

## SYNTHESEN MIT VERBINDUNGEN $R_3M-Hg-MR_3$ UND $(R_2M-Hg)_n$ ( $M=C, Si, Ge, Sn$ )

### VII\*. REDUKTIVE SILYLIERUNG VON AZOVERBINDUNGEN UND *N*-HETEROCYCLLEN MITTELS BIS(TRIMETHYLSILYL)QUEECKSILBER

HANS PAUL BECKER<sup>2</sup> und WILHELM P. NEUMANN  
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund (BRD)  
(Eingegangen den 12. Oktober 1971)

#### SUMMARY

$Me_3SiHgSiMe_3$  (I) adds to the azo groups of azodiethylcarboxylate, 2,2'-azodipyridine and azobenzene yielding *N,N'*-bissilylated hydrazo compounds. *N*-Heterocycles are reductively *N*-silylated. Reactions where molar ratios of 1/2 are taken, lead in the case of pyridine, 2- and 4-methylpyridine, and quinoline to the corresponding *N,N'*-bissilyl-1,1',4,4'-tetrahydro-4,4'-dipyridines, and in the case of isoquinoline to *N,N'*-bissilyl-1,1',2,2'-tetrahydro-1,1'-diisoquinoline. The 1/1 molar reaction with pyrazine leads to *N,N*-bissilyl-1,4-dihydropyrazine. In all cases (I) apparently behaves as a nucleophile; the mercurated intermediates are thermally unstable and form (in part after symmetrisation) the final products mentioned. The yields are high.  $Me_3SiCl$  and Li react in THF with some pyridines under certain conditions to give the same products as are given by (I).

#### ZUSAMMENFASSUNG

$Me_3SiHgSiMe_3$  (I) addiert sich an die Azogruppen von Azodicarbonsäure-diäthylester, 2,2'-Azodipyridin und Azobenzol unter Bildung *N,N'*-bissilylierter Hydrazoverbindungen. *N*-Heterocyclen werden reaktiv am Stickstoff silyliert. Beim Molverhältnis 1/2 entstehen mit Pyridin, 2- und 4-Methylpyridin sowie Chinolin die entsprechenden *N,N'*-bissilyl-1,1',4,4'-tetrahydro-4,4'-dipyridine, mit Isochinolin das *N,N'*-bissilyl-1,1',2,2'-tetrahydro-1,1'-diisochinolin. Mit Pyrazin entsteht beim Molverhältnis 1/1 *N,N'*-Bissilyl-1,4-dihydropyrazin. (I) reagiert anscheinend in allen Fällen nucleophil; intermediäre mercurierte Verbindungen zersetzen sich (zum Teil nach Symmetrisierungsreaktionen) thermisch zu den genannten Endprodukten. Alle Reaktionen geben gute Ausbeuten. Einige Pyridine reagieren in THF mit  $Me_3SiCl$  und Li unter spezifischen Versuchsbedingungen glatt zu den gleichen Produkten wie mit (I).

---

#### EINLEITUNG

Verbindungen des Typs  $R_3M-Hg-MR_3$  ( $M=C, Si, Ge, Sn$ ) sind als vielseitige

\* Für VI. Mitteilung siehe Ref. 1.

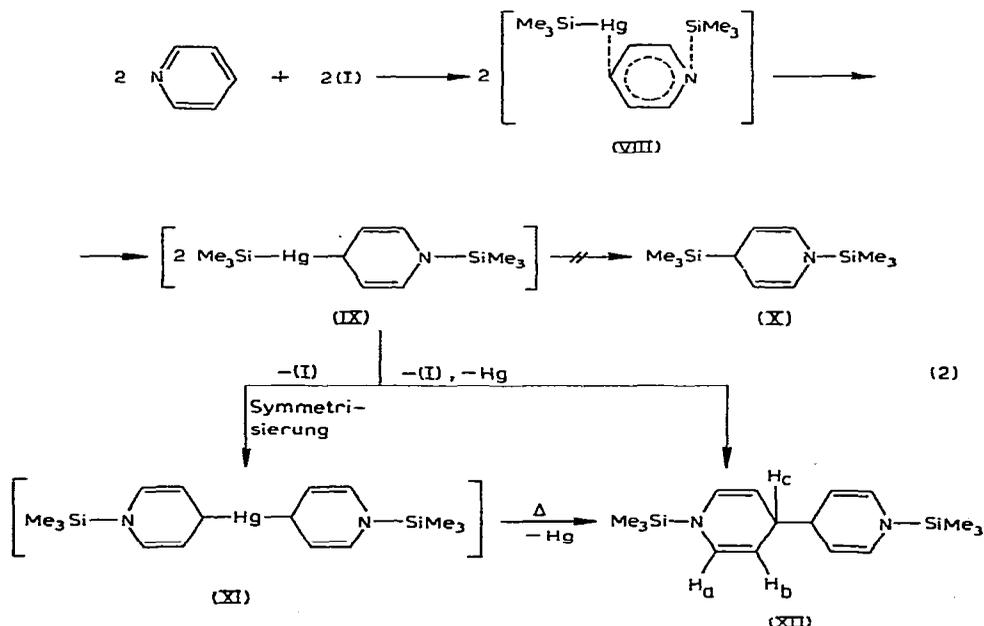


Offengelassen sei dabei, ob der Übergangszustand besser durch den  $\pi$ -Komplex (Va) oder den Vierzentrenmechanismus (Vb) wiedergegeben wird. Das Hg-haltige Zwischenprodukt (VI) reagiert hier sehr leicht weiter zu (VII). Sein Analogon beim 2,2'-Azodipyridin ist aber leicht nachzuweisen: Während Azoverbindung und (I) schon bei 5° im Reaktionsgemisch verschwunden sind, scheidet sich das Quecksilber erst bei 20° ab.

