

Über *N*-Silyl- und *N*-Germlypyridinyl-Radikale sowie ihre Stabilisierungsreaktionen¹⁾

Wilhelm P. Neumann²⁾* und Knud Reuter³⁾

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

Eingegangen am 29. Mai 1978

In 2-, 3- oder 4-Stellung funktionell substituierte Pyridine geben mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ *N*-Silylpyridinyle (3, 7, 11, 16, 19, 23), die je nach Mesomeriestabilisierung und sterischer Hinderung meistens zu *N*, ω -Bis(silyl)-Derivaten (5) oder zu Tetrahydro-4,4'- bzw. -2,2'-bipyridinen (9, 17, 20, 21, 24, 25) weiterreagieren. 2- und 3-Acylpyridine ergeben *O*-silylierte Hydroxyridoine (27, 30), 2-Cyanpyridin ein kinetisch stabiles Pyridinyl (29). *N*-Germlypyridinyle (32–34) werden erstmals erhalten. Sie entstehen mit $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ nur im Falle elektronenarmer substituierter Pyridine bzw. starker Mesomeriestabilisierung der Radikale. Bei *N*, ω -Bis(germyl)dihydropyridinen (36, 37) wurde, z. T. schon bei -30°C , eine überraschende *N*,*C*-Wanderung eines Germlyrestes unter Rückbildung des aromatischen Systems zu 35, 39 gefunden. Für die meisten der erhaltenen Radikale werden die ESR-Daten angegeben.

N-Silyl and *N*-Germlypyridinyl Radicals, and Their Stabilization Reactions

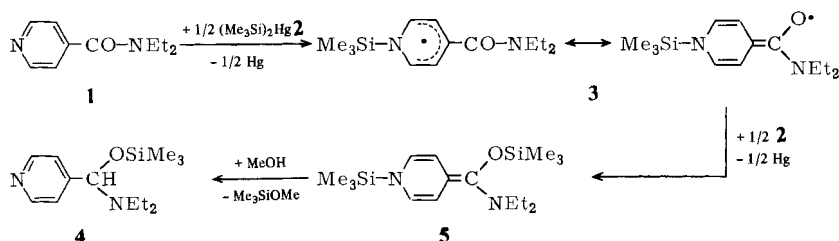
Pyridines, functionally substituted in 2-, 3-, or 4-position, give *N*-silylpyridinyls (3, 7, 11, 16, 19, 23) upon reaction with $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$, and further on mostly *N*, ω -bis(silyl) derivatives (5), tetrahydro-4,4'- or -2,2'-bipyridines (9, 17, 20, 21, 24, 25), depending on mesomeric and steric conditions. 2- and 3-acylpyridines yield *O*-silylated hydroxyridoins (27, 30), 2-cyanopyridine forms a persistent pyridinyl (29). *N*-Germlypyridinyls (32–34) are generated for the first time. With $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$, they are formed, however, only in the case of substituted pyridines of low electron density or strong mesomeric stabilization of the radicals. Several *N*, ω -bis(germyl)-dihydropyridines (36, 37) rearrange, in part even at -30°C , with a surprising *N*,*C*-migration of a germly residue, restoring the aromatic system, giving 35, 39. ESR data are given for most of the generated radicals.

Die Umsetzungen von Pyridin^{4,5)} und einigen seiner 4-Carbonyl- bzw. 4-Heterocarbonyl-Derivate⁶⁾ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ (2) führten zu neuartigen *N*-Silylpyridinyl-Radikalen und deren Folgeprodukten, Derivaten des 1,4-Dihydropyridins. Dies bewog uns zum Studium der Reaktionen ausgewählter weiterer Pyridinderivate mit 2, um die Breite der hier eröffneten synthetischen Möglichkeiten abzustecken, wie nachfolgend unter A–E) ausgeführt. Dabei wurden zahlreiche substituierte Pyridinyl-Radikale erstmalig beobachtet, deren ESR-Spektroskopie im Zusammenhang später erörtert wird⁷⁾.

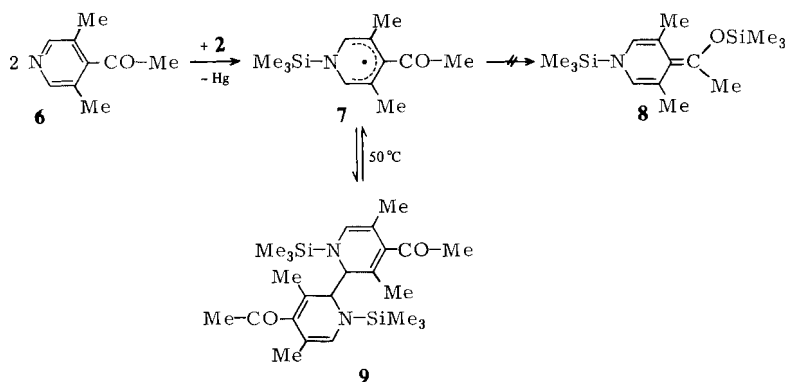
Entsprechende *N*-Germlypyridinyle sind bisher offenbar unbekannt⁸⁾. Die beim Silylderivat erfolgreiche Reaktion ist nicht auf $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ übertragbar: Pyridin ist ihm gegenüber inert, ebenso sind es metallierte Pyridine⁹⁾. Um Parallelen und Verschiedenheiten zu den Si-Derivaten aufzuzeigen, beschreiben wir unter F) einige substituierte *N*-Germlypyridinyle und deren Umlagerungen. Die ESR-Spektren werden später behandelt⁷⁾.

A) 4-Carbonylpyridine

Isonicotinsäure-diethylamid (**1**) reagiert mit **2**, wie vom entsprechenden Methylester her zu erwarten⁶⁾, schon im Dunkeln exotherm. Das Pyridinyl **3** tritt in hoher Konzentration auf (ESR s. Tab. 2), dimerisiert nicht und ist offenbar zum Angriff auf ein weiteres Mol **2** fähig, wobei das stabile Keten-halbaminal **5** entsteht. Dessen Methanolyse führt zum Pyridinderivat **4**, das wegen seiner Instabilität zwar nicht isoliert, aber durch NMR nachgewiesen werden konnte.



Die Mesomeriestabilisierung von **3**, die man als „Merostabilisierung“^{10, 11)} bezeichnen darf, fällt bei 3,5-Disubstitution in **6** fort, da die Carbonylgruppe nicht mehr coplanar zum Ring stehen kann. Damit entfällt auch ihr $-M$ -Effekt, nur der $-I$ -Effekt bleibt. Dieser genügt immer noch, um das nucleophile Reagens **2**^{6, 12)} zur exothermen Spontanreaktion zu veranlassen. Aus gleichem Grund bildet sich auch nicht der Silyl-enoether **8**, vielmehr dimerisiert das Radikal **7** (ESR s. Tab. 2) reversibel zu **9**.



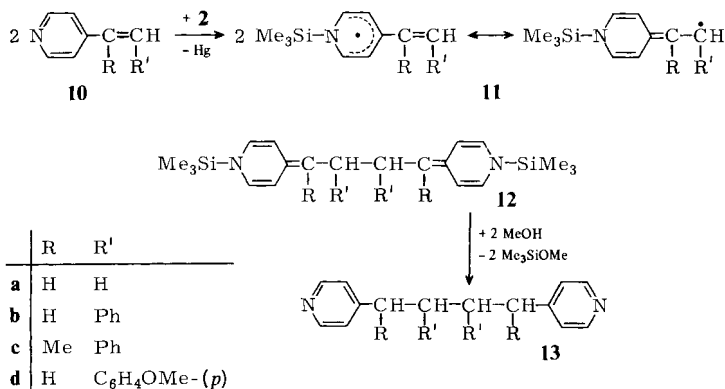
Wegen der sterischen Hinderung der 4-Position bildet sich, wie schon beim 4-*tert*-Butyl-⁹⁾ und 4-Phenylpyridin **15** beobachtet, das 2,2'-verknüpfte Dimere **9**.

Ein elektronenreiches Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin, reagierte mit **2** weder in siedendem Benzol noch in Cyclohexan bei Belichtung. Der nucleophile Charakter von **2** wird somit erneut unterstrichen.

