

Nils Wiberg und Michael Veith

Über Derivate des Hydrazins, 2<sup>1)</sup>

## Darstellung und einige Eigenschaften vierfach substituierter Hydrazine $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{N}-\text{N}(\text{EMe}_3)_2$ ( $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. Juni 1971)

Durch Reaktion von Hydrazin,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , mit Chloriden  $\text{Me}_3\text{ECl}$  ( $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) sowie Aminen  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  bzw. durch Reaktion von Hydraziden  $(\text{Me}_3\text{E})_m\text{N}_2\text{H}_n\text{Li}_p$  ( $m+n+p = 4$ ) mit  $\text{Me}_3\text{ECl}$  konnten gleichartig substituierte ( $\text{E} = \text{E}' = \text{E}'' = \text{E}''' = \text{E}''''$ ) sowie gemischt substituierte Hydrazine  $(\text{Me}_3\text{E}')(\text{Me}_3\text{E}'')\text{N}-\text{N}(\text{E}'''\text{Me}_3)(\text{E}''''\text{Me}_3)$  (z. B.  $\text{E}' = \text{C}, \text{E}'' = \text{Si}, \text{E}''' = \text{Ge}, \text{E}'''' = \text{Sn}$ ) als leicht sublimierbare, hochschmelzende und thermisch sehr stabile Verbindungen gewonnen werden. Nur die trimethylstannylgruppen-haltigen Hydrazine solvolysieren leicht und werden von Oxydationsmitteln rasch angegriffen.

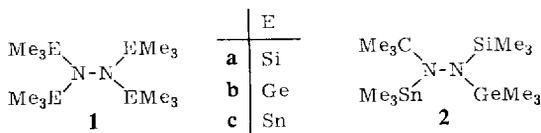
### On Derivatives of Hydrazine, 2<sup>1)</sup>

#### Preparation and some Properties of Tetrasubstituted Hydrazines

#### $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{N}-\text{N}(\text{EMe}_3)_2$ ( $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )

Reaction of hydrazine,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , with chlorides  $\text{Me}_3\text{ECl}$  ( $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) or amines  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  and reaction of hydrazides  $(\text{Me}_3\text{E})_m\text{N}_2\text{H}_n\text{Li}_p$  ( $m+n+p = 4$ ) with  $\text{Me}_3\text{ECl}$  yield easily sublimable, high melting and thermally stable hydrazines  $(\text{Me}_3\text{E}')(\text{Me}_3\text{E}'')\text{N}-\text{N}(\text{E}'''\text{Me}_3)(\text{E}''''\text{Me}_3)$  with similar ( $\text{E} = \text{E}' = \text{E}'' = \text{E}''' = \text{E}''''$ ) and different ligands  $\text{Me}_3\text{E}$  (for example:  $\text{E}' = \text{C}, \text{E}'' = \text{Si}, \text{E}''' = \text{Ge}, \text{E}'''' = \text{Sn}$ ). Only hydrazines with trimethylstannyl groups are easily solvolized and oxidized.

Trotz gezielter Versuche<sup>3)</sup> konnte bisher Tetra-tert.-butyl-hydrazin (**1**,  $\text{E} = \text{C}$ ) nicht synthetisiert werden. Der Grund hierfür dürfte in den sehr sperrigen, tert.-Butylgruppen zu suchen sein, die — laut Kalottenmodell — kein spannungsfreies Molekül mit

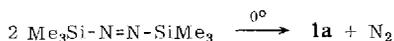


<sup>1)</sup> 1. Mitteil. vgl. l. c. <sup>2)</sup> Zugleich 15. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums; 14. Mitteil.: N. Wiberg und W. Uhlenbrock, Chem. Ber. 104, 2643 (1971).

<sup>2)</sup> N. Wiberg, W. Ch. Joo und W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 80, 661 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 640 (1968).

<sup>3)</sup> F. Klages, Liebigs Ann. Chem. 547, 1 (1941).

sp<sup>3</sup>-hybridisierten Stickstoffatomen zulassen. Selbst ein Ersatz der stickstoffgebundenen kleinen Kohlenstoffatome in (Me<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>N—N(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch die räumlich größeren Siliciumatome ermöglicht noch nicht den Bau eines Molekülkalottenmodells. Die Möglichkeit einer Darstellung von Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin (**1a**) wurde deshalb angezweifelt<sup>4)</sup>. Allerdings erschien die Aussicht auf eine erfolgreiche Synthese von **1a** größer als auf jene von Tetra-tert.-butyl-hydrazin, da in Silylstickstoffverbindungen offenbar nicht sp<sup>3</sup>- sondern sp<sup>2</sup>-hybridisierter Stickstoff vorliegt<sup>5)</sup>, und ein spannungsfreies Kalottenmodell von **1a** mit sp<sup>2</sup>-Stickstoffatomen durchaus konstruierbar ist. In der Tat konnten wir vor zwei Jahren nach mehreren ergebnislosen Darstellungsversuchen<sup>6)</sup> **1a** erstmals nach



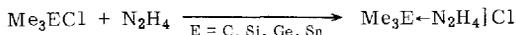
gewinnen<sup>2)</sup>. Die Synthese von **1a** regte dazu an, als Beispiele der noch wenig untersuchten Germyl- und Stannyhydrazine<sup>7,8)</sup> auch Tetrakis(trimethylgermyl)-hydrazin (**1b**), Tetrakis(trimethylstannyl)-hydrazin (**1c**) sowie Hydrazine (Me<sub>3</sub>E)<sub>2</sub>N—N(EMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wie **2** mit verschiedenen Elementen E der 4. Hauptgruppe darzustellen und zu vergleichen. Über einige bisher erzielte Ergebnisse wird nachfolgend berichtet.

Hydrazinderivate (Me<sub>3</sub>E)<sub>2</sub>N—N(EMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> lassen sich formal auf folgenden drei Wegen synthetisieren: Substitution der Hydrazin-Wasserstoffatome durch Me<sub>3</sub>E-Gruppen (A), Addition von Me<sub>3</sub>E-Gruppen an die Azodoppelbindung von Diiminen Me<sub>3</sub>E—N=N—EMe<sub>3</sub> (B), Verknüpfung zweier Amine (Me<sub>3</sub>E)<sub>2</sub>N— über Stickstoffatome (C).