Von den erhaltenen Addukten ist (II) mit wässrigem MeOH zum Hydrazin und  $Me_6Si_2O$  hydrolysierbar, (IV) dagegen nicht. Der Mechanismus in Gl. (1) enthält die Aussage, dass sich (I) als dipolares Reagens  $A^{\delta+}-B^{\delta-}$  verhält und dass bei der Reaktion zunächst nur eine Si-Hg-Bindung gelöst wird. Eine deutliche Polarität der Bindungen Si-Hg durch Unterschiede der Elektronegativitäten ist zwar nicht gegeben, jedoch muss man zusätzlich die grosse Länge der Bindung Si-Hg\* beachten, die die Ausbildung von Polarisierungen durch Reaktionspartner und von polaren Übergangszuständen sehr fördert. Das primäre Aufbrechen nur einer Si-Hg-Bindung von (I) auch bei Reaktionen mit anderen Stoffklassen konnte durch den Nachweis von Verbindungen R-HgSiMe<sub>3</sub> sichergestellt werden<sup>3,9,10</sup>.

## 2. Pyridin und Methylpyridine

Mischt man (I) mit Pyridin bei Raumtemperatur, so tritt exotherm unter Hg-Ausscheidung eine überraschende reduzierende Dimerisierung zum *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-1,1',4,4'-tetrahydro-4,4'-dipyridin (XII) auf<sup>1d</sup>, siehe Gleichung (2). In HMPT verläuft diese Umsetzung bei 20° ebenfalls rasch, in nichtdissozierenden Lösungsmitteln wie Benzol, Cyclohexan, Acetonitril und THF langsamer.

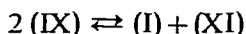


\* Addition der kovalenten Radien ergibt 2.66 Å. Direkte Messungen stehen noch aus.

Die im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln in HMPT grössere Reaktivität von (I) wurde bereits bei anderen Umsetzungen festgestellt<sup>1f</sup>. Wir führen diese Erscheinung auf die Bildung eines aktivierten Komplexes von (I) mit HMPT zurück. Neben (XII) treten in Benzol ca. 5% andere silylierte Reaktionsprodukte bisher unbekannter Zusammensetzung auf, aber nicht das kürzlich dargestellte (X)<sup>11</sup>. Zwischenprodukte bei der Bildung von (XII) sind bisher nicht bewiesen, jedoch anzunehmen. Für das Geschehen möchten wir Gl. (2) vorschlagen.

Geht man von dem in Abschnitt 1 an Azoverbindungen gewonnenen Befund aus, dass (I) stark polarisierbar ist und als dipolares Reagens auftreten kann, dass zudem jeweils nur eine diskrete Si-Hg-Bindung gelöst wird, so ergibt sich für die Addition der Si-Hg-Gruppe an das Pyridinsystem ein Übergangszustand (VIII). Im Pyridin wird, wie auch aus MO-Berechnungen folgt<sup>12</sup>, durch die Komplexbildung ein Elektronensog hauptsächlich auf die 4-Stellung ausgeübt, dort erfolgt dann nucleophile Substitution. Für den angenommenen Mechanismus spricht auch der Verlauf der raschen Reaktion von (I) mit Äthylpyridinium-bromid nach Gl. (3), siehe unten.

(X) wird nicht gefunden. Eine Hg-Abspaltung (IX) → (X) findet also nicht statt. Die Addition der zweiten Si-Hg-Gruppe von (IX) an ein zweites Molekül Pyridin ist nicht wahrscheinlich, denn unsymmetrische Verbindungen RHg-SiMe<sub>3</sub> sind in der Regel reaktionsträger als (I)<sup>13</sup>. Eine Symmetrisierungsreaktion der Art:

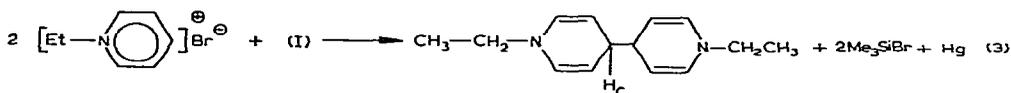


ist im Prinzip für unsymmetrische Verbindungen RHg-SiMe<sub>3</sub> bekannt<sup>14,15</sup>:



Ob sie im vorliegenden Falle eintritt oder ob eine Disproportionierung  $2 \text{ (IX)} \rightarrow \text{ (XII)} + \text{ Me}_3\text{Si-Hg-Hg-SiMe}_3$  [das zu (I) + Hg zerfällt] in Betracht gezogen werden muss, ist noch nicht zu entscheiden.

