gruppe somit ein ähnlicher Effekt. Für α -Aminylradikale mit weniger sperrigen Substituenten (**13**–**15**) wird dagegen eine Spindichte Verteilung von ca. 70% am C und ca. 30% am N angenommen¹³⁾. Dieser Unterschied erklärt die geringen Werte von a_N und $a_H^{NCH_3}$ von **3a** und **3d** im Vergleich zu **13**–**15**. Die hohe Spindelokalisation bei **13**–**15** wird durch eine ebene



Anordnung am Radikal-C und eine (fast) ebene Anordnung am N gedeutet, wodurch das p-Orbital des Radikal-C mit dem n-Orbital des N in Wechselwirkung tritt¹⁷⁾. Wir nehmen an, daß die geringere Spindelokalisation bei **3a** und **3d** auf die sperrigen Substituenten am Radikal-C und N zurückzuführen ist, wodurch eine ebene Geometrie am N und damit die p-n-Wechselwirkung behindert wird. Gleiches schlossen *Ingold* und *Mitarbb.*⁷⁾ aus dem anomal großen Wert für a_H^{NH} (16.57 G) bei $tBu_2\dot{C}NHSiMe_3$ und ähnlichen Radikalen.

Wir danken dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen (Landesamt für Forschung)*, Düsseldorf, für Förderung des Forschungsvorhabens, Herrn Dr. *M. Lehnig* für die Diskussion der ESR-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Versuche mit **2** sowie $(Me_3Ge)_2Hg$ wurden unter trockenem Argon ausgeführt. Letzteres wurde aus **2**¹⁸⁾ und Me_3GeOMe hergestellt. Für präparative Photolysen diente die Tageslichtlampe HPL 125 (Philips), Entfernung ca. 10 cm vom Kolben. Kürzere Belichtungszeiten (siehe unten) lassen sich mit Innenbelichtung, Kolben und Lampe in einem verspiegelten Dewar-Gefäß, erzielen. Folgende Geräte wurden für Analysen benutzt: IR (Perkin-Elmer 457), NMR (Varian A 60 D), Verschiebungen in δ gegen TMS. MS (Varian CH-5 und CH-7), GC (Perkin-Elmer F 6, F 20), Elementaranalysen (Heraeus Mikro U/E).

Radikal[Methyl(trimethylsilyl)amino]diphenylmethyl (3a): Bestrahlt man **1a** in n-Hexan mit der halbmolaren Menge **2**, so scheidet sich die erwartete Hg-Menge ab, die Lösung wird tiefrot und zeigt nach Verdünnen sehr intensiv das ESR-Signal von **3a**, siehe Abb. 1 und Tab. 1. Dasselbe erreicht man durch 8stdg. Rühren bei 50°C ohne Bestrahlung. Farbe und Signal verschwinden allmählich bei 60°C, nicht jedoch bei -90°C, werden aber abgeschwächt. — Geringe Abweichungen am Rand des Signals, Abb. 1, dürften von der Nichtberücksichtigung von ¹³C- und Si-Kopplungen bei der Simulierung herrühren.

N,N'-Dimethyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)-1,2-diphenyl-1,2-ethandiamin (4b): 2.830 g (20 mmol) **1b** werden mit 3.460 g (10 mmol) **2** in 15 ml absol. n-Hexan bei 20–25°C 60 h bestrahlt, wobei 2.02 g (100%) Hg ausfallen. Fraktionierende Destillation liefert 2.70 g (71%) **4b**, Sdp. 120°C/0.01 Torr. Die Nachbarfraktionen enthalten weitere Mengen.

NMR (CDCl₃): 7.18, m (Aryl); 4.75/4.63, 2 s (Aryl—C—H); 2.33/2.20, 2 s (N—CH₃); 0.13/—0.18, 2 s (Me₃Si).

$C_{22}H_{36}N_2Si_2$ (384.7) Ber. C 68.68 H 9.43 N 7.28 Gef. C 68.30 H 9.37 N 7.29

N,N'-Dimethyl-1,2-diphenyl-1,2-ethandiamin (5): 1.00 g (2.6 mmol) **4b** erhitzt man 2 h in MeOH/H₂O unter Rückfluß, zieht leicht flüchtige Teile bei 0.01 Torr ab und nimmt das hinterbleibende

¹⁷⁾ A. R. Lyons und M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **68**, 502 (1972).

¹⁸⁾ T. N. Mitchell, J. Organomet. Chem. **38**, 17 (1972).

hellgelbe Öl in heißem Cyclohexan auf: **5** kristallisiert aus, Si-frei. Reinausb. 0.30 g (49%), Schmp. 127–130°C. Misch.-Schmp., NMR und MS sichern die Konstitution.

N,N'-Bis(trimethylsilyl)-*N,N',1,2*-tetraphenyl-1,2-ethandiamin (**4c**): Zu 1.810 g (10 mmol) **1c** in 25 ml Hexan gibt man 1.73 g (5 mmol) **2** in 10 ml Hexan und bestrahlt 70 h. Dann sind 1.0 g (100%) Hg ausgefallen. NMR-Integration liefert ein DL/*meso*-Verhältnis 3:1 bzw. 1:3. Aus der auf ca. 8 ml eingeeengten Lösung fallen bei 6°C 1.27 g (50%) **4c**, DL/*meso*-Gemisch. Aus Ethanol (mehrfache Kristallisation) erhält man ein Isomeres rein, Schmp. 204°C (aus Cyclohexan).