B) Vinyl- und Styrylpyridine

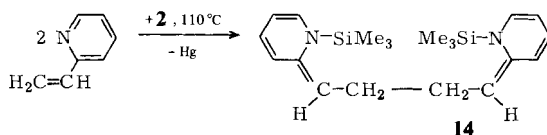
Die 4-substituierten Derivate **10a–d** dürften zunächst die (bisher nicht direkt nachgewiesenen) Radikale **11a–d** bilden, die jedoch nicht die erwartete 4,4'-Dimerisierung

eingehen, als mesomeriestabilisierte C-Radikale auch nicht **2** am Hg oder Si' angreifen können¹²⁾, jedoch überraschend durch ω,ω' -Dimerisierung zu den Butan-Derivaten **12a-d** reagieren. Deren Massenspektren zeigen sehr intensiv das Ion $M/2^+$, bei **12a** auch M^+ .

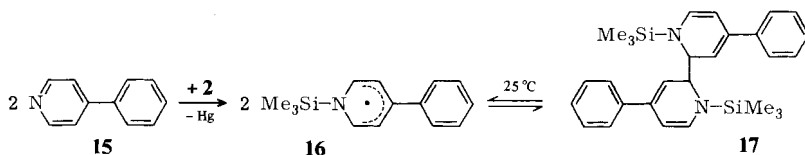


Die Umsetzung ist exotherm und rasch, allerdings entstehen nebenher Oligomere (NMR), wahrscheinlich durch Angriff von **11** auf das Olefin **10**. Darauf ist wohl die mäßige Ausbeute der exothermen Methanolyse zu den 1,4-Di(4-pyridinyl)butanen **13a-d** ($\leq 52\%$) zurückzuführen. Von diesen war bisher nur **13a** bekannt^{13, 14)}.

2-Vinylpyridin reagiert mit **2** erst in siedendem Toluol; das entstehende **14** ist gegen Methanol stabil. Seine Reaktionsträgheit gegenüber **2** dürfte, da 2-Styrylpyridin gar nicht mehr mit **2** reagiert, sterisch bedingt sein.



In diesem Zusammenhang sei 4-Phenylpyridin (**15**) erwähnt, das mit **2** spontan und quantitativ das farblose, kristalline 2,2'-Dimere **17** liefert (wegen sterischer Hinderung der 4-Position, analog zu 4-Me₃M-Pyridin, M = C, Si, Ge, Sn, Pb⁹⁾, jedoch im Gegensatz zum sterisch weniger behinderten 4-Me-Pyridin, das zum 4,4'-Dimeren führt¹⁵⁾). Das Radikal **16** ist bereits bei 25°C gut zu beobachten, siehe Tab. 2.

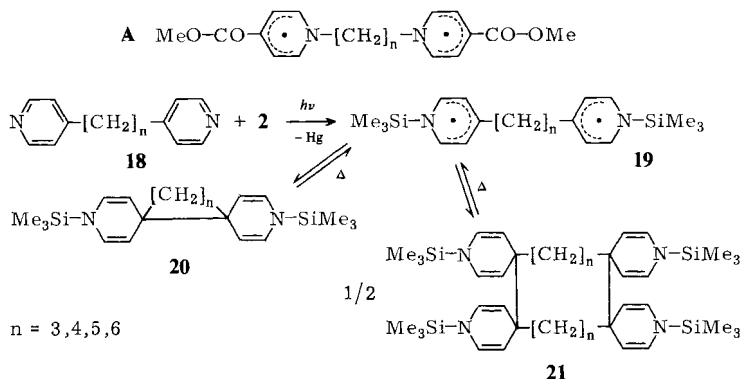


Lösungen von **17** sind schon bei Raumtemperatur gelborange und zeigen das ESR-Signal von **16**⁷⁾, das sich bei geringer Erwärmung verstärkt.

Dimerisierung von **16** über einen oder zwei chinoide Ringe, wie sie nach den Ergebnissen mit **10a–d** oder nach der Konstitution von „Hexaphenylethan“¹⁶⁾ zumindest zu diskutieren war, tritt also nicht auf.

C) 1,*n*-Di(4-pyridyl)alkane **18**

Neben dem von *Kosower*¹⁷⁾ und *Itoh*¹⁸⁾ beschriebenen Typ sind die *N*-Silylpyridinyle die zweite Klasse von überraschend stabilen Pyridinylen. Im Hinblick auf die bekannten Diradikale **A**¹⁹⁾, bei denen mit $n = 3, 4$ eine Wechselwirkung der Radikalzentren („ π -Mere“)¹⁹⁾ möglich ist, untersuchten wir deshalb die Radikale **19**, siehe Tab. 2.



Für $n = 2$ führten wir nur ein ESR-Experiment durch, bei $n = 3–6$ ließen sich Produkte isolieren. Für $n = 3$ trifft Struktur **20** zu, bei größerem n treten in steigenden Mengen Oligomere, etwa das Dimere **21** und höhere Oligomere, auf. Sie alle liefern beim Erhitzen reversibel Radikale **19**, deren ESR-Spektren sehr ähnlich und typisch für einfache Pyridinyle sind.

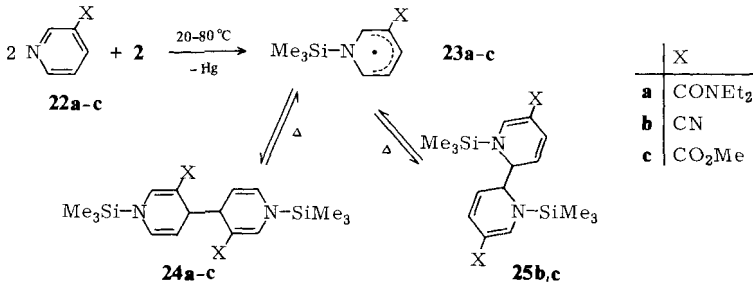
Sie zeigen weder zusätzliche Linien noch Linienverbreiterung noch vollständigen Spinaustausch noch Resonanz bei halber Magnetfeldstärke, also keinerlei Hinweis auf koppelnde Diradikale oder gar „ π -Mere“.

D) 3-Carbonyl(Heterocarbonyl)pyridine

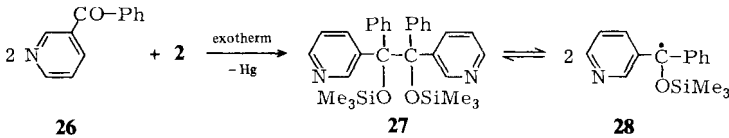
Hier ist, im Gegensatz zu den 4- und den 2-substituierten Derivaten, keine Mesomerie-stabilisierung des Pyridinyls und auch kein chinoide Derivat vom Typ **5** möglich. Aus **22a–c** entstehen, wie zu erwarten, die 4,4'-Dimeren **24a–c**, überraschend jedoch für **22b, c** auch die 2,2'-Dimeren **25b, c**. Beide Dimeren-Typen liefern beim Erhitzen Radikale **23a–c**, siehe Tab. 2.

Der Einfluß des Substituenten X auf den Gehalt an **25** (CONEt_2 (0%) < CN (20%) < CO_2Me (30%)) dürfte auf der unterschiedlichen Spindichteverteilung in **23a–c** beruhen.

In **24a–c** sind C-4 und C-4' Chiralitätszentren, die entsprechenden *meso*- und *D,L*-Formen sind mittels NMR unterscheidbar, für **24b** im Verhältnis 1.4:1. Die *meso*-Form dürfte überwiegen, da sie geringere elektronische (Abstoßung der negativierten CN-Gruppen) und sterische (Molekülmodelle) Anforderungen aufweist. Versuche, **22b** mittels $\text{Me}_3\text{SiCl/Li/THF}$ reduktiv zu silylieren, wie dies mit Pyridin selbst und seinen Alkylderivaten möglich ist^{5, 20, 21)}, schlugen fehl.



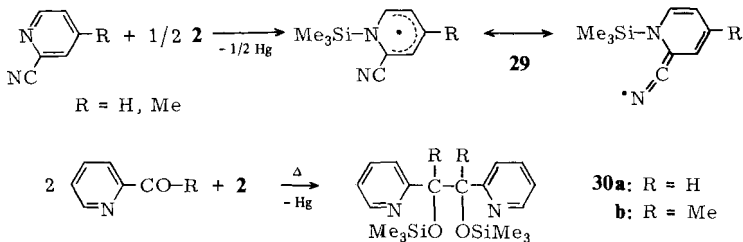
3-Benzoylpyridin (**26**) reagiert zwar im Dunkeln rasch mit **2**, jedoch unerwartet zum Pinakol **27**, das beim Erwärmen die für diese Substanzklasse typischen Ketylsignale²²⁾ von **28** im ESR-Spektrum zeigt.