Jenerfalls ist das *N*-Silyldihydropyridinyl-Radikal stark mesomeriestabilisiert [wie aus der reversiblen Dissoziation von (XII) ab 70°<sup>2,16</sup> folgt], seine leichte Ablösung vom Hg schon bei 20°, sei es nun aus (IX) oder aus (XI) heraus, also verständlich. Äthylpyridinium-bromid ist gegenüber Nucleophilen in 4-Stellung reaktiver als Pyridin. Umsetzung (3) verläuft in Benzol, wie hieraus zu folgern, tatsächlich schneller als Umsetzung (2), obwohl das Salz in diesem Lösungsmittel nur sehr wenig löslich ist.

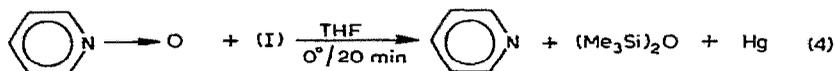


Dieses Ergebnis stützt die Annahme, dass (I) in der Richtung  $\text{Me}_3\text{Si}^{\delta+}\text{-HgSi}^{\delta-}\text{Me}_3$  polarisiert wird, da eine umgekehrte Polarisierung bei (3) zu den Produkten  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ ,

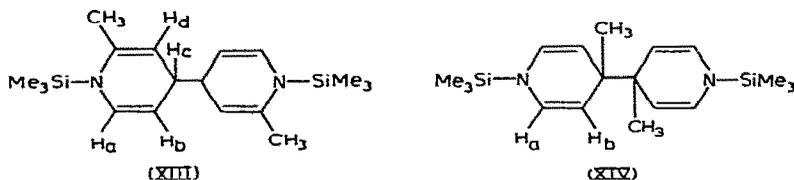
Hg und  $\text{Et-N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{SiMe}_3$  führen müsste.

Reaktion (3) besitzt neben dem mechanistischen auch präparatives Interesse. Es erscheint möglich, mit (I) verschiedene *N*-substituierte Pyridiniumsalze unter schonenden Bedingungen und ohne Nebenreaktionen, wie sie bei der üblichen Reduktion durch Elektrolyse oder mit stark elektropositiven Metallen auftreten können,

zu Tetrahydrodipyridylen zu reduzieren. Dagegen reagiert Pyridin-*N*-oxid, das ebenfalls eine aktivierte 4-Stellung besitzt, nicht wie Äthylpyridinium-bromid, sondern sehr rasch nach Gl. (4), gleichgültig, welche Komponente im Überschuss vorliegt:



Analog zu Gl. (2) entstehen aus 2-Methyl- und 4-Methylpyridin die entsprechenden 2,2'- bzw. 4,4'-Dimethyl-Derivate (XIII) bzw. (XIV):

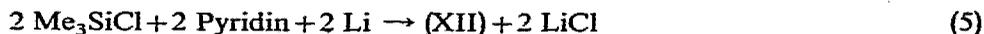


Die Verbindungen (XII), (XIII) und (XIV) enthalten neben der Si-N-Bindung mehrere reaktive Enamingruppierungen und sind daher chemisch leicht angreifbar; bei ihren Umsetzungen konnten bisher nur selten definierte Produkte in höheren Ausbeuten erhalten werden.

Wenn Wasser zugleich mit Oxidationsmitteln auf (XII) einwirkt, entsteht neben anderen Produkten in stark wechselnden Ausbeuten 4,4'-dipyridin. Wir erprobten  $O_2$ , S,  $KMnO_4$ ,  $NO/NO_2$  und, mit vergleichsweise bestem Erfolg, Nitrobenzol. Zwischen diesem und (XII) bildet sich, nach der auftretenden Rotfärbung des Reaktionsgemisches zu schliessen, anscheinend ein Charge-Transfer-Komplex. Die Reaktivität der C=C-Gruppen wird herabgesetzt, die Hydrolyse der Si-N-Bindung wird nicht so stark wie bei den übrigen Oxidantien von Nebenreaktionen begleitet. Die Oxidation von (XIV) mit  $KMnO_4$ /Aceton/ $H_2O$  führt nicht zu einem definierten Produkt, wie wegen der Blockierung der 4-Stellung durch die Methylgruppen verständlich. Dagegen entsteht aus (XIII) das zu erwartende Dimethyldipyridine.  $HCl$ /Benzol,  $MeOH/H_2O$  und Eisessig/Benzol reagieren mit (XII) bei  $0-5^\circ$ ,  $Ph-CH_2Br$ ,  $EtBr$  und  $ClCO-CO_2Et$  bei  $50-100^\circ$ ;  $CCl_4$  bewirkt bei  $20^\circ$  Zersetzung unter Bildung von  $Me_3SiCl$ . In allen Fällen konnten keine durch eindeutige Umsetzungen an der Si-N-Bindung entstandenen Produkte isoliert werden. Gegen katalytische Hydrierung ( $H_2/Pd$  in Essigester,  $20^\circ$  und  $70^\circ$ ) ist (XII) beständig, während (X) leicht zur Piperidyl-Verbindung hydrierbar ist<sup>11</sup>. Pyrolyse führte hauptsächlich zu harzigen Produkten, sowie offenbar wenig 4-(Trimethylsilyl)pyridin und *N*-(Trimethylsilyl)-1,4-dihydropyridin.