### Syntheseweg A: Darstellung von (Me<sub>3</sub>E)<sub>2</sub>N—N(EMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aus Hydrazin und Hydraziden

#### Umsetzung von Hydrazin mit Trimethylelement-chloriden (Syntheseweg AI)

Die sich als Substitutionsreaktion zunächst anbietende Umsetzung von Hydrazin mit Trimethylelementchloriden Me<sub>3</sub>E—Cl führt nicht zu Verbindungen (Me<sub>3</sub>E)<sub>2</sub>N—N(EMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Die Reaktion bleibt für E = Ge und Sn auf der Stufe eines Adduktes von Hydrazin und Me<sub>3</sub>E—Cl<sup>9)</sup>, für E = C auf der Stufe eines einfach substituierten<sup>10)</sup> und für E = Si auf der Stufe eines dreifach substituierten Hydrazins stehen. Offenbar spalten demnach die Addukte Me<sub>3</sub>ECl·N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, die sich wohl in jedem Fall zunächst nach



4) U. Wannagat und W. Liehr, Z. anorg. allg. Chem. **297**, 129 (1958).

5) D. W. Rankin, A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, B. J. Aylett, I. A. Ellis und J. J. Monaghan, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 1224, und dort zitierte Literatur.

6) N. Wiberg und F. Raschig, Angew. Chem. **76**, 614 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 657 (1964).

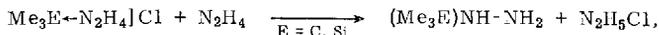
7) F. Glockling, The Chemistry of Germanium, 1. Aufl., Academic Press, London 1969.

8) W. P. Neumann, The Organic Chemistry of Tin, 1. Aufl., John Wiley, London 1970.

9) Auch Organylhydrazine lassen sich nicht mit Me<sub>3</sub>SnCl stannylieren. Beispielsweise führt die Umsetzung von Phenylhydrazin mit Me<sub>3</sub>SnCl zu Me<sub>3</sub>ClSn·N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Ph.

10) O. Westphal, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 759 (1941).

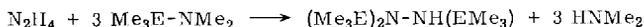
bilden, nur im Falle  $E = C$  und  $Si$  Chlorwasserstoff in Anwesenheit überschüssigen Hydrazins ab,



wogegen die Addukte im Falle  $E = Ge^{11)}$  und  $Sn$  (wahrscheinliche Konstitution:  $Me_3E\leftarrow N_2H_4$ ) gegen Hydrazin und auch andere Basen, wie wir fanden, stabil sind. Wiederholte Adduktbildung und Chlorwasserstoffabspaltung führt im Falle der Umsetzung von Trimethylsilylchlorid und Hydrazin schließlich zu Tris(trimethylsilyl)-hydrazin,  $(Me_3Si)_2N-NH(SiMe_3)^{12,13)}$ .

#### Umsetzung von Hydrazin mit Trimethylelement-dimethylaminen (Syntheseweg A2)

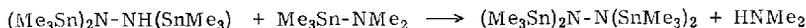
Die Umsetzung von Hydrazin mit Trimethylelement-dimethylaminen  $Me_3E-NMe_2$  liefert im Falle  $E = Sn$  demgegenüber glatt das gewünschte Hydrazin **1c**, da Dimethylamin zum Unterschied von Chlorwasserstoff leicht aus Reaktionszwischenstufen wie  $Me_3(Me_2N)E\leftarrow N_2H_4$  abgespalten wird. Dabei erfolgt die Substitution der letzten  $Me_3E$ -Gruppe — wohl aus sterischen Gründen — langsamer als die Einführung der ersten drei Gruppen; denn die Umsetzung von  $N_2H_4$  mit  $Me_3E-NMe_2$  ( $E = Si, Ge, Sn$ ) im Molverhältnis 1 : 3 führt zu  $(Me_3E)_2N-NH(EMe_3)$ . Letztere Verbindung stellt für  $E = Si^{15)}$  und  $Ge^{16)}$  sogar die Reaktionsendstufe dar:



**3a:**  $E = Si$

**b:**  $E = Ge$

**c:**  $E = Sn$



Die Überführung von Tris- in Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin (bzw. von Tris- in Tetrakis(trimethylgermyl)-hydrazin) ist nur nach Umwandlung ersterer Verbindung in das Lithiumsalz möglich. Das silylierte Lithiumhydrazid läßt sich — entsprechend unseren bereits veröffentlichten Angaben<sup>2)</sup> — durch mehrstündiges Umsetzen mit Trimethylsilylchlorid bei 100° in **1a** verwandeln<sup>17)</sup>. Das germylierte Lithiumhydrazid reagiert bereits bei Raumtemperatur mit Trimethylgermylchlorid zu **1b**.

<sup>11)</sup> N. Wiberg und P. Riedl, unveröffentlicht.

<sup>12)</sup> Die Angaben von Wannagat et al.<sup>14)</sup>, wonach als Reaktionsprodukt ausschließlich Bis-(trimethylsilyl)-hydrazin entstehen soll, konnten nicht bestätigt werden (vgl. auch l. c.<sup>18)</sup>).

<sup>13)</sup> Ganz entsprechend bildet sich aus  $(MeO)_3SiCl$  und  $N_2H_4$  das Hydrazin  $\{(MeO)_3Si\}_2N-NH[Si(OMe)_3]$ .

<sup>14)</sup> U. Wannagat und H. Niederprüm, Z. anorg. allg. Chem. **310**, 32 (1961).

<sup>15)</sup> K. Witke, P. Reich und H. Kriegsmann, J. organomet. Chem. **15**, 37 (1968); K. Seppelt und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **103**, 3939 (1970).

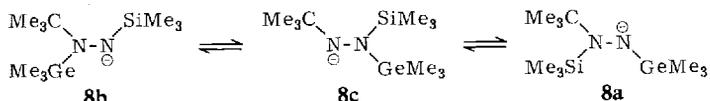
<sup>16)</sup> N. Wiberg, P. Riedl und G. Fischer, unveröffentlicht.