Die rasche Reaktion entspricht einem elektronenarmen Pyridin und ist weit rascher als mit Benzophenon²²⁾. Das (nicht nachweisbare) *N*-Silylpyridinyl könnte mit einem weiteren Mol **26** unter Rearomatisierung zum *O*-Silylderivat **28** reagieren. Nahe liegt der Vergleich mit 4-Methyl-*N*-silylpyridinyl, das mit Benzophenon *O*-Silyl-diphenylketyl ergibt²³⁾. Verwandte, allerdings nicht direkt vergleichbare Umlagerungen sind bekannt⁶⁾.

E) 2-Carbonyl(Heterocarbonyl)pyridine

Aus 2-Cyan- und 2-Cyan-4-methylpyridin entstehen mit **2** zwar die erwarteten mesomeren Radikale **29** (ESR-Daten siehe Tab. 2), jedoch war ein Produkt nicht zu isolieren (rasche Zersetzung). Jedenfalls konnte kein Hinweis auf ein denkbare *N*-Silylketenimin erhalten werden.



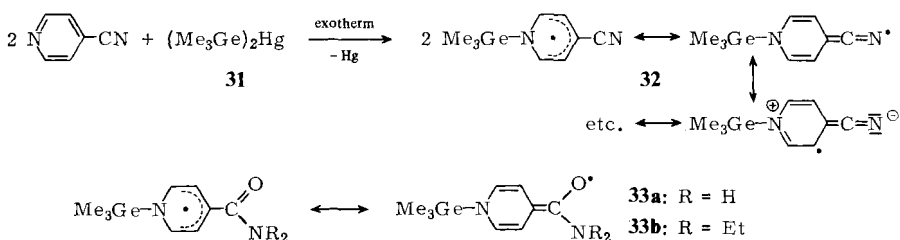
2-Pyridincarbaldehyd und 2-Acetylpyridin reagieren erst beim Erhitzen träge mit **2**. Sicherlich ist der Angriff am Ring-N sterisch behindert, wie schon von 2,6-Dimethylpyridin²⁴⁾, später auch von Verbindungen 2-R₃M-Pyridin, M = Si, Ge, Sn, Pb⁹⁾, bekannt wurde, die ganz inert blieben. Wahrscheinlicher ist deshalb ein Angriff am Carbonyl-O unter reduktiver Silylierung zu **30**.

ESR-Spektren der entsprechenden Ketyl-Radikale waren nicht zu beobachten, die Dimerisierung zu **30** ist also sehr schnell und unter den Versuchsbedingungen irreversibel. Dafür spricht auch das Nichtauftreten der Disproportionierungsprodukte des Ketyl-Radikals aus **30 b**, wie sie aus dem analogen Phenylderivat (aus Acetophenon erhalten) gewonnen wurden^{25, 26}.

F) Umsetzungen von substituierten Pyridinen mit $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ (**31**)

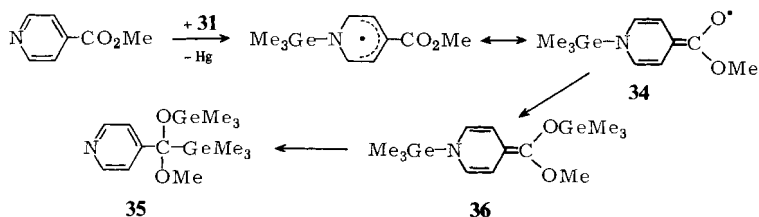
Pyridin selbst reagiert nicht mit **31**⁹⁾, was wir bestätigen. Mitentscheidend hierfür dürfte die im Verhältnis zu $D_{\text{N-Si}} \approx 335 \text{ kJ/mol}$ schwächere Bindung des Ge sein, $D_{\text{N-Ge}} \approx 265 \text{ kJ/mol}$ ²⁷⁾, deren Bildung nicht mehr zur Addition eines Germlyrestes an das aromatische System des Pyridins ausreicht.

Überraschend leicht reagieren elektronenarme 4-Carbonyl(Heterocarbonyl)pyridine mit **31**, teilweise sogar spontan, und klassifizieren dieses somit als nucleophil.



Das mesomere Radikal **32** (ESR-Daten siehe Tab. 2) ist über Stunden hinweg kinetisch stabil, ein *N*-Germlyketenimin wird nicht gebildet. Analog konnten die Radikale **33** erzeugt werden, siehe Tab. 2, die sich rasch verändern, ohne jedoch zum Dimeren zu führen.

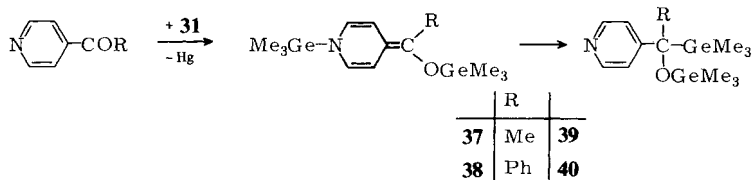
Vom Isonicotinsäure-methylester aus erhält man spontan über ein zu **33** analoges Radikal **34**, siehe Tab. 2, ein Ketenacetal **36**, das sich schon bei Raumtemperatur zum Methylgermlyacetal **35** unter Rearomatisierung des Heterocyclus umlagert.



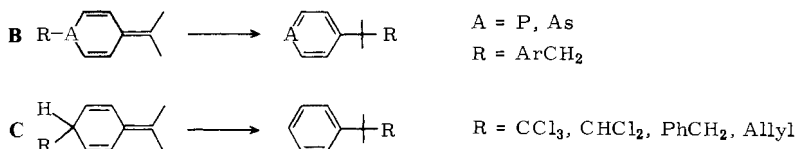
Noch schneller reagiert 4-Acetylpyridin (ein zu **34** analoges Radikal konnte wohl deshalb nicht beobachtet werden), allerdings lagert sich der bei -30°C identifizierbare Enolether **37** selbst bei dieser Temperatur innerhalb 20 h zum Germylether **39** um, der in guter Ausbeute isoliert wird.

4-Benzoylpyridin liefert analog den (unterhalb von -10°C) in leuchtend zitronengelben Kristallen anfallenden Enolether **38**, der sich jedoch auch bei 125°C nicht nennens-

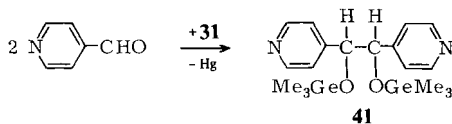
wert in **40** umlagert. Grund für die Stabilität von **38** mag sein planares, den Phenylring (R = Ph) einschließendes konjugiertes System sein.



Umlagerungen wie **36** → **35** und **37** → **39** sind auch bei analogen Silylverbindungen bekannt⁶⁾, verlaufen dort aber wesentlich träger. Ähnliche Wanderungen von Alkylresten wurden bei Verbindungen des P- und des As-Analogen des Pyridins (**B**) gefunden²⁸⁾ und ebenso, zuerst von v. Auwers 1907²⁹⁾, beim Benzolsystem selbst (**C**). Einige dieser Umlagerungen wurden als radikalische Kettenreaktionen erkannt. Unsere Beispiele dürften die ersten sein, bei denen die wandernde Gruppe vom Stickstoff kommt und zudem über Heteroatome (Si, Ge) gebunden ist. Die Aufklärung des Mechanismus ist von uns geplant.

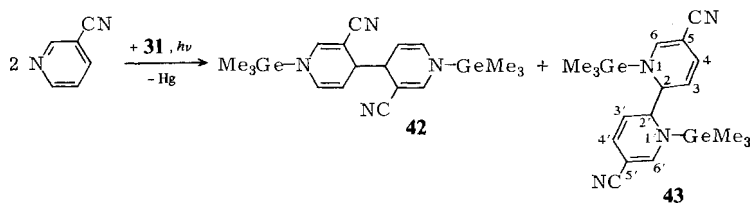


4-Pyridincarbaldehyd hat in der hier geprüften Reihe die höchste Carbonylaktivität und wird wohl deshalb nicht mehr nachweisbar am Ring, sondern nur an der Carbonylgruppe angegriffen, und zwar exotherm. Das Pinakolderivat **41** fällt in farblosen Kristallen an.



Sein *meso*/*DL*-Verhältnis beträgt 1.34:1, das *meso*-Produkt dürfte wegen des geringeren sterischen Druckes (Kalottenmodelle) überwiegen.

Die genannten 4-substituierten Pyridine reagieren also gegenüber **31** wesentlich differenzierter als gegenüber der analogen Silylverbindung (Me₃Si)₂Hg (**2**). Grund dürfte die erwähnte schwächere N–Ge-Bindung sein, die wahrscheinlich sogar etwas schwächer als die C–Ge-Bindung ist^{27,30)}, was die beschriebenen Umlagerungen begünstigt.



