

Nils Wiberg und Michael Veith

Über Derivate des Hydrazins, 2¹⁾

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, N_2H_4 , mit Chloriden Me_3ECl ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) 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 Me_3ECl 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.

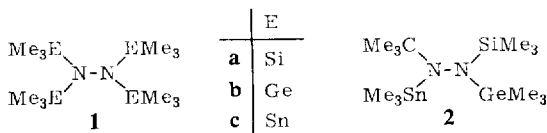
On Derivatives of Hydrazine, 2¹⁾

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, N_2H_4 , with chlorides Me_3ECl ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) 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 Me_3ECl 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 Me_3E (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 Versuche³⁾ 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

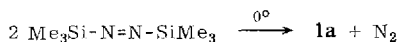


¹⁾ 1. Mitteil. vgl. l. c. ²⁾ Zugleich 15. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums; 14. Mitteil.: N. Wiberg und W. Uhlenbrock, Chem. Ber. 104, 2643 (1971).

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

³⁾ F. Klages, Liebigs Ann. Chem. 547, 1 (1941).

sp³-hybridisierten Stickstoffatomen zulassen. Selbst ein Ersatz der stickstoffgebundenen kleinen Kohlenstoffatome in (Me₃C)₂N—N(CMe₃)₂ durch die räumlich größeren Siliciumatome ermöglicht noch nicht den Bau eines Molekülkalottenmodells. Die Möglichkeit einer Darstellung von Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin (**1a**) wurde deshalb angezweifelt⁴). Allerdings erschien die Aussicht auf eine erfolgreiche Synthese von **1a** größer als auf jene von Tetra-tert.-butyl-hydrazin, da in Silylstickstoffverbindungen offenbar nicht sp³- sondern sp²-hybridisierter Stickstoff vorliegt⁵), und ein spannungsfreies Kalottenmodell von **1a** mit sp²-Stickstoffatomen durchaus konstruierbar ist. In der Tat konnten wir vor zwei Jahren nach mehreren ergebnislosen Darstellungsversuchen⁶) **1a** erstmals nach



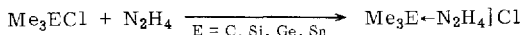
gewinnen²). Die Synthese von **1a** regte dazu an, als Beispiele der noch wenig untersuchten Germyl- und Stannyhydrazine^{7,8}) auch Tetrakis(trimethylgermyl)-hydrazin (**1b**), Tetrakis(trimethylstannyl)-hydrazin (**1c**) sowie Hydrazine (Me₃E)₂N—N(EMe₃)₂ wie **2** mit verschiedenen Elementen E der 4. Hauptgruppe darzustellen und zu vergleichen. Über einige bisher erzielte Ergebnisse wird nachfolgend berichtet.

Hydrazinderivate (Me₃E)₂N—N(EMe₃)₂ lassen sich formal auf folgenden drei Wegen synthetisieren: Substitution der Hydrazin-Wasserstoffatome durch Me₃E-Gruppen (A), Addition von Me₃E-Gruppen an die Azodoppelbindung von Diiminen Me₃E—N=N—EMe₃ (B), Verknüpfung zweier Amine (Me₃E)₂N— über Stickstoffatome (C).

Syntheseweg A: Darstellung von (Me₃E)₂N—N(EMe₃)₂ aus Hydrazin und Hydraziden

Umsetzung von Hydrazin mit Trimethylelement-chloriden (Syntheseweg AI)

Die sich als Substitutionsreaktion zunächst anbietende Umsetzung von Hydrazin mit Trimethylelementchloriden Me₃E—Cl führt nicht zu Verbindungen (Me₃E)₂N—N(EMe₃)₂. Die Reaktion bleibt für E = Ge und Sn auf der Stufe eines Adduktes von Hydrazin und Me₃E—Cl⁹), für E = C auf der Stufe eines einfach substituierten¹⁰) und für E = Si auf der Stufe eines dreifach substituierten Hydrazins stehen. Offenbar spalten demnach die Addukte Me₃ECl·N₂H₄, 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).