<sup>17)</sup> Ganz analog verläuft die Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazid mit Trimethylsilylbromid zu **1a**, wie Seppelt und Sundermeyer<sup>18)</sup> kürzlich fanden. Daß Wannagat et al.<sup>19)</sup> als Folge der Umsetzung eines Gemisches von Bis(trimethylsilyl)-hydrazin, Phenyllithium und Trimethylsilylchlorid im Molverhältnis 1 : 2 : 2 keine Bildung von **1a** beobachteten, lag offenbar an zu milden Reaktionsbedingungen.



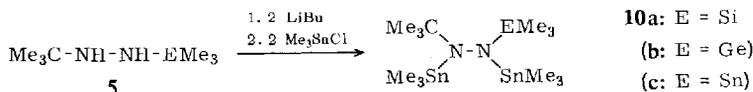


Trimethylgermyl- bzw. Trimethylsilylchlorid zu **7a** bzw. **7b** letztlich nicht **2**, sondern **8** erhält. Einen entsprechenden Reaktionsverlauf (Austausch einer Trimethylstannyl- durch eine  $\text{Me}_3\text{E}$ -Gruppe) findet man ganz allgemein bei Trimethylstannylhydrazinen<sup>23)</sup>. Das „Hydrazidverfahren“ (A3) eignet sich nach unseren bisherigen Erfahrungen deshalb bevorzugt zur Einführung von  $\text{Me}_3\text{E}$ -Gruppen mit  $\text{E} = \text{Si, Ge, Sn; } \neq \text{C}$  in Hydrazine  $(\text{Me}_3\text{E}')_n\text{N}_2\text{H}_{4-n}$ , die keine Trimethylstannylgruppen enthalten ( $\text{E}' = \text{C, Si, Ge; } \neq \text{Sn}$ ). Dementsprechend verhält sich **8** gegen Butyllithium „normal“; es kommt nach Protonenabstraktion offensichtlich zur Bildung isomerer Anionen:

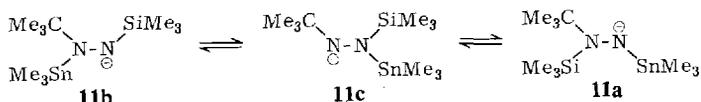


Dies macht die gleichzeitige Bildung der drei isomeren Hydrazine **2** nach Zugabe von Trimethylstannylchlorid verständlich.

Die Umsetzung des Dianions von **5a** mit Trimethylstannylchlorid führt demgegenüber ausschließlich zum Hydrazinisomeren **10a**



(Ein unter analogen Bedingungen durchgeführter Syntheseversuch von **10b** aus **5b** blieb bisher erfolglos. Auch **10c** konnte noch nicht dargestellt werden.) Offensichtlich ist von den drei möglichen, mit den Anionen **8a–c** verwandten Reaktionszwischenprodukten **11a–c** ( $\mathbf{5a}^{2-} + \text{Me}_3\text{SnCl} \rightarrow \mathbf{11}$ )



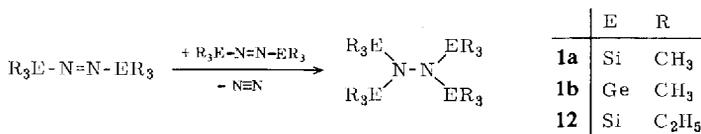
das Hydrazid **11a** in Übereinstimmung mit dem oben Besprochenen (vgl.  $\mathbf{9e} \rightleftharpoons \mathbf{9f}$ ,  $\text{E} = \text{Sn}$ ) energetisch viel instabiler als **11b** und **c** und damit nicht wesentlich am Gleichgewicht beteiligt. Es kann mithin nur die ausschließliche zu **10a** führende Stannylierung des elektronisch begünstigten Hydrazids **11b** bzw. des sterisch begünstigten Hydrazids **11c** erfolgen. Ganz entsprechend sollten **8b** und **c** bevorzugt zu **2b** und **c** stannyliert werden. Darüber hinaus ist erwartungsgemäß in untergeordnetem Maße auch eine Stannylierung von **8a** zu beobachten (vgl.  $\mathbf{9e} \rightleftharpoons \mathbf{9f}$ ,  $\text{E} = \text{Ge}$ ).

### Syntheseweg B: Darstellung von $(\text{R}_3\text{E})_2\text{N}-\text{N}(\text{ER}_3)_2$ aus Diimininen $\text{R}_3\text{E}-\text{N}=\text{N}-\text{ER}_3$

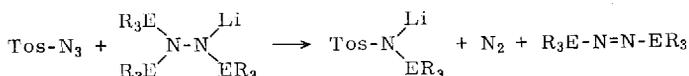
Die reduktive Spaltung der  $\pi$ -Bindung organischer Azoverbindungen bzw. der isomeren Hydrazone (sowie auch Azine) durch Wasserstoff, Alkalimetalle bzw. Metallorganyle ist als Darstellungsweg für Organylhydrazine wohl bekannt<sup>24)</sup>. Eine reduktive Spaltung der  $\pi$ -Bindung von Diimininen  $\text{R}_3\text{E}-\text{N}=\text{N}-\text{ER}_3$  durch  $\text{R}_3\text{E}$ -Gruppen erfolgt nach unseren Ergebnissen durch Diimine  $\text{R}_3\text{E}-\text{N}=\text{N}-\text{ER}_3$  als  $\text{R}_3\text{E}$ -Lieferanten schon um  $0^\circ$ :

<sup>23)</sup> Zur Darstellung eines  $n$ -fach stannylierten Lithiumhydrazids muß man hiernach das entsprechende  $(n+1)$ -fach stannylierte Hydrazin mit Butyllithium umsetzen.

<sup>24)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 10/2, S. 43, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1967.



Auf diesem Wege wurde **1a** erstmals von uns synthetisiert<sup>2)</sup>. Ganz analog stellten wir auch Tetrakis(triäthylsilyl)-hydrazin (**12**) dar. Da man die substituierten Dimine u. a. nach



bei tieferen Temperaturen gewinnt<sup>2)</sup>, lassen sich die Hydrazine  $(R_3E)_2N-N(ER_3)_2$  (E = Si, Ge; R = Me, Ät) auch direkt aus den dreifach substituierten Lithiumhydraziden und Tosylazid bei Reaktionstemperaturen um 0° gewinnen.