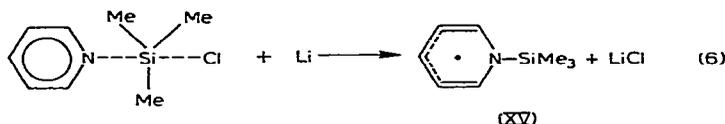
#### Andere Darstellungsweisen für (XII)

Man kann Bissilyl-tetrahydrodipyridine vom Typ (XII) auch durch Einwirkung von Li auf eine Lösung von  $Me_3SiCl$  und Pyridinverbindungen mit THF bei  $20-70^\circ$  darstellen. Z.B. bildet sich (XII) nach Gl. (5) aus Pyridin in  $> 80$  proz. Ausbeute:



(XIV) ist ebenfalls aus 4-Methylpyridin,  $Me_3SiCl$  und Li darstellbar. Es ist hier

wichtig, die Komponenten in der Reihenfolge  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , Pyridin und Li zusammenzugeben. Ob Li in Schnitzeln oder in feinverteilter Form (Korngrösse 1–10  $\mu$ ) zugegeben wird, hat auf den Reaktionsverlauf keinen Einfluss; (X) entsteht nicht in nachweisbaren Mengen. Die Reduktion von Pyridin mittels  $\text{Me}_3\text{SiCl/Li}$  in THF wurde kürzlich auch von anderen Autoren beschrieben<sup>11</sup>. Unter den von ihnen gewählten Versuchsbedingungen (Vorlegen von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und Li in THF bei 0°, Zutropfen von Pyridin in THF) entsteht jedoch als Hauptprodukt (X) (69% Ausbeute) und nur wenig (XII) (13%). Man kann für die verschiedenen Reaktionen den gleichen Anfangsschritt annehmen: In beiden Fällen bildet sich ein Komplex  $\text{Me}_3\text{SiCl} \cdot \text{Pyridin}$  (dies ist von  $\text{R}_3\text{SnCl}$  bekannt<sup>17</sup>), der durch Li gemäss Gl. (6) reduziert wird:

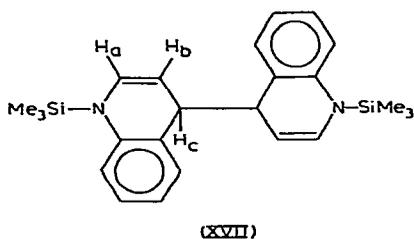


$\text{Me}_3\text{SiCl}$  reagiert mit Li in THF bei 20° nur langsam<sup>18</sup>, in den beiden genannten Reaktionen dagegen schnell. Dies deutet jedenfalls auf eine Lockerung der Si-Cl-Bindung durch Komplexbildung hin. Wenn nun, wie im zweiten Fall, Li stets im Überschuss gegenüber Pyridin vorliegt, kann das Radikal (XV) zum Anion  ${}^-\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{SiMe}_3)$  (XVI) reduziert werden, das mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  weiter zu (X) reagiert. Nach unserer Methode tritt jedoch kein Li-Überschuss auf; die Dimerisierung von (XV) ist damit bevorzugt.

Bei der Reduktion nach Gl. (5), jedoch mit Na anstelle von Li unter sonst gleichen Versuchsbedingungen wie im zweiten Fall, entstehen dagegen 63% (XII) und nur 13% (X). Da Na in polaren Lösungsmitteln schwächer reduziert als Li<sup>19</sup>, könnte (XV) bevorzugt gegenüber (XVI) als Zwischenprodukt auftreten und durch Dimerisierung Verbindung (XII) bilden.

### 3. Chinolin und Isochinolin

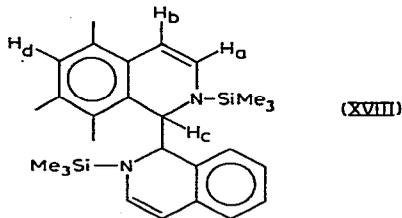
Chinolin reagiert mit (I) im Molverhältnis 2/1 ganz analog zu Gl. (2). Für das ölige, luftempfindliche Produkt war zunächst sowohl eine 2,2'- wie eine 4,4'-Verknüpfung der Ringe zu diskutieren. Aufgrund von IR- und NMR-Spektren ( $J_{ab}$  8.0 Hz; diese Kopplungskonstante ist für 1,4-Dihydrochinoline typisch<sup>20</sup>) konnte aber eindeutig 4,4'-Verknüpfung, also Struktur (XVII) nachgewiesen werden. Bei dieser



Umsetzung entstehen ohne Lösungsmittel, in Benzol, Cyclohexan oder Triäthylamin jeweils ca. 25% bisher nicht identifizierter Nebenprodukte; diese konnten durch Destillation nicht von (XVII) getrennt werden.

Isochinolin reagiert ebenfalls analog zu Gl. (2), jedoch noch lebhafter als Pyridin. Dabei entsteht in farblosen Nadeln mit 70% Ausbeute Verbindung (XVIII). IR- und NMR-Spektren ( $J_{ab}$  7.8 Hz; typisch für 1,2-Dihydroisochinoline<sup>20</sup>) beweisen die 1,1'-Verknüpfung. Diese stützt weiterhin den in Gl. (2) entwickelten Mechanismus, denn Isochinolin reagiert mit Nucleophilen bevorzugt in 1-Stellung<sup>21</sup>.