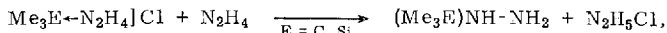
⁷) F. Glockling, The Chemistry of Germanium, 1. Aufl., Academic Press, London 1969.

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

⁹) Auch Organylhidrazine lassen sich nicht mit Me₃SnCl stannylieren. Beispielsweise führt die Umsetzung von Phenylhydrazin mit Me₃SnCl zu Me₃ClSn·N₂H₃Ph.

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

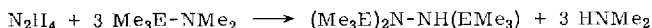
bilden, nur im Falle $E = C$ und Si Chlorwasserstoff in Anwesenheit überschüssigen Hydrazins ab,



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)

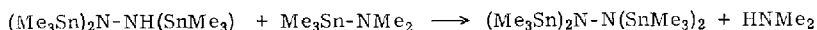
Die Umsetzung von Hydrazin mit Trimethylelement-dimethylaminen Me_3E-NMe_2 liefert im Falle $E = Sn$ demgegenüber glatt das gewünschte Hydrazin **1c**, da Dimethylamin zum Unterschied von Chlorwasserstoff leicht aus Reaktionszwischenstufen wie $Me_3(Me_2N)E\leftarrow N_2H_4$ abgespalten wird. Dabei erfolgt 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 Angaben²⁾ — durch mehrstündiges Umsetzen mit Trimethylsilylchlorid bei 100° in **1a** verwandeln¹⁷⁾. Das germylierte Lithiumhydrazid reagiert bereits bei Raumtemperatur mit Trimethylgermylchlorid zu **1b**.

¹¹⁾ N. Wiberg und P. Riedl, unveröffentlicht.

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

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

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

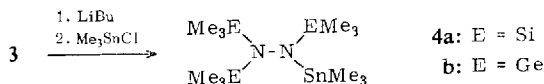
¹⁵⁾ K. Witke, P. Reich und H. Kriegsmann, J. organomet. Chem. **15**, 37 (1968); K. Seppelt und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **103**, 3939 (1970).

¹⁶⁾ N. Wiberg, P. Riedl und G. Fischer, unveröffentlicht.

¹⁷⁾ Ganz analog verläuft die Umsetzung von Lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazid mit Trimethylsilylbromid zu **1a**, wie Seppelt und Sundermeyer¹⁸⁾ kürzlich fanden. Daß Wannagat et al.¹⁹⁾ 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.

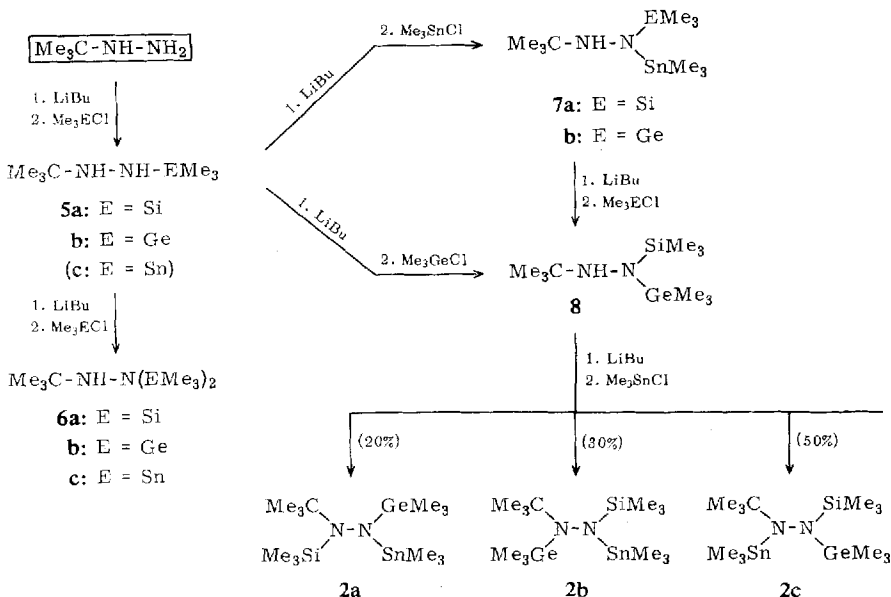
Umsetzung von Hydraziden mit Trimethylelement-chloriden (Syntheseweg A3)