### Syntheseweg C: Darstellung von $(Me_3E)_2N-N(EMe_3)_2$ aus Aminen $(Me_3E)_2NX$

Wohlbekannte Darstellungsverfahren für Organylhydrazine aus Aminen unter Stickstoff-Stickstoff-Verknüpfung bilden die Aminierung von Organylaminen mit Chloramin bzw. Hydroxylamin-O-sulfonsäure sowie die Nitrosierung von Organylaminen mit anschließender Reduktion der gebildeten Nitrosoamine<sup>25)</sup>. Keines der Verfahren ließ sich bisher auf die Darstellung von Hydrazinen des Typs  $(R_3E)_2N-N(ER_3)_2$  übertragen. Keinen besonderen Erfolg hatten wir darüber hinaus mit der „Stickstoff-Wurtz-Synthese“, die gemäß



(M = Alkalimetall) in einfacher Weise substituierte Hydrazine aus Aminen liefern könnte. Die Umsetzung, die laut Literaturangaben<sup>26)</sup> dann erfolgreich verläuft, wenn – wie in unserem Fall – keine  $\beta$ -H-Hal-Eliminierung möglich ist, führte in den von uns bearbeiteten Fällen zu uneinheitlichen Gemischen teils kompliziert gebauter Verbindungen. Beispielsweise erhält man als Folge der Umsetzung von  $(Me_3Si)_2NNa$  mit  $ClN(SiMe_3)_2$  u. a.  $(Me_3Si)_2N-SiMe_2-N(SiMe_3)-CH_2-N(SiMe_3)_2$ <sup>27)</sup>. Einige Hinweise sprechen dafür, daß die Umsetzung von  $(Me_3Si)(Me_3C)NLi$  mit  $ClN(CMe_3)(SiMe_3)$  zum Teil im gewünschten Sinne unter Hydrazinbildung abläuft.

### Einige Eigenschaften der Hydrazine $(Me_3E)_2N-N(EMe_3)_2$

#### Physikalische Eigenschaften

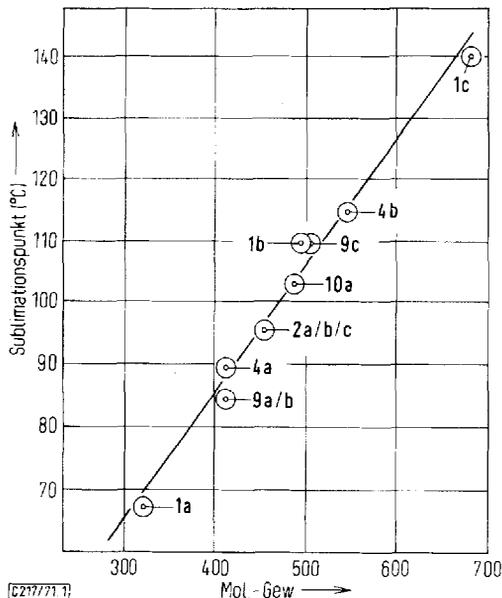
Einige physikalische Eigenschaften der von uns synthetisierten Hydrazine sind zusammen mit dem Verfahren ihrer Darstellung in der Tab. 1 aufgeführt. Da die vollsubstituierten Hydrazine im allgemeinen aus teilsubstituierten Hydrazinen gewonnen werden, sind auch Darstellung und physikalische Eigenschaften von letzteren mit in die Tabelle aufgenommen.

<sup>25)</sup> I. c.<sup>24)</sup>, S. 30, 36, 38.

<sup>26)</sup> A. F. Graefe und R. E. Meyer, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3939 (1958).

<sup>27)</sup> N. Wiberg, F. Raschig und K. H. Schmid, J. organomet. Chem. **10**, 29 (1967).

Die farblosen, kristallinen Hydrazine  $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{N}-\text{N}(\text{EMe}_3)_2$  schmelzen extrem hoch und sublimieren im Vakuum leicht. Diese Befunde sprechen für einen besonders symmetrischen und kompakten Molekülbau. Wird die mit Wasserstoffatomen besetzte Oberfläche der fast kugelförmigen Moleküle  $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{N}-\text{N}(\text{EMe}_3)_2$  unterbrochen, so sinkt der Schmp. beachtlich. Tetrakis(triäthylsilyl)-hydrazin (**12**, flüssig,  $\text{Sdp}_{0.001}$   $103^\circ$ ) schmilzt dementsprechend um mehr als  $280^\circ$  niedriger als **1a**. Auch in der Tatsache, daß die Sublimationspunkte der Hydrazine  $(\text{Me}_3\text{E})_4\text{N}_2$  i. Vak. bei 0.5 Torr linear mit dem Molekulargewicht ansteigen (Abbild.) kommt der symmetrische Bau vierfach mit  $\text{Me}_3\text{E}$ -Gruppen substituierter Hydrazine zum Ausdruck. Aus der Sublimationsgeraden ergäbe sich für das eingangs erwähnte, unbekannte Tetrakis(tert.-butyl)-hydrazin ein Sublimationspunkt von etwa  $50^\circ$  bei 0.5 Torr.



Abbild. Abhängigkeit der Sublimationspunkte von  $(\text{Me}_3\text{E})_4\text{N}_2$  bei 0.5 Torr vom Molekulargewicht

Die *NMR-Spektren* der in Tab. 1 wiedergegebenen Hydrazine weisen folgende Regelmäßigkeiten auf: Die Signale der  $\text{Me}_3\text{E}$ -Gruppen erscheinen in für E charakteristischen, mit wachsendem Atomgewicht von E zunehmend engeren Bereichen ( $\text{E} = \text{C}$ :  $-64 \pm 6$  Hz;  $\text{E} = \text{Si}$ :  $-6 \pm 6$  Hz;  $\text{E} = \text{Ge}$ :  $-16 \pm 5$  Hz;  $\text{E} = \text{Sn}$ :  $-12 \pm 4$  Hz). Die Lage des  $\text{Me}_3\text{E}$ -Protonensignals innerhalb des  $\text{Me}_3\text{E}$ -Erscheinungsbereichs wird sowohl durch die Art als auch durch die Stellung der drei weiteren Liganden des Hydrazins, welche in der Reihenfolge  $\text{Me}_3\text{C} \approx \text{Me}_3\text{Si} < \text{Me}_3\text{Ge} < \text{Me}_3\text{Sn} < \text{H}$  das  $\text{Me}_3\text{E}$ -Signal zunehmend zu höherem Feld verschieben, bestimmt [für variable Ligandenart vgl. z. B. **6a**, **8**, **7a**, **5a** ( $\text{Me}_3\text{E} = \text{Me}_3\text{Si}$ ), **6b**, **3b** ( $\text{Me}_3\text{E} = \text{Me}_3\text{Ge}$ ) sowie **4a**, **9c**, **10a** ( $\text{Me}_3\text{E} = \text{Me}_3\text{Sn}$ ); für variable Ligandenstellung vgl. z. B. **9a**, **b** sowie **2a**, **b**, **c**]. Im Falle von Stellungsisomeren beeinflusst offenbar hauptsächlich der Zweitsubstituent am gleichen Stickstoffatom die Signallage der  $\text{Me}_3\text{E}$ -Gruppe (vgl. z. B. **9a**, **b** sowie **13a**, **b**). Aufgrund dieser Regel wurde die Zuordnung der drei Gruppen von jeweils vier flächengleichen  $^1\text{H-NMR}$ -Signalen zu **2a**, **b** und **c** getroffen.

