

Preliminary communication

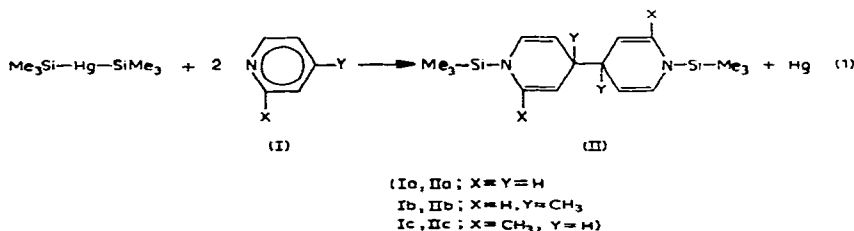
Reaktion von $\text{Me}_3\text{Si-Hg-SiMe}_3$ mit *N*-Heterocyclen

H.-P. BECKER und W.P. NEUMANN

Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund (Deutschland)

(Eingegangen den 18. September 1969)

Verbindungen vom Typ $\text{R}_3\text{M-Hg-MR}_3$ ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$) gewannen Interesse in präparativer und mechanistischer Hinsicht¹. $\text{Me}_3\text{Si-Hg-SiMe}_3$ wirkt gegenüber Pyridin, 4-Methylpyridin und 2-Methylpyridin (Ia, Ib, Ic) in überraschender Weise als Reduktionsmittel. Schon unter milden Bedingungen beobachteten wir eine rasche und einheitliche Reaktion nach Gleichung (1)



(Ia) und (Ib) reagieren ohne Lösungsmittel schon bei 20°, (Ic) in Benzol bei 80°. Es entstehen Bis(trimethylsilyl)-Derivate der unseres Wissens bisher unbekannten Tetrahydro-4,4'-dipyridyle (II). Zur Aufarbeitung wird mit abs. Benzol verdünnt und vom ausgeschiedenen Quecksilber abgehebert. Nach Absaugen des Lösungsmittels und von Spuren nicht umgesetzter Ausgangsverbindung (I) fallen die Produkte (II) rein an. Physikalische sowie charakteristische IR- und NMR-Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die IR- und NMR-Spektren sind denen schon lange bekannter 1,4-Dihydropyridine² ähnlich.

Die Tetrahydro-dipyridyle (II) zersetzen sich rasch bei Einwirkung von feuchter Luft. Eine gezielte Hydrolyse der Si-N-Bindung mittels wässrigen Äthanol oder benzolischer HCl ist nicht möglich, dagegen erfolgen Hydrolyse und Oxidation zu den entsprechenden Dipyridylen (III) einheitlich und schonend durch langsames Zutropfen einer Lösung von KMnO_4 in wässrigem Aceton zur Lösung von (II) in Benzol bei 20° (Gleichung 2).

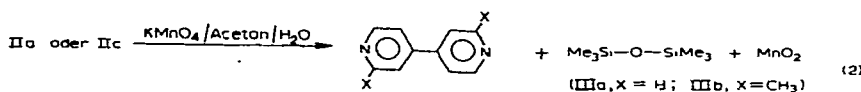
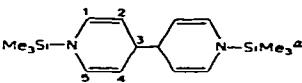
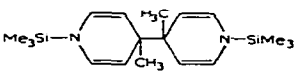
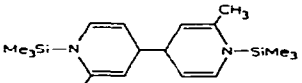


TABELLE 1

Verbindung	Eigen- schaften	IR C=C (cm ⁻¹)	NMR, chem. Verschiebung (ppm) ^a					
			H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	SiMe ₃
 (IIa)	farblose Kristalle Schmp. 38°	1670	5.72	4.15	2.62	4.15	5.72	-0.05
 (IIb)	farblose Kristalle Schmp. 108°	1670	6.26	4.75	1.49 (CH ₃)	4.75	6.26	0.09
 (IIc)	schwach- gelbes Oel	1680	6.26	4.74	3.20	4.74	1.87 (CH ₃)	0.13

^a Die bei (IIa) angegebene Bezeichnung der H-Atome gilt für alle NMR-Daten dieser Tabelle

Chinolin, Acridin und Dipyridyle reagieren prinzipiell analog (1), jedoch konnten die Produkte noch nicht rein erhalten werden. Der Mechanismus der Silylierungsreaktion und die Verwendbarkeit der dargestellten *N*-Trimethylsilyl-tetrahydro-dipyridyle für Synthesen werden zur Zeit untersucht.

DANK

Wir danken Herrn Dr. T.N. Mitchell und Herrn Dr. U. Habermalz (Giessen) für Mithilfe bei der Deutung der NMR-Spektren sowie für wertvolle Diskussion, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

LITERATUR

- 1 Übersicht bei N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev und O.A. Kruglaya, *Organometal. Chem. Rev. A*, 3 (1968) 323; siehe auch: K. Kühlein, W.P. Neumann und H.P. Becker, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 870; W.P. Neumann und U. Blaukat, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 625.
- 2(a) W. Traber und P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1958) 2066;
- (b) K. Wallenfels, *Liebigs Ann. Chem.*, 621 (1958) 106;
- (c) K. Schenker und J. Druey, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 1960;
- (d) K. Wallenfels, *Tetrahedron*, 20 (1964) 281.

J. Organometal. Chem., 20 (1969) P3-P4