Von den 3-substituierten Pyridinen reagierte Nicotinsäure-methylester unter Bestrahlung zu uneinheitlichen Produkten, das Cyanderivat ergab dagegen ein Gemisch aus 4,4'-(**42**, *meso*/D,L-Verhältnis 1.3:1) und 2,2'-Dimerem **43** im Verhältnis 2.5:1.

Wir danken dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen*, Düsseldorf, für Förderung des Forschungsvorhabens, Fräulein *H. Mehring* für experimentelle Mitarbeit.

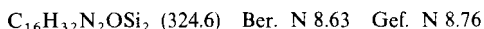
Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit Argon als Schutzgas ausgeführt; bezüglich Einzelheiten siehe frühere Mitteilungen¹⁾. Folgende Geräte dienen für spektroskopische Untersuchungen: Perkin-Elmer 457 und 577, Philips Unicam SP 1100 (alle IR), Varian A-60 D und EM-360 (beide NMR, gegen TMS), Varian CH-7 (MS), Varian E-6 mit 100 kHz Modulation (ESR). Die ESR-Spektren werden getrennt diskutiert⁷⁾.

Ausgangsverbindungen waren, soweit nicht anders vermerkt, Handelspräparate oder wurden nach gängigen Literaturvorschriften dargestellt und gereinigt. Alle Lösungsmittel wurden nach gängigen Vorschriften getrocknet und unter Argon destilliert.

[*(Diethylamino)(trimethylsiloxy)methylen*]-1,4-dihydro-1-(*trimethylsilyl*)pyridin (**5**): Zu 2.7 g **1** in 3 ml Benzol tropft man 5.26 g **2** (je 15.2 mmol) in 15 ml Benzol. Zur Vervollständigung der zunächst stark exothermen Reaktion rührt man bei 22°C über Nacht. Die Lösung wird vom Hg (3.19 g, 100%) abpipettiert und destilliert. Bei 92°C/10⁻³ Torr erhält man 3.15 g (64%) **5** als gelbes Öl.

NMR (C₆D₆): s δ = -0.03 (9H, Me₃SiN), 0.24 (9H, Me₃SiO), t (*J* = 7.1 Hz) 1.03 (6H, CH₃), q (*J* = 7.1 Hz) 2.74 (4H, CH₂), m 5.8 (4H, olef. H). - IR (CDCl₃): 1672, 1593 cm⁻¹ (C=C).



4,4'-*Diacetyl-1,1',2,2'*-tetrahydro-3,3',5,5'-tetramethyl-1,1'-bis(*trimethylsilyl*)-2,2'-bipyridin (**9**): 1.735 g (5 mmol) **2** in 5 ml Toluol werden zu 1.49 g (10 mmol) 4-Acetyl-3,5-dimethylpyridin (**6**) pipettiert. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird vom Hg (1.00 g, 100%) abgehebert und das Lösungsmittel bei 10⁻² Torr abgezogen. Zurück bleiben 1.86 g (100%) **9**, gelboranges Öl.

NMR (CDCl₃): s δ = 0.17 (18H, Me₃Si), mehrere s 1.85-2.40 (18H, CH₃, CH₃CO), s mit Feinstruktur 5.77 und 5.87 (2H, 2,2'-H, *dl/meso* = 1:1), s 8.09 und 8.20 (2H, 6,6'-H). - MS (70 eV): *m/e* = 371 (4%, M⁺ - Me₃Si), 222 (46, M/2⁺), 149 (48 6, M⁺), 134 (62, C₃H₂N(CH₃)₂CO⁺), 75 (100), 73 (74, Me₃Si⁺), 43 (50, CH₃CO⁺). - IR (CDCl₃): 1706(C=O), 1660(br, C=C), 1588 cm⁻¹ (C=C).

4,4'-(1,4-*Butandiy*l)bis(pyridine) **13**, *allgemeine Vorschrift*: Zu 20 mmol des Pyridins **10** in 10 ml Toluol (Lösung oder Aufschlammung) tropft man 3.47 g (10 mmol) **2** in 10 ml Toluol. Exotherm wird Hg ausgeschieden (2.0 g, 100%). Nach 1 h Rühren bei 25°C und Abziehen der Solvens bei 10⁻² Torr werden die halbfesten oder festen Rohprodukte **12** (Versuche zur Reinigung scheiterten bisher, charakterisiert durch IR und MS, s. nachstehend) in 10 ml Methanol aufgenommen. Nach Abklingen der Wärmeentwicklung zieht man alles bei 10⁻² Torr/25°C Flüchtige ab. Eventuell feinverteilte Hg-Reste entfernt man durch Lösen in verd. Salzsäure und Zentrifugieren. Fälln mit Natronlauge und Umkristallisieren aus Aceton liefert **13** rein und farblos.

Charakterisierung der Rohprodukte 12a-d: Gelbe, halbste bis feste Massen ohne scharfen Schmelzpunkt, Versuche zur Reinigung scheiterten bisher. **12a**, C₂₀H₃₂N₂Si₂ (356.7): MS (70 eV): *m/e* = 356 (4%, M⁺), 178 (100, M/2⁺), 105 (5, M/2⁺ - Me₃Si), 73 (77, Me₃Si⁺). IR (KBr): 1662, 1598 cm⁻¹ (C=C). - **12b**, C₃₂H₄₀N₂Si₂ (508.9): MS (70 eV): *m/e* = 254 (12%, M/2⁺), 181 (35, M/2⁺ - Me₃Si), 73 (100, Me₃Si⁺). IR (n-Hexan): 1667, 1597 cm⁻¹ (C=C). - **12c**, C₃₄H₄₄N₂Si₂ (536.9): MS (70 eV): *m/e* = 268 (85%, M/2⁺), 195 (100, M/2⁺ - Me₃Si), 73 (86, Me₃Si⁺). IR (Nujol):

1661, 1594 cm^{-1} (C=C). – **12d**, $\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ (568.9): MS (70 eV): $m/e = 284$ (81%, $\text{M}/2^+$), 211 (65, $\text{M}/2^+ - \text{Me}_3\text{Si}$), 73 (100, Me_3Si^+). IR (KBr): 1665, 1609 cm^{-1} (C=C).

4,4'-(1,4-Butandiyl)bis(pyridin) (**13a**): 2.1 g **10a** geben 0.93 g (44%) vom Schmp. 119°C. – NMR (CDCl_3) gleicht Lit.-Angaben¹³⁾.

4,4'-(2,3-Diphenyl-1,4-butandiyl)bis(pyridin) (**13b**): Aus 3.63 g **10b**; Ausb. 0.72 g (20%), Schmp. 185°C. – NMR (CDCl_3): $m \delta = 2.4-3.2$ (6H, 1-4-H), AA'XX'-m 6.55 (4H, Pyridin- β -H), m 7.2 (10H, C_6H_5), AA'XX'-m 8.22 (4H, Pyridin- α -H). – MS (70 eV): $m/e = 364$ (34%, M^+), 182 (100, $\text{M}/1^+$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (364.5) Ber. C 85.68 H 6.64 N 7.68 Gef. C 85.18 H 6.65 N 7.38

4,4'-(3,4-Diphenyl-2,5-hexandiyl)bis(pyridin) (**13c**): Aus 3.91 g **10c**; Ausb. 0.79 g (20%), Schmp. 235°C. – NMR (CDCl_3): d ($J = 7.0$ Hz) $\delta = 1.05$ (6H, CH_3), q ($J = 7.0$ Hz) 3.00 (2H, 2,5-H), s 3.15, AA'XX'-m 6.41 (4H, Pyridin- β -H), m 6.7-7.5 (10H, C_6H_5), AA'XX'-m 8.23 (4H, Pyridin- α -H). – MS (70 eV): $m/e = 392$ (43%, M^+), 196 (100, $\text{M}/2^+$).

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (392.6) Ber. C 85.67 H 7.19 N 7.14 Gef. C 85.45 H 6.99 N 6.92

4,4'-[2,3-Bis(4-methoxyphenyl)-1,4-butandiyl]bis(pyridin) (**13d**): 4.23 g **10d** geben 2.2 g (52%), Schmp. 186°C. – NMR (CDCl_3): $m \delta = 2.4-3.2$ (6H, 1-4-H), s 3.78 (6H, OCH_3), AA'XX'-m 6.61 (4H, Pyridin- β -H), AA'BB'-m 6.93 (8H, C_6H_4), AA'XX'-m 8.25 (4H, Pyridin- α -H). – MS (70 eV): $m/e = 424$ (25%, M^+), 212 (100, $\text{M}/2^+$).