(XVIII) ist gegen  $KMnO_4$ /Acetone/ $H_2O$  bemerkenswert stabil, bei 20° reagiert es nicht.

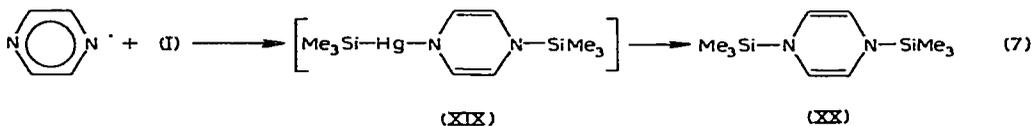


Acridin konnten wir bisher mit (I) nicht analog zu Gl. (2) umsetzen, vielmehr entstand in uneinheitlicher Reaktion ein unlösliches polymeres Produkt noch ungeklärter Struktur. 4-Nitro- und 4-Chlorpyridin reagieren mit (I), primär an den funktionellen Gruppen, zu komplexen Gemischen. 2,2'-Dipyridin reagiert mit (I) weder in Benzol bei 80° noch ohne Lösungsmittel bei 130° (3 Tage).

#### 4. Pyrazin

Mit (I) beobachteten wir schon in verdünnter Lösung bei Raumtemperatur eine quantitative Umsetzung zu 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyrazin (XX), das kürzlich erstmals beschrieben wurde<sup>22</sup>. Gezielte Hydrolyse von (XX) gelang bisher noch nicht. Es ist bei 80°/10<sup>-2</sup> mm unzersetzt sublimierbar. An der Luft wird es heftig oxidiert, sogar unter Verpuffung und Entzündung des als Unterlage dienenden Filterpapiers.

Wir nehmen einen Verlauf gemäss Gl. (7) an. Das Zwischenprodukt (XIX)—es entspricht (IX) im Falle des Pyridins—könnte, wie auch bei anderen Verbindungen  $R_3SiHgX$  (X = Heteroatom) formuliert wird<sup>3</sup>, unter Bildung von (XX) leicht Hg abspalten.



#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuche wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Argonatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen wurden nach gängigen Verfahren gereinigt und unter Argon destilliert bzw. umkristallisiert. Zur spektroskopischen Untersuchung dienten ein Perkin-Elmer 457 IR-Spektrometer und ein Varian A-60 D-NMR-Gerät. Gaschromatogramme wurden auf dem Aerograph 1840/3 der Fa. Varian aufgenommen. C,H-Analysen wurden in einer Halbmikro-Verbrennungsapparatur U/E der Fa. Heraeus ausgeführt. Molekulargewichte

wurden mit dem Massenspektrometer CH-5 der Fa. Varian bestimmt. (Die angegebenen  $m/e$ -Werte beziehen sich auf  $^{12}\text{C}$ ,  $^{28}\text{Si}$ .)

### 1. (I) mit Azodicarbonsäure-diäthylester

Zu 4.05 g (11.7 mMol) (I) in 8 ml Toluol werden 2.10 g (11.7 mMol) Azodicarbonsäure-diäthylester in 3 ml Toluol innerhalb 15 Min bei  $-10^\circ$  getropft. Nach Abtrennen des sofort beim Zutropfen ausgeschiedenen Hg (2.34 g; 100%) und Absaugen des Lösungsmittels bei 15 mm werden durch Vakuumdestillation 3.60 g (95%) schwach grünelbes (II) (Sdp.  $58^\circ/10^{-4}$  mm) erhalten. (Gef.: C, 44.73; H, 8.87; Mol.-Gew.: 320.  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{Si}_2$  ber.: C, 44.96; H, 8.80%; Mol.-Gew.: 320.7.) IR:  $1720\text{ cm}^{-1}$  (C=O); NMR, chemische Verschiebung  $\delta$  (ppm) in Benzol gegen TMS als inneren Standard 4.17 ( $-\text{CH}_2-$ ); 1.20 ( $-\text{CH}_3$ ); 0.40 ( $\text{Me}_3\text{Si}-$ ).

### 2. (I) mit 2,2'-Azodipyridin

Zu 0.76 g (2.2 mMol) (I) in 5 ml Cyclohexan werden bei  $5^\circ$  innerhalb 15 Min 0.38 g (2.2 mMol) 2,2'-Azodipyridin ohne Lösungsmittel in 3 Portionen gegeben. Bei jeder Zugabe verschwindet die rote Farbe der Azoverbindung unter geringer Hg-Ausscheidung sofort; die Hauptmenge Hg fällt erst beim Erwärmen auf  $20^\circ$  aus. Nach Abpipettieren vom Hg (0.44 g; 100%) wird aus der farblosen Reaktionslösung das Lösungsmittel abgesaugt. Es bleiben 0.60 g (86%) (III) als farblose, an der Luft stabile Plättchen (Schmp.  $72^\circ$ ) zurück. (Gef.: C, 56.77; H, 7.67.  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Si}_2$  ber.: C, 58.11; H, 7.83%; IR:  $925\text{ cm}^{-1}$  (Si-N). NMR in  $\text{CCl}_4$ : 7.62 ( $\text{H}_a$ ); 6.81 ( $\text{H}_d$ ); 5.87 ( $\text{H}_b + \text{H}_c$ ); 0.35 ppm ( $\text{Me}_3\text{Si}-$ ).