NMR (Cyclohexan): 7.15, m (Aryl); 4.85, s (Aryl–C–H); –0.30, s (Me₃Si). – MS: *m/e* = 254 (M⁺/2), 77 (Ph⁺), 73 (Me₃Si⁺).

C₃₂H₄₀N₂Si₂ (508.9) Ber. C 75.53 H 7.92 N 5.50 Gef. C 76.20 H 7.70 N 5.51

0.509 g (1.0 mmol) rohes **4c** kristallisiert man aus wenig Ethanol um. In Lösung verbleibt ein DL/*meso*-Gemisch 1:1. Nach Abziehen des Ethanols nimmt man in 5 ml Cyclohexan auf und bestrahlt 2 d: keine Änderung des Isomerenverhältnisses (NMR).

N-Methyl-1-phenyl-*N*-(trimethylsilyl)ethanamin (**6**) und -ethenamin (**7**): 2.66 g (20 mmol) **1d** rührt man mit 3.46 g (10 mmol) **2** in 20 ml n-Hexan 30 min bei Raumtemp. Dann sind 1.98 g (99%) Hg ausgefallen. Fraktionierende Destillation liefert 3.80 g (92%) eines äquimolaren Gemisches aus **6** und **7**, Sdp. 100°C/12 Torr (NMR).

NMR: **6**: 7.13, m (Aryl); 4.20, q (Aryl–C–H); 2.12, s (NCH₃); 1.35, d (CH–CH₃); 0.10, s (Me₃Si). **7**: 7.13, m (Aryl); 4.41/4.33, 2 s (=CH₂); 2.63, s (NCH₃); –0.02, s (Me₃Si). – GC/MS-Kopplung (4 m SE 30, 100°C): **6**: *m/e* = 120 (M⁺ – Me₃Si), 73 (Me₃Si⁺). **7**: *m/e* = 118 (M⁺ – Me₃Si), 73 (Me₃Si⁺).

Unabhängige Synthese von 6: 6.75 g (50 mmol) PhCH(CH₃)–NHCH₃ in 50 ml absol. Et₃N erhitzt man mit 5.40 g (50 mmol) Me₃SiCl 2 h unter Rückfluß, saugt nach Erkalten vom Et₃NHCl ab und destilliert fraktionierend: 7.91 g (76%) **6**, Sdp. 118°C/18 Torr, nach NMR und GC identisch mit vorstehendem Produkt.

C₁₂H₂₁NSi (207.4) Ber. C 69.49 H 10.20 N 6.75 Gef. C 69.44 H 10.09 N 6.88

N,N'-Dibenzyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-1,2-diphenyl-1,2-ethandiamin (**4e**): Aus der Mischung von 2.72 g (13.9 mmol) **1e** und 4.81 g (13.9 mmol) **2** in 30 ml Benzol sind nach 4-tägiger Bestrahlung bei 25°C 2.75 g (99%) Hg ausgefallen. NMR: Me₆Si₂ und **4e**. Man engt auf ca. 7 ml ein. Bei 6°C kristallisieren 1.03 g (29%) **4e**, Schmp. 126°C, Bibenzyl ist abwesend (GC).

NMR (CCl₄): 7.13, m (Aryl); 4.50, s (Aryl–C–H); 3.37, s (N–CH₂); –0.22, s (Me₃Si).

C₃₄H₄₄N₂Si₂ (536.9) Ber. C 76.06 H 8.26 N 5.22 Gef. C 75.73 H 8.28 N 5.20

1,2-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-*N,N'*-diphenyl-1,2-ethandiamin (**10a**, M = Si): 2.233 g (10 mmol) **8a** in 20 ml Benzol versetzt man mit 1.73 g (5.0 mmol) **2** in 8 ml Benzol und bestrahlt 60 h bis zur Entfärbung, es fallen 1.0 g (100%) Hg aus. – NMR: DL/*meso*-Verhältnis in **10a** (M = Si) = 2:1 bzw. 1:2. Nach Abziehen des Benzols und Zufügen von 10 ml n-Hexan kristallisiert ein **10a**-Isomeres aus. Reinausb. 1.35 g (45%), Schmp. 197°C.

NMR (CDCl₃): 7.15, m (Aryl); 5.45, s (Aryl–C–H); 2.58, 2.11, 0.22, 3 s (Aryl–CH₃); 0.28, s (Me₃Si). – MS: *m/e* = 296 (M⁺/2), 77 (Ph⁺), 73 (Me₃Si⁺).