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (424.6) Ber. C 79.22 H 6.65 N 6.60 Gef. C 78.56 H 6.64 N 6.63

4-(1-Methyl-2-phenylvinyl)pyridin (**10e**): Analog Lit.³¹⁾ ergeben 16.1 g 4-Ethylpyridin und 15.9 g Benzaldehyd (je 0.15 mol) in 20 ml Acetanhydrid 16.3 g (56%) **10e**; farblose, derbe Spieße aus Petrolether (60-95°C), Schmp. 71°C. – NMR (CDCl_3): d ($J = 0.7$ Hz) $\delta = 2.20$ (3H, CH_3), schlecht aufgelöstes q 7.02 (1H, olef. H), m 7.35 (7H, C_6H_5 + Pyridin-3,5-H), AA'XX'-m 8.61 (2H, Pyridin-2,6-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$ (195.3) Ber. C 86.12 H 6.71 N 7.17 Gef. C 86.17 H 6.78 N 7.15

Umsetzung von **2** mit 2-Vinylpyridin: 2.1 g (20 mmol) 2-Vinylpyridin und 3.47 g (10 mmol) **2** werden in Toluol unter Rückfluß erhitzt, bis eine Probe an Luft kein Hg mehr abscheidet (6 h). Aus dem nach Entfernen alles Flüchtigten bei 10^{-2} Torr verbleibenden harzigen Rückstand werden mit Methanol 0.8 g (22%) unreines **14** als hellbrauner Festkörper erhalten. – MS (70 eV): $m/e = 356$ (24% M^+), 282 (24, $\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{SiH}$), 178 (74, $\text{M}/2^+$), 73 (100, Me_3Si^+).

1,1',2,2'-Tetrahydro-4,4'-diphenyl-1,1'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-bipyridin (**17**): 3.1 g (20 mmol) **15** und 3.47 g (10 mmol) **2** werden in 8 ml Benzol 17 h bei 22°C gerührt. Das schließlich erstarrte Reaktionsgemisch wird in 75 ml Benzol aufgenommen, die Lösung vom Hg (2.00 g, 100%) abpipettiert und das Solvens bei 15 Torr entfernt. 4.56 g (100%) **17** hinterbleiben hellgelb, feinkristallin, Schmp. 74-76°C (unter Ar).

NMR ($\text{CDCl}_3/\text{Cyclohexan}$): $s \delta = 0.05$ (18H, Me_3Si), m 4.33 (2H, 2,2'-H), m 5.44 (2H, 3,3'-H), dd ($J = 7.1/1.8$ Hz) 5.69 (2H, 5,5'-H), d ($J = 7.1$ Hz) 6.45 (2H, 6,6'-H), m 7.1-7.6 (10H, C_6H_5). Die Probe zersetzt sich langsam unter Bildung von Me_3SiCl . – MS (70 eV): $m/e = 228$ (80%, $\text{M}/2^+$), 155 (100, 4-Phenylpyridin⁺), 73 (71, Me_3Si^+). – IR (KBr): 1614 cm^{-1} (C=C).

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Si}_2$ (456.8) Ber. C 73.63 H 7.94 N 6.13 Gef. C 73.63 H 7.85 N 6.38

1,1''-Bis(trimethylsilyl)dispiro[pyridin-4(1H),1'-cyclopentan-2',4''(1''H)-pyridin] (**20**, $n = 3$): Zu 3.47 g (10 mmol) **2** in 10 ml Benzol werden in 1 h 1.98 g (10 mmol) **18** ($n = 3$) in 20 ml *n*-Hexan/15 ml Benzol getropft; dabei wird mit einer Lampe Philips HPL 125 N bestrahlt. Man photolyisiert bis zum vollständigen Umsatz von **2** (Probe scheidet an Luft kein Hg mehr aus, ca. 1.5 h). A bhebern vom Hg und Vertreiben des Lösungsmittels bei 15 Torr liefert 3.10 g (90%) **20** ($n = 3$) als Öl,

welches beim Anreiben zu farblosem, feinkristallinen Pulver erstarrt; Schmp. 71–73°C (unter Ar). Spektren s. Tab. 1.

$C_{19}H_{32}N_2Si_2$ (344.6) Ber. C 66.21 H 9.56 N 8.13

Gef. C 66.62 H 9.88 N 8.21

Molmasse 338

(in Toluol bei 45°C,) Dampfdruck-Osmometer nach Knauer

Nach 42 stdg. Erhitzen einer Probe in siedendem Xylol ist ein kontinuierlich wachsender NMR-Peak bei $\delta = 0.2$ etwa halb so intensiv wie der bei 0.00. Dies und $m/e = 688$ ($2M^+$) im MS zeigen das Entstehen des Dimeren an.

Tab. 1. Spektroskopische Daten von **20**, $n = 3-6$
NMR (C_6D_6), δ in ppm, H_2 in Hz

	s Me_3Si	s $[CH_2]_n$	d $H^{3,3',5,5'}$	d $H^{2,2',6,6'}$
$n = 3$	0.00 (18 H)	1.77 (6 H)	($H_2 = 8.1$) 4.60 (4 H)	($H_2 = 8.1$) 6.08 (4 H)
$n = 4$	0.00 + 0.15 (18 H)	1.67 (8 H)	($H_2 = 8.0$) 4.38 (4 H)	($H_2 = 8.0$) 6.15 (4 H)
$n = 5$	0.04 + 0.20 (18 H)	1.59 (10 H)	($H_2 = 7.5$) 4.36 (4 H)	($H_2 = 7.5$) 6.14 (4 H)
$n = 6$	0.07 + 0.20 (18 H)	1.58 (12 H)	($H_2 = 7.5$) 4.49 (4 H)	($H_2 = 7.5$) 6.20 (4 H)

IR (KBr) in cm^{-1} (C=C): $n = 3$, 1665, 1600; $n = 4$, 1667, 1600; $n = 5$, 1668, 1603; $n = 6$, 1667, 1603.

MS (70 eV) m/e (%), jeweils 73 = Me_3Si^+ (100%)

	$2M^+$	M^+	$M^+ - Me_3Si$	$N - Me_3Si - 4$ - Vinylpyridin $^+$
$n = 3$	— (0)	344 (12)	271 (17)	178 (45)
$n = 4$	716 (2)	358 (14)	285 (22)	178 (20)
$n = 5$	744 (1)	372 (10)	299 (17)	178 (57)
$n = 6$	772 (1)	386 (6)	313 (20)	178 (40)

1,1''-Bis(trimethylsilyl)dispiro[pyridin-4(1H),1'-cyclohexan-2',4''(1''H)-pyridin] (**20**, $n = 4$): Analog zu Voranstehendem werden je 10 mmol **2** und **18** ($n = 4$) umgesetzt und aufgearbeitet. 1.8 g farbloses Pulver, Gemisch mit dem Dimeren, Schmp. 133–136°C. Spektren s. Tab. 1.

1,1''-Bis(trimethylsilyl)dispiro[pyridin-4(1H),1'-cycloheptan-2',4''(1''H)-pyridin] (**20**, $n = 5$): Analog, jedoch mit je 5 mmol **2** und **18** ($n = 5$). 1.5 g (80%) schwach gelbes Kristallpulver, Gemisch mit dem Dimeren, Schmp. 84–87°C. Ein schwerlöslicher Rückstand (wahrscheinlich höhere Oligomere) war vom kolloidalen Hg nicht zu trennen. Spektren s. Tab. 1.

1,1''-Bis(trimethylsilyl)dispiro[pyridin-4(1H),1'-cyclooctan-2',4''(1''H)-pyridin] (**20**, $n = 6$): Analog mit je 5 mmol **2** und **18** ($n = 6$). 1.2 g (60%) farbloses Pulver, Gemisch mit dem Dimeren, Schmp. 121–123°C, neben schwerlöslichem Rückstand (wahrscheinlich höhere Oligomere). Spektren s. Tab. 1.

$C_{22}H_{38}N_2Si_2$ (386.7) Ber. C 68.33 H 9.90 N 7.24 Gef. C 68.96 H 9.97 N 7.00

N,N,N',N'-Tetraethyl-1,1',4,4'-tetrahydro-1,1'-bis(trimethylsilyl)-4,4'-bipyridin-3,3'-dicarboxamid (**24a**): 3.57 g (20 mmol) **22a** und 3.47 g (10 mmol) **2** werden in 20 ml Benzol 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abhebern von Hg (2.00 g, 100%) und Vertreiben des Solvens bei 15 Torr erhält man 5.01 g (100%) **24a** als rote, hochviskose Masse.