### 3. (I) mit Azobenzol

3.95 g (11.4 mMol) (I) werden mit 2.10 g (11.5 mMol) Azobenzol in 15 ml Benzol gelöst. Nach Absaugen des Lösungsmittels wird 30 Min auf  $160^\circ$  erhitzt; dabei verschwindet die rote Farbe des Reaktionsgemisches unter Hg-Ausscheidung (2.28 g; 100%). Der braune Kolbeninhalt wird mit Benzol aufgenommen und dreimal aus wenig MeOH umkristallisiert. 2.60 g (69%) (IV) (schwach gelbe, derbe Nadeln, Schmp.  $105-107^\circ$ ) werden gewonnen. (Lit.<sup>23</sup>: 111.5–112%. (Gef.: C, 65.82; H, 8.59; Mol.-Gew.: 328.  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Si}_2$  ber.: C, 65.78; H, 8.75%; Mol.-Gew.: 328.9.) IR:  $922\text{ cm}^{-1}$  (Si-N). NMR in  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ : 7.67 (Ph-); 0.33 ppm ( $\text{Me}_3\text{Si}-$ ).

### 4. (I) mit Pyridin

Zu 1.73 g (5 mMol) (I) werden bei  $20^\circ$  0.79 g (10 mMol) Pyridin pipettiert. Exotherm scheidet sich Hg aus. Das Reaktionsgemisch wird mit 5 ml Benzol versetzt, die schwach gelbe Lösung vom Hg (1.00 g; 100%) abgehebert und das Lösungsmittel abgesaugt. Der Schmp. der rohen farblosen Kristalle (XII) ( $38-40^\circ$ ); Ausbeute 1.50 g; 99%; steigt durch dreimaliges Umkristallisieren aus Hexan auf  $46-48^\circ$ . (Gef.: C, 62.81; H, 9.02; Mol.-Gew., 304.  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Si}_2$  ber.: C, 63.09; H, 9.27%; Mol.-Gew.: 304.6.) IR:  $1670\text{ cm}^{-1}$  (C=C). NMR in Benzol: 6.51 ( $\text{H}_a$ ), 5.01 ( $\text{H}_b$ ), 3.50 ( $\text{H}_c$ ); 0.00 ppm ( $\text{Me}_3\text{Si}-$ ).

### 5. (I) mit *N*-Äthylpyridinium-bromid

1.87 g (5.4 mMol) (I) werden mit 2.03 g (10.8 mMol) *N*-Äthylpyridinium-bromid in 10 ml Benzol 16 Std. bei  $20^\circ$  gerührt. Danach sind 1.05 Hg (98%) ausge-

schieden. Nach Abtrennen des Hg wird aus dem Reaktionsgemisch alles bis  $50^\circ/12$  mm Flüchtige in eine auf  $-40^\circ$  gekühlte Vorlage abgesaugt. Im Destillat wird das quantitativ entstandene  $Me_3SiBr$  durch GLC nachgewiesen; *N,N'*-Äthyl-1,1'-tetrahydro-4,4'-dipyridin bleibt als thermisch und durch feuchte Luft ausserordentlich leicht zersetzliches, schwach gelbes Öl zurück. IR:  $1670\text{ cm}^{-1}$  (C=C). NMR in Benzol: 6.25 ( $H_a$ ); 5.03 ( $H_b$ ); 3.67 ( $H_c$ ); 3.12 ( $CH_2$ ); 1.27 ppm ( $CH_3$ ).

#### 6. (I) mit Pyridin-*N*-oxid

0.47 g (5 mMol) Pyridin-*N*-oxid werden in 5 ml THF auf  $0^\circ$  gekühlt; dazu werden in 20 Min 1.73 g (5 mMol) (I) in 5 ml THF getropft; dabei scheidet sich Hg (1.00 g = 100%) aus. Als Reaktionsprodukte lassen sich mittels NMR und GLC nur Pyridin und  $Me_6Si_2O$  im Molverhältnis 1/1 nachweisen. Beim Zutropfen von 0.24 g (2.5 mMol) Pyridin-*N*-oxid zu 1.73 g (5 mMol) (I) entstehen ebenfalls Pyridin und  $Me_6Si_2O$  im Molverhältnis 1/1.

#### (7) (I) mit 2-Methylpyridin

3.10 g (9 mMol) (I) werden mit 1.86 g (20 mMol) 2-Methylpyridin 8 Std. bei  $90^\circ$  gerührt. Das Reaktionsgemisch wird durch Aufnehmen in Benzol vom ausgeschiedenen Hg (1.79 g = 99%) abgetrennt; nach Absaugen des Lösungsmittels gehen 2.86 g (91%) (XIII) als schwach gelbes Öl (Sdp.  $143-147^\circ/10^{-4}$  mm) in einer Reinheit von 95% (NMR-spektroskopisch bestimmt) über. (Gef.: C, 64.14; H, 9.91; Mol.-Gew.: 332.  $C_{18}H_{32}N_2Si_2$  ber.: C, 65.30; H, 9.72%; Mol.-Gew.: 332.7.) IR:  $1680\text{ cm}^{-1}$  (C=C). NMR in Benzol: 6.14 ( $H_a$ ); 4.62 ( $H_b + H_d$ ); 3.01 ( $H_c$ ); 1.80 ( $CH_3$ ); 0.13 ppm ( $Me_3Si$ ).