Die besprochene Umsetzung von Lithium-hydraziden mit Trimethylelement-chloriden $\text{Me}_3\text{E}-\text{Cl}$ mit Ausnahme von tert.-Butylchlorid²⁰ läßt sich allgemein zur Darstellung von Hydrazinen des Typs $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{N}-\text{N}(\text{EMe}_3)_2$ nutzen. Ihr kommt im Falle der Bereitung von **1c** natürlich keine Bedeutung zu; sie kann aber — außer für die oben erwähnte Synthese von **1a** und **b** — insbesondere für die Darstellung von Hydrazinderivaten $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{N}-\text{N}(\text{EMe}_3)_2$ mit verschiedenen Elementen E der 4. Hauptgruppe vorteilhaft genutzt werden. So lassen sich beispielsweise die bereits erwähnten Lithiumsalze von Tris(trimethylelement)-hydrazinen mit Trimethylstannylchlorid zu Tris(trimethylelement)-trimethylstannyl-hydrazinen umsetzen:



Des weiteren konnten wir auf dem Syntheseweg A3 die drei möglichen isomeren Hydrazine **2** (vgl. Reaktionsschema I) darstellen, bei denen die Valenzen der Hydrazin-gruppe mit jeweils vier verschiedenen Elementen der 4. Hauptgruppe (C, Si, Ge und Sn) abgesättigt sind. Da man tert.-Butylgruppen nicht nach dem „Hydrazidverfahren“ (A3) einführen kann, geht man zur Synthese von **2** zweckmäßig von tert.-Butylhydra-zin aus.

Reaktionsschema I



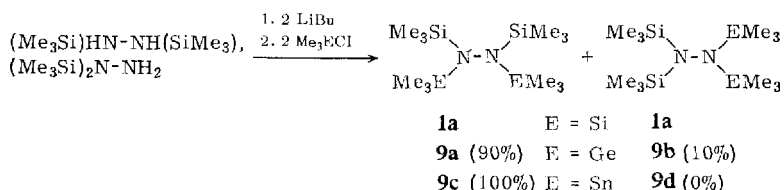
18) K. Seppelt und W. Sundermeyer, Chem. Ber. **102**, 1247 (1969).

19) U. Wannagat und C. Krüger, Z. anorg. allg. Chem. **326**, 288 (1964).

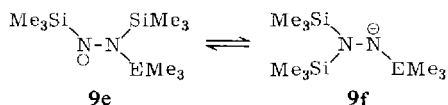
20) tert.-Butylchlorid reagiert mit starken Basen unter Chlorwasserstoff-Eliminierung bekanntlich zu Isobuten.

Dabei führt die Umsetzung äquimolarer Mengen des Lithiumsalzes von $\text{Me}_3\text{C}-\text{NHNH}_2$ und des Chlorids Me_3ECl in Äther ausschließlich zu **5a** ($\text{E} = \text{Si}$), zu einem Gemisch von **5b** und **6b** ($\text{E} = \text{Ge}$) bzw. ausschließlich zu **6c** ($\text{E} = \text{Sn}$). Evidenterweise werden **5b** und **c** durch das Lithiumsalz von $\text{Me}_3\text{C}-\text{NHNH}_2$ rasch deprotoniert und reagieren dann mit Me_3ECl weiter (das reprotonierte tert.-Butylhydrazin fällt offenbar als LiCl -Addukt aus dem Reaktionsmedium aus)²¹). Die Verbindungen **5a** und **b** können dann mit weiterem Butyllithium und Trimethylstannyl- bzw. -germylchlorid zu **7** und **8** umgesetzt werden, wobei sich jeweils nur eines der denkbaren Isomeren bildet: Sowohl die erste als auch die zweite Me_3E -Gruppe wandert ausschließlich in die Stickstoffposition 2 des tert.-Butylhydrazins, was wohl hauptsächlich auf den sterischen Effekt der Me_3C -Gruppe zurückzuführen ist.