NMR (CDCl₃): δ = 0.21 (18H, Me₃Si), t (J = 7.0 Hz) 1.15 (12H, CH₃), m 3.37 (10H, CH₂ + 4,4'-H), dd (J = 8.0/3.0 Hz) 4.76 (2H, 5,5'-H), d (J = 8.0 Hz) 6.07 (2H, 6,6'-H), s 6.43 (2H, 2,2'-H). Die drei letztgenannten Absorptionen mit angedeuteter Feinstruktur. – MS (70 eV): m/e = 251 (10%, M/2⁺), 178 (17, C₅H₄NCONEt₂⁺), 106 (94, C₅H₄NCO⁺), 78 (100, C₅H₄N⁺), 73 (21, Me₃Si⁺).

C₂₆H₄₆N₄O₂Si₂ (502.9) Ber. C 62.10 H 9.22 N 11.14 Gef. C 62.03 H 8.31 N 11.11

1,1',4,4'-Tetrahydro-1,1'-bis(trimethylsilyl)-4,4'-bipyridin-3,3'-dicarbonitril (**24b**) und 1,1',2,2'-Tetrahydro-1,1'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-bipyridin-5,5'-dicarbonitril (**25b**): 2.08 g (20 mmol) **22b** und 3.47 g (10 mmol) **2** werden in 15 ml Benzol 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird heiß vom Hg (1.88 g, 94%) abgehebert und das Lösungsmittel bei 15 Torr entfernt. Man erhält 3.51 g (99%) **24b** und **25b** (Gemisch) als gelbe, hochviskose Massen.

NMR (CDCl₃): **24b**: δ = 0.16 (18H, Me₃Si), d (J = 4.1 Hz) 3.18 und d (J = 3.6 Hz) 3.33 (2H, 4,4'-H), m 4.7 (2H, 5,5'-H), d (J = 8.3 Hz) 6.07 (2H, 6,6'-H)³²⁾, s mit Feinstruktur 6.81 (2H, 2,2'-H). Verhältnis *dl*-Form (3.18 ppm) zu *meso*-Form (3.33 ppm) ca. 1:1.4. – **25b**: δ = 0.21 und s 0.23 (18H, Me₃Si; *dl*/*meso*-Form 1:1), m 3.93 (2H, 2,2'-H), m 5.19 (2H, 3,3'-H), d (J = 8.3 Hz) mit Feinstruktur 6.07 (2H, 4,4'-H)³²⁾, s mit Feinstruktur 7.04 (2H, 6,6'-H). Aus den Intensitäten bei 6.81 bzw. 3.93 ppm ergeben sich 80% **24b** und 20% **25b**. – MS (70 eV): m/e = 339 (2%, M⁺ – Me), 281 (2, M⁺ – Me₃Si), 177 (56, M/2⁺), 104 (24, C₅H₄NCN⁺), 73 (100, Me₃Si⁺). – IR (Nujol): 2199 (C≡N), 1666, 1587 cm⁻¹ (C=C).

1,1',4,4'-Tetrahydro-1,1'-bis(trimethylsilyl)-4,4'-bipyridin-3,3'-dicarbonsäure-dimethylester (**24c**) und 1,1',2,2'-Tetrahydro-1,1'-bis(trimethylsilyl)-2,2'-bipyridin-5,5'-dicarbonsäure-dimethylester (**25c**): 2.74 g (20 mmol) **22c** und 3.47 g (10 mmol) **2** werden in 20 ml Benzol 4.7 h bei 22°C gerührt. Nach Abhebern vom ausgeschiedenen Hg (2.00 g, 100%) und Vertreiben des Lösungsmittels bei 15 Torr erhält man 4.22 g (100%) **24c** + **25c**-Gemisch als leuchtend gelbe, hochviskose Masse.

NMR (CDCl₃): **24c**: δ = 0.24 (18H, Me₃Si), m 3.5 (2H, 4,4'-H), mehrere s 3.6–4.0 (6H, CO₂CH₃)³²⁾, m 4.6–5.3 (2H, 5,5'-H)³²⁾, d (J = 7.5 Hz) mit Feinstruktur 6.04 (2H, 6,6'-H), m 7.4 (2H, 2,2'-H)³²⁾. – **25c**: δ = 0.36 (18H, Me₃Si), mehrere s 3.6–4.0 (6H, CO₂CH₃)³²⁾, m 4.2 (2H, 2,2'-H), m 4.6–5.3 (2H, 3,3'-H)³²⁾, d (10 Hz) 6.49 (2H, 4,4'-H), m 7.4 (2H, 6,6'-H). Die Me₃Si-Peaks sowie die Absorptionen bei 6.04 bzw. 6.49 ppm zeigen 70% **24c** und 30% **25c** an. – MS (70 eV): m/e = 405 (2%, M⁺ – Me) 210 (100, M/2⁺), 106 (38, C₅H₄NCO⁺), 73 (72, Me₃Si⁺). – IR (Benzol): 1996 cm⁻¹ (C=O).

3,3'-[1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyloxy)-1,2-ethandiy]bis(pyridin) (**27**): Zu 3.66 g (20 mmol) 3-Benzylpyridin (**26**) in 10 ml Toluol werden 3.47 g (10 mmol) **2** in 10 ml Toluol pipettiert. Zur Vervollständigung der exothermen Reaktion wird 0.5 h bei 25°C gerührt. Die vom Hg (1.98 g, 99%) abgenommene Lösung wird bei 25°C/10⁻² Torr vom Toluol, bei 100°C/10⁻² Torr von einer geringen Menge **26** (IR, einige mg) befreit. Aus der zurückbleibenden Masse kristallisiert beim Anreiben mit Petrolether hellbraunes **28**, Schmp. 167–177°C (Zers.). Es konnte bisher nicht gereinigt werden.

MS (70 eV): m/e = 512 (4%, M⁺), 439 (5, M⁺ – Me₃Si), 256 (11, M/2⁺), 183 (49, **26**, M⁺), 105 (68, PhCO⁺), 77 (49, Ph⁺), 75 (100), 73 (47, Me₃Si⁺). – IR (KBr): keine Absorption für C=O und C=C. – NMR (CDCl₃): keine aliphatische und olefinische Protonen.

Umsetzung von **2** mit 2-Cyanpyridin: 0.338 g 2-Cyanpyridin und 1.13 g **2** (je 3.25 mmol) wurden in 4 ml Benzol gemischt und eine Probe dieser Lösung über 5 h IR-spektroskopisch untersucht. Eine Ketenimin-Absorption im Bereich um 2020 cm⁻¹ wurde nicht gefunden, auch nicht bei 2 d Erhitzen der Lösung unter Rückfluß. Hg war ausgefallen. NMR: keine definierten Produkte des Cyanpyridins. Ebenfalls negativ verliefen Versuche mit 2-Cyan-4-methylpyridin, 2-Pyridin-carbonsäure-ethylester, 2,6-Pyridindicarbonsäure-dimethylester und 2,6-Dicyanpyridin.

2,2'-[1,2-Bis(trimethylsiloxy)-1,2-ethandiyl]bis(pyridin) (**30a**): 1.09 g 2-Pyridincarbaldehyd (10 mmol) und 1.735 g **2** (5 mmol) werden in 10 ml Toluol 16 h unter Rückfluß erhitzt. Die vom Hg (1.00 g, 100%) abgeheberte Lösung wird destilliert, man erhält 1.4 g (77%) **30a**, Öl (Sdp. 117–121°C/10⁻³ Torr), das beim Stehenlassen zu farblosen Kristallen erstarrt, Schmp. 71°C (Beginn, großer Bereich wegen *dl/meso*-Mischung).

NMR (CDCl₃): $s \delta = -0.25$ und $s -0.09$ (18 H, Me₃Si), s 5.18 und s 5.39 (2 H, CH), m 7.05–7.9 (6H, 3–5-H), m 8.65 (2H, 6-H); Verhältnis *dl/meso*-Form aus den Me₃Si- bzw. CH-Peaks ca. 1.1:1. – MS (70 eV): $m/e = 360$ (90%, M⁺), 180 (99, M/2⁺), 73 (100, Me₃Si⁺).