#### 8 (I) mit 4-Methylpyridin

1.73 g (5 mMol) (I) werden mit 0.93 g (10 mMol) 4-Methylpyridin 1 Std. bei  $40^\circ$  gerührt. Die entstandenen farblosen Nadeln (XIV) (Schmp.  $106-108^\circ$ ) werden durch Lösen in Benzol vom ausgeschiedenen Hg (1.00 g = 100%) abgetrennt. Das laut NMR-Spektrum durch ca. 6% andere Si-Verbindungen verunreinigte (XIV) kann durch Umkristallisieren aus Hexan nicht gereinigt werden. (Gef.: C, 64.90; H, 9.54; Mol.-Gew.: 332.  $C_{18}H_{32}N_2Si_2$  ber.: C, 65.30; H, 9.72%; Mol.-Gew.: 332.7.) IR:  $1670\text{ cm}^{-1}$  (C=C). NMR in Benzol: 6.47 ( $H_a$ ); 4.99 ( $H_b$ ); 1.40 ( $CH_3$ );  $-0.13$  ppm ( $Me_3Si$ ).

#### 9. (XII) mit Nitrobenzol/ $H_2O$

1.00 g (3.3 mMol) (XII) werden mit 5 ml Nitrobenzol bei  $20^\circ$  versetzt; dabei erfolgt Farbumschlag nach rot. Nach Zugabe von 0.5 ml  $H_2O$  wird 12 Std. auf  $80^\circ$  erhitzt. Das nun farblose Reaktionsgemisch wird mit 5 ml 2 N HCl versetzt, die wässrige Phase vom Nitrobenzol getrennt und mit 2 N NaOH alkalisch gemacht. Dabei fallen schwach gelbe Kristalle aus. Diese werden mit Äther aus der wässrigen Phase extrahiert. Nach Absaugen des Äthers sublimieren aus dem braunen Rückstand beim Erhitzen mit freier Flamme bei  $10^{-2}$  mm 0.20 g (38%) 4,4'-Dipyridin (Schmp.  $113^\circ$ ).

#### 10. (XIII) mit $H_2O$ /Aceton/ $KMnO_4$

Zu einer Lösung von 1.00 g (3 mMol) (XIII) wird solange eine gesättigte Lösung von  $KMnO_4$  in wässrigem Aceton getropft, wie das Permanganat entfärbt wird.

Nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen  $\text{MnO}_2$  wird das Aceton abgesaugt, mit 2 *N* NaOH alkalisch gemacht und wie bei 9 weiter aufgearbeitet. Es werden 0.30 g (55%) 2,2'-Methyl-4,4'-dipyridin (Schmp. 81°) erhalten.

#### 11. Pyridin mit $\text{Me}_3\text{SiCl}$ und Li

Zu einer Lösung von 10 ml THF, 1.58 g (20 mMol) Pyridin und 2.18 g (20 mMol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  werden bei 20° innerhalb 30 Min portionsweise 0.16 g (23 mMol) feingeschnittenes Li gegeben. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch unter Gelbfärbung und LiCl-Ausscheidung auf ca. 50°. Nach Abklingen der Reaktion wird noch 4 Std. auf 80° erhitzt. Dann wird das THF abgesaugt, der Rückstand mit 10 ml Benzol kurz aufgekocht und die heisse Lösung durch eine Fritte vom LiCl und restlichen Li abfiltriert. Das Benzol wird abgesaugt; aus dem Rückstand gehen bei 100–102°/10<sup>-2</sup> mm 2.71 g (89%) fast reines (VIII) (Schmp. 40°) über.

#### 12. (I) mit Chinolin

3.46 g (10 mMol) (I) werden mit 2.84 g (22 mMol) Chinolin 8 Std. bei 50° gerührt. Das entstandene schwach gelbe Öl wird durch Lösen in 5 ml  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  vom ausgeschiedenen Hg (2.00 g = 100%) getrennt. Cyclohexan und überschüssiges Chinolin werden bei 80°/10<sup>-2</sup> mm abgesaugt. Das zurückbleibende Öl (3.40 g) enthält laut NMR-Spektrum 75% (XVIII) und 25% andere Si-Verbindungen. Bei einem Trennversuch durch Destillation geht es in gleicher Zusammensetzung unter Rotfärbung bei 183–187°/10<sup>-4</sup> mm über. (Gef.: C, 70.32; H, 8.62; Mol.-Gew.: 404.  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Si}_2$  ber.: C, 71.21; H, 7.98%; Mol.-Gew.: 404.7.) IR: 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). NMR in  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  gegen Benzol als inneren Standard: 6.82 ( $\text{H}_{\text{phenyl}}$ ); 6.10 ( $\text{H}_a$ ); 4.70 ( $\text{H}_b$ ); 3.48 ( $\text{H}_c$ ); 0.20 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ -).