Daß auch elektronische Effekte die Substitutionsrichtung mitbestimmen, folgt aus der Umsetzung des Dilithiumsalzes von Bis(trimethylsilyl)-hydrazin mit Me_3ECl hauptsächlich zu **9a** ($\text{E} = \text{Ge}$) bzw. ausschließlich zu **9c** ($\text{E} = \text{Sn}$):



Das Dianion von Bis(trimethylsilyl)-hydrazin nimmt dabei zunächst eine Me_3E -Gruppe unter Bildung eines Monoanions auf, in welchem wohl entsprechend den bei Bis(trimethylsilyl)-hydrazid gefundenen Verhältnissen²²) anionische Umlagerungen von Trimethylelementgruppen erfolgen:



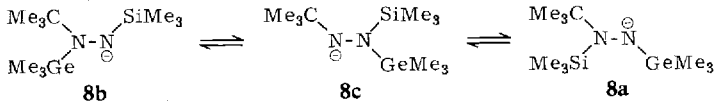
Geht man von der sicher berechtigten Annahme aus, daß Trimethylelementgruppen in der Reihenfolge $\text{Me}_3\text{Sn} < \text{Me}_3\text{Ge} < \text{Me}_3\text{Si}$ negative Ladungen auf benachbarten Atomen zunehmend besser zu stabilisieren vermögen, so sollte von den beiden Reaktionszwischenprodukten **9e** und **f** das Hydrazid **9e** im Falle $\text{E} = \text{Ge}$ energetisch etwas stabiler, im Falle $\text{E} = \text{Sn}$ sogar wesentlich stabiler als das Isomere **9f** sein. Geht man überdies von der (sicher nicht ganz zutreffenden) Annahme aus, daß die Hydrazide **9e** und **f** mit Me_3ECl vergleichbar rasch zu den Endprodukten reagieren, so müßte sich in der gefundenen Ausbeute an **9a** und **b** bzw. **9c** und **d** die jeweilige Lage des Gleichgewichtes $\mathbf{9e} \rightleftharpoons \mathbf{9f}$ widerspiegeln.

In den Hydrazinen **7** und **8** sind jeweils drei verschiedene Me_3E -Gruppen an die Stickstoffkette gebunden. Die für die Synthese von **2** noch fehlende vierte Me_3E -Gruppe kann nun nicht, wie sich zeigte, ausgehend von **7** eingeführt werden, da offensichtlich die Stickstoff-Zinn-Bindung von Butyllithium leichter gespalten wird als die Stickstoff-Wasserstoff-Bindung, so daß man nach Zusatz von Butyllithium sowie

²¹) Nach dem Syntheseverfahren A2 bildet sich demgegenüber **5b** quantitativ aus $\text{Me}_3\text{CNHNH}_2$, wogegen statt **5c** wieder nur **6c** entsteht.

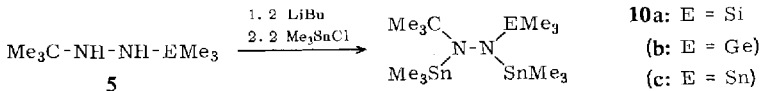
²²) R. West, M. Ishikawa und R. E. Bailey, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4648 (1966); **89**, 4068, 4072 (1967); R. West und M. Ishikawa, ebenda **89**, 4981 (1967).