Tab. 1. Darstellungsverfahren und physikalische Daten einiger Hydrazine (Me<sub>3</sub>E)<sub>n</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4-n</sub> (E = C, Si, Ge, Sn)

Verb.- Nr.	② ① ③ ④				Darstellung Reak- tand	Roh- ausb. %	Schmp. Sdp./Torr	physik. Eigenschaften Subl.-P./Torr	① ② ③ ④				
	①	②	③	④					①	②	③	④	
<b>1a</b>	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Si	<b>3a</b>	95	286°	—	65°/0.5	-12.0	-12.0	-12.0	-12.0
<b>b</b>	Me <sub>3</sub> Ge	Me <sub>3</sub> Ge	Me <sub>3</sub> Ge	Me <sub>3</sub> Ge	<b>3b</b>	95	311°	—	110°/0.5	-15.5	-15.5	-15.5	-15.5
<b>c</b>	Me <sub>3</sub> Sn	Me <sub>3</sub> Sn	Me <sub>3</sub> Sn	Me <sub>3</sub> Sn	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	70	fest <sup>e)</sup>	—	140°/0.5	-8.5	-8.5	-8.5	-8.5
<b>4a</b>	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Sn	<b>3a</b>	95	fest <sup>e)</sup>	—	90°/0.5	-7.5	-7.5	-5.6	-16.2
<b>b</b>	Me <sub>3</sub> Ge	Me <sub>3</sub> Ge	Me <sub>3</sub> Ge	Me <sub>3</sub> Sn	<b>3b</b>	95	fest <sup>e)</sup>	—	115°/0.5	-15.0	-15.0	-13.4	-11.7
<b>9b</b>	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Ge	Me <sub>3</sub> Ge	<b>13</b>	10	fest	—	85°/0.5 <sup>d)</sup>	-7.4	-7.4	-19.2	-19.2
<b>a</b>	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Ge	Me <sub>3</sub> Ge	Me <sub>3</sub> Si	<b>13</b>	90	fest	—	85°/0.5 <sup>d)</sup>	-6.9	-19.8	-19.8	-6.9
<b>c</b>	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Sn	Me <sub>3</sub> Sn	Me <sub>3</sub> Si	<b>13</b>	90	fest <sup>e)</sup>	—	110°/0.5	-6.0	-16.0	-16.0	-6.0
<b>10a j</b>	Me <sub>3</sub> C	Me <sub>3</sub> Sn	Me <sub>3</sub> Sn	Me <sub>3</sub> Si	<b>5a</b>	70	fest <sup>e)</sup>	—	103°/0.5	-65.5	-14.4	-14.4	-5.2
<b>2a</b>	Me <sub>3</sub> C	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Ge	Me <sub>3</sub> Sn	<b>8</b>	85	fest <sup>e)</sup>	—	96°/0.5 <sup>d)</sup>	-69.3	-9.2	-17.6	-14.0
<b>b</b>	Me <sub>3</sub> C	Me <sub>3</sub> Ge	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Sn									
<b>c</b>	Me <sub>3</sub> C	Me <sub>3</sub> Sn	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Ge									
<b>3a</b>	Me <sub>3</sub> Si	H	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Si	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	> 50	flüs.	90°/0.5	—	-7.0	?	-8.2	-8.2 <sup>f)</sup>
<b>b</b>	Me <sub>3</sub> Ge	H	Me <sub>3</sub> Ge	Me <sub>3</sub> Ge	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	70	flüs.	98°/0.5	—	-15.5	?	-17.0	-17.0 <sup>f)</sup>
<b>c</b>	Me <sub>3</sub> Sn	H	Me <sub>3</sub> Sn	Me <sub>3</sub> Sn	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	50	flüs.	110°/0.5	—	-13.6	?	-12.6	-12.6 <sup>f)</sup>