#### 13. (I) mit Isochinolin

2.58 g (20 mMol) Isochinolin werden 5 ml  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  auf 60° erwärmt; dazu werden innerhalb 1 Std. 3.46 g (10 mMol) (I) in 15 ml  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  getropft, dabei erfolgt Hg-Ausscheidung (2.00 g; 100%). Die Lösung wird heiss vom Hg abgehebert; in der Kälte fallen 2.80 g (70%) (XVIII) als farblose Nadeln (aus Hexan Schmp. 150–160°; beim 2. Schmelzen 162–164°) aus. (Gef.: C, 70.78; H, 8.73; Mol.-Gew.: 404.  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Si}_2$  ber.: C, 71.21; H, 7.98%; Mol.-Gew.: 404.7.) IR: 1560  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). NMR in  $\text{CCl}_4$ : 7.08 ( $\text{H}_d$ ); 6.40 ( $\text{H}_a$ ); 5.91 ( $\text{H}_b$ ); 4.36 ( $\text{H}_c$ ); -0.33 ppm ( $\text{Me}_3\text{Si}$ -).

#### 14. (I) mit Pyrazin

Zu 3.46 g (10 mMol) in 10 ml  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  aufgeschlammtem (I) werden in 10 Min bei 20° 0.80 g (10 mMol) Pyrazin in 5 ml  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  getropft; dabei scheidet sich Hg (2.00 g = 100%) aus. Laut NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches hat sich (XX) quantitativ gebildet. Nach Abtrennen des Hg werden durch Sublimation bei 80°/10<sup>-2</sup> mm 1.40 g (62%) (XX) als goldgelbe, derbe Platten (Schmp. 68°) erhalten. Eine Elementaranalyse war wegen der extremen Luftempfindlichkeit von (XX) nicht möglich. IR: 1613  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). NMR in  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ : 4.70 (CH=); 0.00 ppm ( $\text{Me}_3\text{Si}$ -).

DANK

Wir danken Herrn J. Kleffner für sorgfältige experimentelle Mitarbeit, Herrn

Dr. T. N. Mitchell für wertvolle Diskussion, Herrn H. P. Ritter und Herrn M. A. Ardjmandian für die Aufnahme von Massenspektren bzw. NMR-Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen.

## LITERATUR

- 1 I.-VI. Mitteilung;
    - (a) W. P. Neumann, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 679;
    - (b) K. Kühlein, W. P. Neumann und H. P. Becker, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 870;
    - (c) W. P. Neumann und U. Blaukat, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 625;
    - (d) H. P. Becker und W. P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P3;
    - (e) T. N. Mitchell und W. P. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) C25;
    - (f) W. P. Neumann und G. Neumann, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) C59.
  - 2 Teil der Dissertation; H. P. Becker, Universität Dortmund, 1971.
  - 3 N. S. Vjazankin, G. A. Razuvaev und O. A. Kruglaja, *Z. Chem.*, 11 (1971) 53; dort viele Zitate über frühere Arbeiten.
  - 4 G. A. Razuvaev, Y. A. Alexandrov, V. N. Glushakova und G. N. Figurowa, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 339.
  - 5 R. Fields, R. N. Haszeldine und R. E. Hutton, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 2559.
  - 6 S. W. Bennett, E. Eaborn, R. A. Jackson und R. Pearce; *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 59; dort weitere Zitate.
  - 7 O. Diels und K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 450 (1926) 237.
  - 8 F. Klages und W. Mesch, *Chem. Ber.*, 88 (1955) 388.
  - 9 R. W. Walsingham, Ph.D. Thesis, University of Sussex, 1967.
  - 10 R. Fields, R. N. Haszeldine und A. F. Hubbard, *Chem. Commun.*, 11 (1970) 647.
  - 11 R. A. Sulzbach; *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 307.
  - 12 J. Kuthan, M. Ferles, J. Volke und N. V. Koshmina, *Tetrahedron*, 26 (1970) 4361.
  - 13 T. N. Mitchell, Privatmitteilung.
  - 14 T. N. Mitchell, *Vth International Conference on Organometal. Chem.*, Abstracts, Vol. I, 55, Moskau, 1971.
  - 15 S. W. Bennett, H. J. Clase, C. Eaborn und R. A. Jackson, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 403.
  - 16 W. P. Neumann, B. Schroeder, J. Hollaender und H. P. Becker, im Druck.
  - 17 W. P. Neumann, *The Organic Chemistry of Tin*, Interscience, London, 1970.
  - 18 H. Gilman, K. Shiina, D. Aoki, B. I. Gaj, D. Wittenberg und T. Brennan, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 323.
  - 19 D. R. Weyenberg, L. H. Toporcer und L. E. Nelson, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1975.
  - 20 R. Bramley und M. D. Johnson; *J. Chem. Soc.*, (1965) 1372.
  - 21 R. D. Brown und R. D. Harcourt; *Tetrahedron*, 8 (1960) 23.
  - 22 R. A. Sulzbach und A. F. M. Iqbal, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 145.
  - 23 M. V. George, P. B. Talukdar und H. Gilman, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 397.
- J. Organometal. Chem.*, 37 (1972)