Trimethylgermyl- bzw. Trimethylsilylchlorid zu **7a** bzw. **7b** letztlich nicht **2**, sondern **8** erhält. Einen entsprechenden Reaktionsverlauf (Austausch einer Trimethylstannyldurch eine Me₃E-Gruppe) findet man ganz allgemein bei Trimethylstannyldiazinen²³. Das „Hydrazidverfahren“ (A3) eignet sich nach unseren bisherigen Erfahrungen deshalb bevorzugt zur Einführung von Me₃E-Gruppen mit E = Si, Ge, Sn; ≠ C in Hydrazine (Me₃E')_nN₂H_{4-n}, die keine Trimethylstannyllgruppen enthalten (E' = C, Si, Ge; ≠ Sn). Dementsprechend verhält sich **8** gegen Butyllithium „normal“; es kommt nach Protonenabstraktion offensichtlich zur Bildung isomerer Anionen:

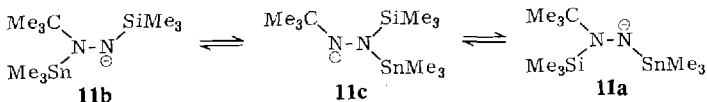


Dies macht die gleichzeitige Bildung der drei isomeren Hydrazine **2** nach Zugabe von Trimethylstannyllchlorid verständlich.

Die Umsetzung des Dianions von **5a** mit Trimethylstannyllchlorid 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** (**5a**²⁻ + Me₃SnCl → **11**)



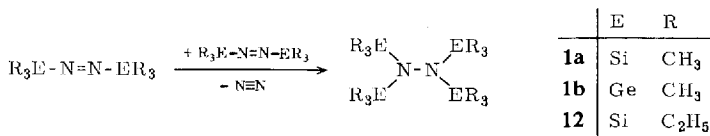
das Hydrazid **11a** in Übereinstimmung mit dem oben Besprochenen (vgl. **9e** ⇌ **9f**, E = Sn) energetisch viel instabiler als **11b** und **c** und damit nicht wesentlich am Gleichgewicht beteiligt. Es kann mithin nur die ausschließliche zu **10a** führende Stannylierung des elektronisch begünstigten 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. **9e** ⇌ **9f**, E = Ge).

Syntheseweg B: Darstellung von (R₃E)₂N–N(ER₃)₂ aus Diimininen R₃E–N=N–ER₃

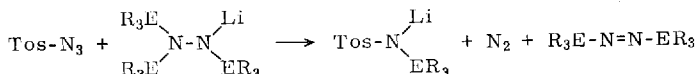
Die reduktive Spaltung der π-Bindung organischer Azoverbindungen bzw. der isomeren Hydrazone (sowie auch Azine) durch Wasserstoff, Alkalimetalle bzw. Metallorganyle ist als Darstellungsweg für Organylhydrazine wohl bekannt²⁴. Eine reduktive Spaltung der π-Bindung von Diimininen R₃E–N=N–ER₃ durch R₃E-Gruppen erfolgt nach unseren Ergebnissen durch Diimine R₃E–N=N–ER₃ als R₃E-Lieferanten schon um 0°:

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

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



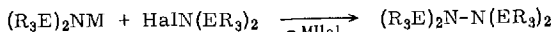
Auf diesem Wege wurde **1a** erstmals von uns synthetisiert²⁾. Ganz analog stellten wir auch Tetrakis(triäthylsilyl)-hydrazin (**12**) dar. Da man die substituierten Dimine u. a. nach



bei tieferen Temperaturen gewinnt²⁾, 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 Nitrosoamine²⁵⁾. 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 Literaturangaben²⁶⁾ dann erfolgreich verläuft, wenn – wie in unserem Fall – keine β -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 $\text{ClN}(\text{SiMe}_3)_2$ u. a. $(Me_3Si)_2N-SiMe_2-N(SiMe_3)-CH_2-N(SiMe_3)_2$ ²⁷⁾. Einige Hinweise sprechen dafür, daß die Umsetzung von $(Me_3Si)(Me_3C)NLi$ mit $\text{ClN}(CMe_3)(SiMe_3)$ zum Teil im gewünschten Sinne unter Hydrazinbildung abläuft.