C₁₈H₂₈N₂O₂Si₂ (360.6) Ber. C 59.95 H 7.83 N 7.77 Gef. C 59.97 H 7.79 N 7.77

2,2'-[2,3-Bis(trimethylsiloxy)-2,3-butandiyl]bis(pyridin) (**30b**): 1.21 g 2-Acetylpyridin und 3.47 g **2** (je 10 mmol) werden in 10 ml Benzol 20 d unter Rückfluß erhitzt. Mit NMR werden dann 50% der Me₃Si-Prötonen als Me₆Si₂ identifiziert, weitere 50% als **30b**. Absorptionen für Disproportionierungsprodukte [1-Trimethylsiloxy-1-(2-pyridyl)-ethan und -ethylen] sind nicht vorhanden. Die vom Hg abgenommene Lösung wird destilliert. Man erhält 0.95 g (49%) **30b** als schwach gelbliches Öl (Sdp. 82–86°C/3·10⁻³ Torr).

NMR (CDCl₃): $s \delta = -0.19$ und $s +0.01$ (18 H, Me₃Si), s 1.65 und s 1.73 (6 H, CH₃), m 6.95–7.85 (6H, 3,4,5-H), m 8.5 (2H, 6-H), Verhältnis *dl/meso*-Form \approx 1.1:1 (Me₃Si- bzw. CH₃-Peak-Intensitäten).

4-Cyan-1-(trimethylgermyl)pyridinyl (**32**): Zu 0.208 g 4-Cyanpyridin in 3 ml Benzol werden 0.872 g **31** in 5 ml *n*-Hexan (je 2 mmol) pipettiert. Spontan scheidet sich Hg aus, in der Lösung liegt Radikal **32** in hoher Konzentration vor (ESR)⁷. Eine Probe wird während 2.5 h mehrmals und nach 16 h mittels IR untersucht, eine Ketenimin-Absorption ist nicht vorhanden. Nach mehreren d ist die Probe zu braunem Harz zersetzt, das kein ESR-Signal mehr zeigt.

4-[Methoxy(trimethylgermyl)(trimethylgermyloxy)methyl]pyridin (**35**): Zu 0.276 g Isonicotinsäure-methylester werden 0.872 g **31** (je 2 mmol) in 5 ml *n*-Hexan pipettiert. NMR: **36**, $s \delta = 0.33$ (9H, Me₃GeN), s 0.40 (9H, Me₃GeO), s 3.33 (3H, CH₃O), m 4.9–5.7 (4H, olef. H). ESR: Radikal **34**⁷. Bis zu quantitativem Hg-Ausfall (0.4 g) wird bei 25°C gerührt (16 h), anschließend bei 15 Torr das Solvens entfernt. Zurück bleiben 0.75 g (100%) **35**, gelbes Öl.

NMR (CDCl₃): $s \delta = 0.11$ (9H, Me₃GeC), s 0.31 (9H, Me₃GeO), s 3.41 (3H, CH₃O), AA'XX'-m 7.16 (2H, Pyridin-H), AA'XX'-m 8.42 (2H, Pyridin-H). – MS (70 eV): $m/e = 360$ (3%, M⁺ – Me), 256 (42, M⁺ – Me₃Ge), 137 (15, C₅H₄NCO₂Me⁺), 119 (100, Me₃Ge⁺), 106 (21, C₅H₄NCO⁺). Eine Elementaranalyse scheiterte wegen Zersetzung der Probe beim Einwiegen.

4-[1-(Trimethylgermyl)-1-(trimethylgermyloxy)ethyl]pyridin (**39**): Zu 4.36 g (10 mmol) **31** in 20 ml Toluol tropft man bei –30°C 1.21 g (10 mmol) 4-Acetylpyridin in 5 ml Toluol (10 min). **37** wird NMR-spektroskopisch bei –30°C nachgewiesen: $s \delta = 0.06$ (9H, Me₃GeN), s 0.35 (9H, Me₃GeO), s 1.75 (3H, CH₃), m 5.15–5.85 (4H, olef. H). Nach 20 h/–30°C ist **37** vollständig in **39** umgewandelt (NMR). Man nimmt vom Hg (1.97 g, 98%) ab und destilliert. Ausb. 2.60 g (73%), hellgelbes Öl, Sdp. 87–89°C/0.002 Torr.

NMR (CDCl₃): $s \delta = 0.00$ (9H, Me₃GeC), s 0.23 (9H, Me₃GeO), s 1.69 (3H, CH₃), AA'XX'-m 7.16 (2H, 3,5-H), AA'XX'-m 8.50 (2H, 2,6-H). – MS (70 eV): $m/e = 359, 357, 355$ (8%, 8, 7, M⁺ mit Isotopengatter für 2 Ge), 240 (27, M⁺ – Me₃Ge), 119 (100, Me₃Ge⁺).

C₁₃H₂₅Ge₂NO (356.5) Ber. C 43.83 H 7.23 N 3.97 Ber. C 43.79 H 7.07 N 3.92

1,4-Dihydro-4-[phenyl(trimethylgermyloxy)methylen]-1-(trimethylgermyl)pyridin (**38**): Zu 4.36 g (10 mmol) **31** in 20 ml Toluol tropft man 1.83 g (10 mmol) 4-Benzoylpyridin in 20 ml Toluol. Nach 16 h Rühren bei 25°C wird vom Hg (1.95 g, 97%) abgehebert und das Solvens bei 50°C/10⁻² Torr abgezogen. Man erhält 4.18 g (100%) **38** als orangegelbes, extremluftempfindliches Öl,

das sich durch Tieftemperaturkristallisation ($-60^{\circ}\text{C}/n\text{-Hexan}$) nicht reinigen läßt (unterhalb -10°C leuchtend zitronengelbe Kristalle).

NMR (CDCl_3): s $\delta = 0.27$ (9H, Me_3GeN), s 0.41 (9H, Me_3GeO), m 5.9 (4H, olef. H), m 7.6 (5H, C_6H_5). Nach 20 h Rückfluß in $n\text{-Octan}$ ist eine Umlagerung zu **40** nicht nachweisbar (NMR).

Tab. 2. ESR-Daten von *N*-Silyl- und *N*-Germylpyridinylen (in Gauss)

Nr.	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	$T(^{\circ}\text{C})$	Solvens
3	a_N 4.40	a_H 5.03	—	—	—	a_H 5.03	22	Benzol
7	a_N 4.23	a_H 3.96	$a_H^{\text{CH}_3}$ 0.54	$a_H^{\text{CH}_3}$ 1.96	$a_H^{\text{CH}_3}$ 0.54	a_H 3.96	60	Toluol
16	a_N 3.5	a_H 4.9	a_H 1.00/ 0.85	$a_H(p)$ 3.40 $a_H(o)$ 2.85	a_H 1.00/ 0.85	a_H 4.9	22	Decalin
23a	a_N 4.24	a_H 1.69	—	a_H 12.01	a_H 5.44	a_H 7.03	190	Dodecan
23b	a_N 4.13	a_H 1.88	—	a_H 12.70	a_H 4.13	a_H 8.00	215	Dodecan
23c	a_N 3.68	a_H 2.23	—	a_H 12.54	a_H 3.36	a_H 8.84	207	Dodecan
29 (R = H)	a_N 4.91	a_N^{CN} 1.90	a_H 2.26	a_H 9.10	a_H 1.25	a_H 3.00	70	Benzol
(R = CH_3)	a_N 4.27	a_N^{CN} 1.97	a_H 2.05	$a_H^{\text{CH}_3}$ 8.69	a_H 117	a_H 2.37	106	Dodecan
32	a_N 5.60	a_H 4.38	—	a_N^{CN} 2.12	—	a_H 4.38	22	Benzol
33a	a_N 5.48	a_H 4.25	—	—	—	a_H 4.25	45	Benzol
33b	a_N 5.41	a_H 4.43	a_H 0.58	$a_N = a_H^{\text{CH}_2}$ 0.58	a_H 0.58	a_H 4.43	22	Benzol
34	a_N 5.55	a_H 4.12	a_H 0.48	$a_H^{\text{CH}_3}$ 0.92	a_H 0.48	a_H 4.12	22	Benzol
19	a_N 4.12	a_H 6.37	a_H 1.57	$a_H^{\text{CH}_2}(\alpha)$ 9.19 $a_H^{\text{CH}_2}(\beta)$ 0.32	a_H 1.57	a_H 6.37	160	Dodecan
n = 2								
n = 3	a_N 4.18	a_H 6.59	a_H 1.64	$a_H^{\text{CH}_2}(\alpha)$ 9.64 $a_H^{\text{CH}_2}(\beta)$ 0.33	a_H 1.64	a_H 6.59	160	Dodecan
n = 4	a_N 4.08	a_H 6.58	a_H 1.61	$a_H^{\text{CH}_2}(\alpha)$ 9.73 $a_H^{\text{CH}_2}(\beta)$ 0.37	a_H 1.61	a_H 6.58	150	Dodecan
n = 5	a_N 4.01	a_H 6.47	a_H 1.59	$a_H^{\text{CH}_2}(\alpha)$ 9.57 $a_H^{\text{CH}_2}(\beta)$ 0.36	a_H 1.59	a_H 6.47	150	Dodecan
n = 6	a_N 4.02	a_H 6.48	a_H 1.59	$a_H^{\text{CH}_2}(\alpha)$ 9.59 $a_H^{\text{CH}_2}(\beta)$ 0.36	a_H 1.59	a_H 6.48	140	Dodecan