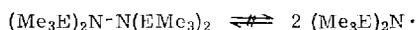


## Konstitution der Hydrazine

Die in Tab. 1 wiedergegebene Konstitution der Hydrazine folgt im wesentlichen aus den NMR- und IR-Spektren. Die Hydrazine **1** liefern ein einziges, auch bei tiefen Temperaturen nicht aufspaltendes  $^1\text{H}$ -NMR-Signal, die Hydrazine **3** bzw. **4** erwartungsgemäß zwei bzw. drei  $^1\text{H}$ -NMR-Signale im Flächenverhältnis 1 : 2 bzw. 2 : 1 : 1 (Tab. 1). Von den zwei möglichen Hydrazin-Isomeren **5** ist die Form  $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{N}-\text{NH}_2$  sowohl aufgrund des IR-Spektrums (u. a. fehlt die  $\delta\text{NH}_2$ -Schwingung von **14a** bei 1600/cm) und des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums (zwei verschiedene, mit dem  $\text{Me}_3\text{E}$ -Signal im Flächenverhältnis 1 : 9 stehende, gleich hohe NH-Signale) eindeutig auszuschließen. Die Hydrazine **6** bzw. **7** und **8** weisen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum 2 Signale im Flächenverhältnis 1 : 2 bzw. 3 Signale im Flächenverhältnis 1 : 1 : 1 auf. Hieraus folgt, daß jeweils nur eine der möglichen isomeren Formen vorliegt, der im Falle von **6** die in der Tab. 1 angegebene Konstitution zukommen muß. Aus Analogiegründen und der Tatsache, daß die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **7** und **8** ebenfalls das für eine  $\text{Me}_3\text{CNH}$ -Gruppe charakteristische NH-Signal bei  $-160$  Hz in  $\text{CCl}_4$  liefern, ordnen wir auch den Hydrazinen **7** und **8** eine den Verbindungen **6** entsprechende Struktur zu. Auch im Fall der Hydrazine **9c** und **10a** weist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eindeutig auf das Vorliegen nur eines der beiden denkbaren Isomeren hin. Für die in Tab. 1 wiedergegebene Konstitution sprechen (obwohl im Falle von **10a** entgegen der Erwartung nur ein  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Protonensignal aufgefunden wurde) Massenspektren und Protolysereaktionen, die -- ausgehend von **9c** bzw. **10a** -- zunächst ausschließlich zu **13a** bzw. **5a** führen. Die Zuordnung der gefundenen  $^1\text{H}$ -NMR-Signale zu Einzelverbindungen des präparativ nicht aufgetrennten Isomerenmisches **9a/b** bzw. **2a/b/c** bereitete unter Berücksichtigung von Signallage, Isotopenkopplungen, Signalzahl und Signalflächenverhältnis keine Schwierigkeiten. Aus den NMR-Signallagen wurde dann unter Berücksichtigung der vorstehend wiedergegebenen Regeln auf die in Tab. 1 angegebene Konstitution der Verbindungen **2a**, **b** und **c**, aus den IR-Spektren und Massenspektren auf die Konstitution des zu 90% -- also fast ausschließlich -- im Isomerenmisch vorhandenen Hydrazins **9a** geschlossen.

## Chemische Eigenschaften

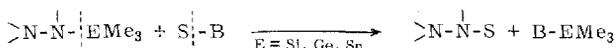
Unter den chemischen Eigenschaften der Hydrazine  $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{N}-\text{N}(\text{EMe}_3)_2$  fällt deren beachtliche *thermische Stabilität* auf (stannylierte Hydrazine sind thermisch bis über 200°, die übrigen sogar noch bei höheren Temperaturen beständig). Ein Spaltungsgleichgewicht



das durch sterischen Druck der sperrigen  $\text{Me}_3\text{E}$ -Gruppen und auch durch Wechselwirkung des Radikalelektrons mit den d-Orbitalen der Elemente E begünstigt sein könnte (vgl. entsprechende Verhältnisse bei Tetraarylhiazinen<sup>30)</sup>) wird nicht beobachtet. Auch unter Elektronenbeschuß im Massenspektrometer und unter UV-Bestrahlung beobachtet man keine Spaltung der Stickstoff-Stickstoff-Bindung.

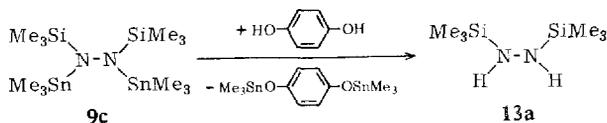
<sup>30)</sup> H. Musso, Chem. Ber. **92**, 2881 (1959).

Die Reaktivität der Stickstoff-Element-Bindung der Hydrazine  $(\text{Me}_3\text{E})_n\text{N}_2\text{H}_{4-n}$  nimmt bezüglich einer *heterolytischen Spaltung (Substitution)* gemäß



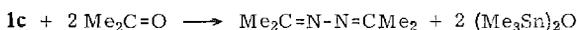
in der Reihenfolge  $\text{E} = \text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$  zu. So ist die N-E-Bindung der vierfach und dreifach trimethylsilylierten sowie vierfach germylierten Hydrazine **1a**, **3a**, **1b** gegen Wasser recht stabil ( $\text{S-B} = \text{H-OH}$ , **1a** kann mit Vorteil aus Methanol umkristallisiert werden) und läßt sich erst durch Spuren HX rasch spalten, wogegen die dreifach trimethylgermylierten sowie vierfach und dreifach stannylierten Hydrazine **3b**, **1c**, **3c** von Wasser augenblicklich hydrolysiert werden.

Der große Unterschied in der Spaltungsgeschwindigkeit von  $\text{>N-Si}$ - und  $\text{>N-Sn}$ -Bindungen läßt sich zur Synthese silylierter Hydrazine aus Silyl-stannyl-hydrazin nutzen. So entsteht bei Raumtemp. aus **9c**, welches leicht isomerenrein dargestellt werden kann (s. oben), und Hydrochinon isomerenreines 1.2-Bis(trimethylsilyl)-hydrazin (**13a**).



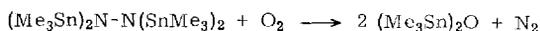
(Wegen der Unlöslichkeit von Bis-O-trimethylstannyl-hydrochinon in organischen Lösungsmitteln verwendet man als Protolysemittel mit Vorteil Hydrochinon.)

Die besonders leicht erfolgende heterolytische Spaltung der Stickstoff-Zinn-Bindung zeigt sich auch eindrucksvoll in den Reaktionen des Tetrastannylhydrazins **1c** mit Aceton bzw. Trimethylsilylazid [in ähnlicher Weise wie Aceton (Trimethylsilylazid) reagiert offensichtlich auch Thionylchlorid (Trimethylsilylchlorid)<sup>31</sup>]:



Dabei führt letztere Umsetzung fast ausschließlich zum Hydrazin **9c**. Die Substitutionsfreudigkeit einer stickstoffgebundenen Trimethylstannylgruppe nimmt hiernach beachtlich ab, wenn am gleichen Stickstoffatom noch eine Trimethylsilylgruppe gebunden ist.

Erstaunlich resistent sind die Silyl- und Germylhydrazine gegen eine *Oxydation* zu Diiminen bzw. Stickstoff (*homolytische Spaltung* der N-E-Bindung). Demgegenüber werden die Sn-N-Bindungen oxydativ leicht angegriffen. Beispielsweise reagiert das Stannylhydrazin **1c** mit Luftsauerstoff augenblicklich unter Freisetzen von Stickstoff gemäß:



**1c**

Über die näher untersuchten Oxydationsreaktionen stannylierter Hydrazine soll in einer nachstehenden Veröffentlichung ausführlich berichtet werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige finanzielle Unterstützung mit Personal- und Sachmitteln.