C₃₈H₅₂N₂Si₂ (593.0) Ber. C 76.97 H 8.84 N 4.72 Gef. C 77.10 H 8.82 N 4.78

1,2-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-*N,N'*-diphenyl-1,2-ethandiamin (**11**): Zu 2.233 g (10 mmol) **8a** in 20 ml THF gibt man 0.460 g (20 mmol) Na-Schnitzel und rührt 24 h bei 20–25°C, die Lösung wird intensiv rot. Nach Entfernen von Na-Resten und Zutropfen von 20 ml Methanol/Wasser neutralisiert man mit 2 N HCl, trocknet i. Vak. ein und nimmt in CHCl₃ auf, wäscht dreimal mit

Wasser, trocknet mit $MgSO_4$ und zieht das $CHCl_3$ ab. Der Rückstand kristallisiert aus wenig Methanol, farblose Nadeln, Schmp. 140–141 °C, Ausbeute 1.72 g (77%).

NMR ($CDCl_3$, 60 °C): 6.78, m (Aryl); 5.32, s (Aryl–C–H); 4.37, s (N–H); 2.18, s (Aryl– CH_3).

$C_{32}H_{36}N_2$ (448.7) Ber. C 85.67 H 8.09 N 6.24 Gef. C 85.61 H 7.98 N 6.41

N,N'-Bis(trimethylgermyl-1,2-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-*N,N'*-diphenyl-1,2-ethandiamin (**10a**, $M = Ge$): Analog zu **10a** ($M = Si$), jedoch mit 2.18 g (5.0 mmol) $(Me_3Ge)_2Hg$. Nach 48 h sind 0.980 g (98%) Hg ausgefallen, Hauptprodukt ist Me_6Ge_2 (NMR).

10a ($M = Ge$): aus Hexan bei 6 °C, 0.354 g (10.4%), Schmp. 162–163 °C. – NMR (C_6D_6): 7.13, m (Aryl); 5.67, s (Aryl–C–H); 2.63, 2.02, 0.87, 3 s (Aryl– CH_3); 0.47, s (Me_3Ge). – MS: $m/e = 341 (M^+/2)$, 223 ($M^+/2 - Me_3Ge$).

$C_{38}H_{52}Ge_2N_2$ (682.0) Ber. C 66.92 H 7.69 N 4.11 Gef. C 67.13 H 7.50 N 4.02

1,2-Bis(2,4,6-triethylphenyl)-N,N'-bis(trimethylsilyl)-*N,N'*-diphenyl-1,2-ethandiamin (**10b**, $M = Si$): 2.65 g **8b** in 10 ml Hexan werden mit 1.73 g (5.0 mmol) **2** in 7 ml Hexan versetzt und 52 h bis zur Entfärbung bestrahlt, 1.00 g (100%) Hg fallen aus. Nach Abziehen des Leichtflüchtigen und Aufnehmen in 10 ml absol. Acetonitril kristallisiert das Produkt aus (*DL/meso*-Verhältnis mittels NMR nicht feststellbar). Ausb. 1.40 g (41.4%) aus Benzol/Acetonitril (1:1), Schmp. 153–155 °C.

NMR ($CCl_4/50^\circ C$): 7.05, m (Aryl); 5.72, s (Aryl–C–H); 3.03, 2.43, 2 q (Aryl– CH_2); 1.41, 1.13, –0.50, 3 t (CH_3). – MS: $m/e = 338 (M^+/2)$, 265 ($M^+/2 - Me_3Si$), 77 (Ph^+), 73 (Me_3Si^+).

$C_{44}H_{64}N_2Si_2$ (677.2) Ber. C 78.04 H 9.53 N 4.14 Gef. C 77.52 H 9.38 N 4.18

1,2-Bis(2,4,6-triethylphenyl)-N,N'-bis(trimethylgermyl)-*N,N'*-diphenyl-1,2-ethandiamin (**10b**, $M = Ge$): Analog, jedoch mit 4.36 g (10 mmol) $(Me_3Ge)_2Hg$, erhält man nach 72 h neben viel Me_6Ge_2 (NMR) schließlich 0.15 g (5%) Produkt, Schmp. 110–112 °C.

NMR ($CDCl_3$, *DL/meso*-Verhältnis nicht feststellbar): 6.80, m (Aryl); 5.65, s (Aryl– CH_2); 1.43, 1.18, 0.33, 3 t (CH_3); 0.42, s (Me_3Ge). – MS: $m/e = 383 (M^+/2)$, 266 ($M^+/2 - Me_3Ge$), 77 (Ph^+).

$C_{44}H_{64}Ge_2N_2$ (766.2) Ber. C 68.98 H 8.42 N 3.66 Gef. C 68.75 H 8.49 N 3.75

1,2-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-N,N'-bis(trimethylsilyl)-*N,N'*-diphenyl-1,2-ethandiamin (**10c**, $M = Si$): 0.614 g (2.0 mmol) **8c** werden in 4 ml Hexan mit 0.346 g (1.0 mmol) **2** in 2 ml Hexan versetzt und 16 h bei 20–25 °C bis zur Entfärbung bestrahlt, 0.20 g (100%) Hg sind dann ausgefallen. Ab 65 °C erscheint **9c** (ESR). Kristallisationsversuche mit Aceton, Acetonitril und EtOH sowie Säulenchromatographie bringen keinen Erfolg. Hydrolyse ($MeOH/H_2O$) führt jedoch zum Si-freien Ethan (MS).