4,4'-[1,2-Bis(trimethylgermyloxy)-1,2-ethandiyl]bis(pyridin) (**41**): Zu 0.536 g (5.0 mmol) 4-Pyridincarbaldehyd in 2 ml Benzol werden 1.09 g (2.5 mmol) **31** in 5 ml Benzol getropft (exotherme Reaktion), dann wird 1 h bei 25°C gerührt. Man nimmt vom Hg ab (0.5 g, 100%) und entfernt das Lösungsmittel bei 15 Torr. Der Rückstand wird mit 1.5 ml $n\text{-Hexan}$ gewaschen und über eine G-3-Argon-Fritte isoliert: 0.52 g (46%) **41**, farblose Kristalle, Schmp. $108-110^{\circ}\text{C}$ unter Ar.

NMR (C_6D_6): s $\delta = -0.10$ und $+0.10$ (zusammen 18H, Me_3Ge), s 4.28 und 4.57 (zusammen 2H, aliph. H), AA'XX'-m 7.13 und 7.39 (zusammen 4H, 3,3',5,5'-H), AA'XX'-m 8.62 und 8.73 (zusammen 4H, 2,2',6,6'-H); *meso/dl*-Verhältnis aus den Me_3Ge - und aliph. H-Peaks ohne Zuordnung 1.34:1. — MS (70 eV): $m/e = 226$ (10%, $\text{M}/2^+$), 119 (25, Me_3Ge^+), 109 (100). — Eine Elementaranalyse scheiterte an der Zersetzlichkeit der Substanz.

Umsetzung von **31** mit **22b**: 0.42 g (4 mmol) **22b** werden mit 0.87 g (2 mmol) **31** in 4 ml Benzol 2d mit einer Lampe Philips HPL 125 N bestrahlt. Abhebern vom Hg (0.4 g, 100%) und Entfernen des Lösungsmittels bei 15 Torr ergibt ein rotes, halbfestes Produkt. NMR (CDCl_3): 65% **22b**: 25% 1,1',4,4'-Tetrahydro-1,1'-bis(trimethylgermyl)-4,4'-bipyridin-3,3'-dicarbonitril (**42**): d ($J = 4.1$ Hz) $\delta = 3.7$ und d ($J = 3.4$ Hz) 3.30 (zusammen 2H, 4,4'-H), m 4.7 (2H, 5,5'-H), d ($J = 7.8$ Hz) mit Feinstruktur 5.98 (2H, 6,6'-H), s mit Feinstruktur 6.72 (2H, 2,2'-H); 10% 1,1',2,2'-Tetrahydro-1,1'-bis(trimethylgermyl)-2,2'-bipyridin-5,5'-dicarbonitril (**43**): m $\delta = 3.9$ (2H, 2,2'-H), m 5.00 (2H, 3,3'-H), d ($J = 7.8$ Hz) mit Feinstruktur 5.98 (2H, 4,4'-H), s mit Feinstruktur 6.97 (2H, 6,6'-H).

Quantitative Aussagen anhand der 2-H-Absorptionen. Die Me_3Ge -Peaks sind wegen verschiedener, nicht näher untersuchter Ge-haltiger Nebenprodukte nicht auswertbar. — IR (CDCl_3) von **42** und **43**: 2195 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1661, 1581 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

Literatur

- ¹⁾ Synthesen mit Verbindungen $\text{R}_3\text{M}-\text{Hg}-\text{MR}_3$, XVII. Mittel.; XVI. Mittel.: *W. P. Neumann und F. Werner*, Chem. Ber. **111**, 3904 (1978).
- ²⁾ Zusammenfassung vorgetragen am 18. 7. 1977 beim 2nd International Symposium on Organic Free Radicals, Aix-en-Provence/Frankreich.
- ³⁾ Teil der Dissertation, Univ. Dortmund 1977.
- ⁴⁾ *H. P. Becker und W. P. Neumann*, J. Organomet. Chem. **20**, P 3 (1969).
- ⁵⁾ *H. P. Becker und W. P. Neumann*, J. Organomet. Chem. **37**, 57 (1972).
- ⁶⁾ *S. V. Ponomarev, H. P. Becker, W. P. Neumann und B. Schroeder*, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 1895.
- ⁷⁾ Kopplungskonstanten der einzelnen Radikale sind jedoch in Tab. 2 aufgelistet. Ein Teil der Daten wurde vorab in *Landolt-Börnstein*, Herausgeber *A. M. und K.-H. Hellwege*, Neue Serie, Gruppe II, Vol. 9b, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977, mitgeteilt.
- ⁸⁾ Jedoch wurde ein Dimeres beschrieben: *V. T. Bychkov, N. S. Vyazankin, N. F. Cherepennikova und G. A. Razuvaev*, Zh. Obshch. Khim. **43**, 629 (1973) [Chem. Abstr. **79**, 42637z (1973)].
- ⁹⁾ *T. N. Mitchell*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1976**, 1149.
- ¹⁰⁾ *R. W. Baldock, P. Hudson, A. R. Katritzky und F. Soti*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1974**, 1422.
- ¹¹⁾ *W. P. Neumann und K. Reuter*, Organomet. Chem. Rev., im Druck.
- ¹²⁾ *F. Werner, W. P. Neumann und H. P. Becker*, J. Organomet. Chem. **97**, 389 (1975).
- ¹³⁾ *D. H. Richards, N. F. Scilly und F. J. Williams*, Chem. Ind. (London) **1970**, 1298.
- ¹⁴⁾ *J. D. Anderson, M. M. Baizer und E. J. Prill*, J. Org. Chem. **30**, 1645 (1965).
- ¹⁵⁾ S. Lit.⁵⁾, dort S. 61.
- ¹⁶⁾ *H. Lankamp, W. T. Nauta und C. MacLean*, Tetrahedron Lett. **1968**, 249.
- ¹⁷⁾ *E. M. Kosower und E. J. Poziomek*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5515 (1964).
- ¹⁸⁾ *M. Itoh und S. Nagakura*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 369 (1966).
- ¹⁹⁾ *E. M. Kosower und Y. Ikegami*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 461 (1967); *M. Itoh und E. M. Kosower*, ebenda **89**, 3955 (1967); **90**, 1843 (1968).
- ²⁰⁾ *R. A. Sulzbach*, J. Organomet. Chem. **24**, 307 (1970).
- ²¹⁾ *R. Kordowski*, Diplomarbeit, Univ. Dortmund 1972.
- ²²⁾ ^{22a)} *H. Hillgärtner, W. P. Neumann und B. Schroeder*, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 586. — ^{22b)} *W. P. Neumann, B. Schroeder und M. Ziebarth*, ebenda **1975**, 2279.
- ²³⁾ *K. Reuter*, Diplomarbeit, Univ. Dortmund 1974.
- ²⁴⁾ *B. Schroeder*, Dissertation, Univ. Dortmund 1973.
- ²⁵⁾ *A. G. Beaumont, C. Eaborn und R. A. Jackson*, J. Chem. Soc. B **1970**, 1624.
- ²⁶⁾ *M. Ziebarth und W. P. Neumann*, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1765.
- ²⁷⁾ *M. F. Lappert, J. B. Pedley, J. Simpson und T. R. Spalding*, J. Organomet. Chem. **29**, 195 (1971).
- ²⁸⁾ *G. Märkl und J. B. Rampal*, Tetrahedron Lett. **1977**, 2569; dort weitere Zitate.
- ²⁹⁾ *K. v. Auwers*, Liebigs Ann. Chem. **352**, 219 (1907); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 2167 (1922).
- ³⁰⁾ *A. K. Sawyer* (Herausg.), Organotin Compounds, Vol. 2, M. Dekker, New York 1971.
- ³¹⁾ *J. L. R. Williams, R. E. Adel, J. M. Carlson, G. A. Reynolds, D. G. Borden und J. A. Ford jr.*, J. Org. Chem. **28**, 387 (1963).
- ³²⁾ Diese Peaks überlagern sich.