<sup>31</sup>) Vgl. hierzu die weiter oben besprochene Spaltung der N-Sn-Bindung durch Organolithium-Verbindungen.

## Beschreibung der Versuche

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Butyllithium in n-Hexan und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  standen zur Verfügung. Käufliches Hydrazin wurde vor Gebrauch absolutiert<sup>32)</sup>. Die Darstellung von **3a**<sup>14)</sup>, **13**<sup>4)</sup>,  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ <sup>33,34)</sup>,  $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ <sup>35)</sup>,  $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ <sup>36)</sup>,  $\text{Me}_3\text{GeCl}$ <sup>37)</sup> und  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ <sup>38)</sup> erfolgte nach Literaturvorschriften. Zum Darstellungsverfahren B vgl. l. c.<sup>2)</sup>.

**Darstellungsverfahren A1:** Man vereinigt vorsichtig 3 Mol *Trimethylsilylchlorid* mit 4 Mol *Hydrazin* und kocht anschließend 2 Tage unter Rückfluß. Die Kolonnendestillation des von ausgefallenem Hydraziniumchlorid befreiten Filtrats liefert bei 150°/720 Torr **13** in kleiner Ausb. und bei 90°/0.5 Torr **3a** mit über 50% Ausb. Ganz entsprechend entsteht  $[(\text{MeO})_3\text{Si}]_3\text{N}_2\text{H}$  aus  $(\text{MeO})_3\text{SiCl}$  und  $\text{N}_2\text{H}_4$  mit 80% Ausb. (Sdp.<sub>0.5</sub> 99°;  $\delta(\text{CH}_3\text{O}) = -214$  Hz, iTMS,  $\text{CCl}_4$ ).

**Darstellungsverfahren A2:** Zur Darstellung von  $(\text{Me}_3\text{E}')_n\text{N}_2\text{H}_m(\text{EMe}_3)_p$  ( $n + m + p = 4$ ) wird ein lösungsmittelfreies Gemisch aus 1 Mol  $(\text{Me}_3\text{E}')_n\text{N}_2\text{H}_{m+p}$  und p Mol  $\text{Me}_3\text{ENMe}_2$  solange zum Sieden erhitzt, bis die  $\text{Me}_2\text{NH}$ -Entwicklung (Überdruckventil) beendet ist. Die Reinigung der gewonnenen Hydrazine erfolgt durch Kolonnendestillation bzw. Sublimation (vgl. Tab. 1). Analysen: siehe Tab. 2.

**Darstellungsverfahren A3:** Zur Darstellung von  $(\text{Me}_3\text{E}')_n\text{N}_2\text{H}_m(\text{EMe}_3)_p$  ( $n + m + p = 4$ ) tropft man p Mol *Butyllithium* in Hexan zu einer kräftig gerührten, siedenden Lösung von einem Mol  $(\text{Me}_3\text{E}')_n\text{N}_2\text{H}_{m+p}$  in 200 ccm Äther. Nach beendeter Butan-Entwicklung (Überdruckventil!) versetzt man mit p Mol  $\text{Me}_3\text{ECl}$ . Nach einstündigem Aufkochen (im Falle von **1a** 2 tägiges Erhitzen des Lithiumsalzes von **3a** in Benzol auf 130°) befreit man das Reaktionsgemisch von ausgefallenem LiCl und zieht den Äther i. Vak. ab. Die Reinigung der gewonnenen Hydrazine erfolgt durch Kolonnendestillation bzw. Sublimation (vgl. Tab. 1). Analysen: siehe Tab. 2.

**Umsetzung von 1c mit Aceton:** Man erhitzt 1.36 g (1.99 mMol) **1c** mit 0.43 g (4.00 mMol) *Aceton* in 5 ccm Benzol 2 Stdn. im Bombenrohr auf 150°. Beim anschließenden Destillieren siedet zuerst das entstandene *Acetonazin* bei 154°/760 Torr (0.20 g, 1.8 mMol) und bei 87°/25 Torr das verbleibende  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$  (1.20 g, 3.5 mMol). Die Identifizierung der Substanzen erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben (IR-, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, Siedepunkte<sup>40)</sup>).

**Umsetzung von 1c mit Trimethylsilylazid:** Man erhitzt 1.36 g (1.99 mMol) **1c** mit 0.92 g (8.00 mMol) *Trimethylsilylazid* in 5 ccm Benzol 2 Stdn. im Bombenrohr auf 150°. Anschließend werden Benzol und unumgesetztes Trimethylsilylazid (etwa 0.47 g, 41 mMol) abdestilliert und dann 0.80 g (3.9 mMol) *Trimethylstannylazid* bei 30°/0.5 Torr absublimiert, Schmp. 118° (Lit.<sup>41)</sup>: 120°).

$\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{Sn}$  (205.7) Ber. C 17.52 H 4.38 N 20.42 Gef. C 17.86 H 4.38 N 19.58

Es verbleiben als Rückstand 0.75 g (1.49 mMol) **9c** (vgl. Tab. 1).

<sup>32)</sup> H. Bock, Z. anorg. allg. Chem. **293**, 264 (1958).

<sup>33)</sup> O. Mjörne, Svensk kem. Tidskr. **62**, 120 (1950), C. A. **44**, 9342e (1950).

<sup>34)</sup> E. A. V. Ebsworth und H. J. Emeléus, J. chem. Soc. [London] **1958**, 2150.

<sup>35)</sup> J. Mack und C. H. Yoder, Inorg. Chem. **8**, 278 (1969).

<sup>36)</sup> K. Jones und M. F. Lappert, J. chem. Soc. [London] **1965**, 1944.

<sup>37)</sup> I. Schumann-Ruidisch, V. Lieb und B. Jutzi-Mebert, Z. anorg. allg. Chem. **355**, 64 (1967).

<sup>38)</sup> R. K. Ingham, S. D. Rosenberg und H. Gilman, Chem. Reviews **60**, 459 (1960).

<sup>39)</sup>  $(\text{Me}_3\text{Si})_2[(\text{MeO})_3\text{Si}]_2\text{N}_2$ . Dargestellt nach Verfahren A3 aus **13**. Subl.-P. 82°/0.5 Torr.

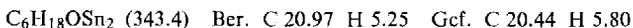
<sup>40)</sup> T. Harada, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] **38**, 115 (1940), C. A. **35**, 1027 (1941).

<sup>41)</sup> J. S. Thayer und R. West, Inorg. Chem. **3**, 889 (1964).

Tab. 2. Analysenwerte der dargestellten Hydrazine  $(Me_3E)_nN_2H_{4-n}$ . (Das berechnete Molekulargewicht stimmt für jede Verbindung mit den massenspektroskopisch gefundenen überein. Dabei ließ sich aus dem Isotopenmuster des Molekülpeaks direkt auf Art und Zahl der stickstoffgebundenen Elemente E = Si, Ge, Sn schließen)

Nr.	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse		
			C	H	N
<b>1a</b>	$C_{12}H_{36}N_2Si_4$	320.4	Ber. 45.00	11.25	8.75
			Gef. 44.86	10.98	8.65
<b>1b</b>	$C_{12}H_{36}Ge_4N_2$	498.4	Ber. 28.80	7.20	5.60
			Gef. 27.53	7.37	5.70
<b>1c</b>	$C_{12}H_{36}N_2Sn_4$	682.8	Ber. 21.04	5.26	4.09
			Gef. 20.81	5.24	3.92
<b>2a/b/c</b>	$C_{13}H_{36}GeN_2SiSn$	439.4	Ber. 35.50	8.20	6.38
			Gef. 35.17	7.89	6.27
<b>3a</b>	$C_9H_{28}N_2Si_3$	248.3	Ber. 43.50	11.27	11.27
			Gef. 43.40	11.05	11.10
<b>3b</b>	$C_9H_{28}Ge_3N_2$	381.8	Ber. 28.32	7.34	7.34
			Gef. 28.86	7.52	7.33
<b>3c</b>	$C_9H_{28}N_2Sn_3$	520.1	Ber. 20.78	5.38	5.38
			Gef. 18.47	4.84	5.40
<b>4a</b>	$C_{12}H_{36}N_2Si_2Sn_2$	411.0	Ber. 35.00	8.75	6.81
			Gef. 34.52	8.34	6.61
<b>4b</b>	$C_{12}H_{36}Ge_2N_2Sn_2$	546.5	Ber. 26.40	6.60	5.14
			Gef. 26.50	6.46	5.28
<b>5a</b>	$C_7H_{20}N_2Si$	160.1	Ber. 52.50	12.50	17.50
			Gef. 52.91	12.70	17.15
<b>5b</b>	$C_7H_{20}GeN_2$	204.6	Ber. 41.00	9.75	13.65
			Gef. 41.98	9.99	12.93
<b>6a</b>	$C_{10}H_{28}N_2Si_2$	232.2	Ber. 51.70	12.05	12.05
			Gef. 52.49	11.86	12.03
<b>6b</b>	$C_{10}H_{28}Ge_2N_2$	321.2	Ber. 37.40	8.71	8.71
			Gef. 36.40	8.41	7.86
<b>6c</b>	$C_{10}H_{28}N_2Sn_2$	413.4	Ber. 29.00	6.77	6.77
			Gef. 28.41	6.81	6.43
<b>7a</b>	$C_{10}H_{28}N_2SiSn$	322.8	Ber. 37.10	8.66	8.66
			Gef. 38.36	8.14	7.69
<b>7b</b>	$C_{10}H_{28}GeN_2Sn$	367.3	Ber. 32.71	7.63	7.63
			Gef. 33.49	7.93	7.17
<b>8</b>	$C_{10}H_{28}GeN_2Si$	276.7	Ber. 43.32	10.12	10.12
			Gef. 43.57	9.60	9.71
<b>9a/b</b>	$C_{12}H_{36}Ge_2N_2Si_2$	409.4	Ber. 35.20	8.82	6.85
			Gef. 34.00	8.42	7.00
<b>9c</b>	$C_{12}H_{36}N_2Si_2Sn_2$	501.6	Ber. 28.70	7.18	5.58
			Gef. 28.15	7.14	5.30
<b>10a</b>	$C_{13}H_{36}N_2SiSn_2$	485.5	Ber. 32.18	7.42	5.77
			Gef. 31.80	7.35	5.45
<b>12</b>	$C_{24}H_{60}N_2Si_4$	460.4	Ber. 58.95	12.35	5.75
			Gef. 59.01	12.39	5.74
[(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> Si] <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H	$C_9H_{28}N_2O_9Si_3$	392.3	Ber. 27.55	7.14	7.14
			Gef. 27.54	7.26	7.13
39)	$C_{12}H_{36}N_2O_6Si_4$	416.4	Ber. 34.55	8.63	6.72
			Gef. 33.95	8.42	5.98

*Umsetzung von 1c mit Sauerstoff:* Man leitet durch eine Lösung von 1.36 g (1.99 mMol) **1c** in 10 ccm Diäthyläther 45 Min. lang einen konstanten *Luftstrom*. Die Ätherlösung enthält dann 1.30 g (3.8 mMol)  $(Me_3Sn)_2O$ , das sich durch Abdestillieren bei  $86^\circ/25$  Torr (Lit.<sup>40</sup>):  $84^\circ/24$  Torr) reinigen läßt.



*Umsetzung von 9c mit Hydrochinon:* Man kocht ein Gemisch von 1.22 g (2.43 mMol) **9c**, 0.33 g (3.00 mMol) *Hydrochinon* und 7 ccm Benzol 5 Min. unter Rückfluß und filtriert anschließend bei Raumtemp. von gebildetem *Bis-O-trimethylstannyl-hydrochinon* (für Analyse und Charakterisierung vgl. nachstehende Veröffentlichung) und überschüssigem *Hydrochinon* ab. Das Benzolfiltrat enthält, bezogen auf eingesetztes **9c**, folgende silylgruppenhaltigen Verbindungen: 2.5% **9c**, 95% *1.2-Bis(trimethylsilyl)-hydrazin (13a)*, 2.5% *Bis-O-trimethylsilyl-hydrochinon* (für Analyse und Charakterisierung vgl. nachstehende Veröffentlichung). **13a** läßt sich durch Destillation (vgl. Tab. I) reinigen.

[217/71]