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

Physikalische Eigenschaften

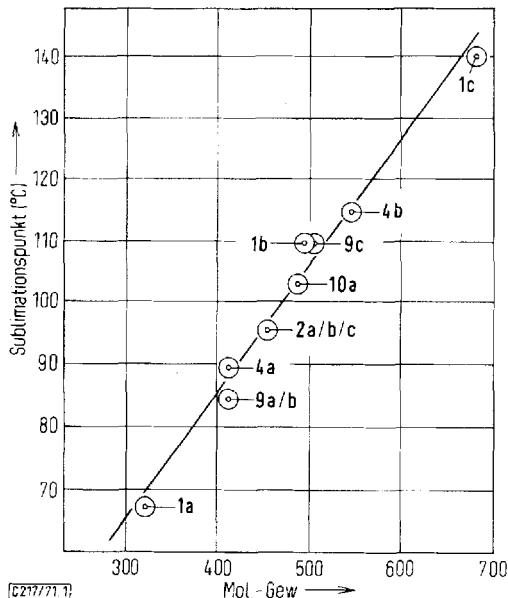
Einige physikalische Eigenschaften der von uns synthetisierten Hydrazine sind zusammen mit dem Verfahren ihrer Darstellung in der Tab. 1 aufgeführt. Da die vollsubstituierten Hydrazine im allgemeinen aus teilsubstituierten Hydrazinen gewonnen werden, sind auch Darstellung und physikalische Eigenschaften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

²⁵⁾ I. c.²⁴⁾, S. 30, 36, 38.

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

²⁷⁾ 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°) schmilzt dementsprechend um mehr als 280° 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 Me_3E -Gruppen substituierter Hydrazine zum Ausdruck. Aus der Sublimationsgeraden ergäbe sich für das eingangs erwähnte, unbekannte Tetrakis(tert.-butyl)-hydrazin ein Sublimationspunkt von etwa 50° 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 Me_3E -Gruppen erscheinen in für E charakteristischen, mit wachsendem Atomgewicht von E zunehmend engeren Bereichen (E = C: -64 ± 6 Hz; E = Si: -6 ± 6 Hz; E = Ge: -16 ± 5 Hz; E = Sn: -12 ± 4 Hz). Die Lage des Me_3E -Protonensignals innerhalb des Me_3E -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 Me_3E -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 Me_3E -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 (Me₃E)_nN₂H_{4-n} (E = C, Si, Ge, Sn)

Verb.- Nr.	② ①				③ ④		① ②		③ ④		① ②		③ ④									
	Me ₃ Si	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	Me ₃ Si	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	Me ₃ Si	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	Me ₃ Si	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	Me ₃ Si	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn							
1a	Me ₃ Si	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	Me ₃ Si	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	3a	A3b)	Me ₃ Si	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	—	286°	—	65°/0.5	—12.0	—12.0	—12.0	—12.0	—12.0	—12.0	
b	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	3b	A3b)	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	—	311°	—	110°/0.5	—15.5	—15.5	—15.5	—15.5	—15.5	—15.5	
c	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	N ₂ H ₄	A2	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	—	fest ^{e)}	—	140°/0.5	—8.5	—8.5	—8.5	—8.5	—8.5	—8.5	
4a	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	3a	A3	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	—	fest ^{e)}	—	90°/0.5	—7.5	—7.5	—7.5	—7.5	—7.5	—7.5	
b	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	3b	A3	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	—	fest ^{e)}	—	115°/0.5	—15.0	—15.0	—15.0	—13.4	—13.4	—11.7	
9b	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	13	A3	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	—	fest	—	85°/0.5 ^{d)}	—7.4	—7.4	—7.4	—19.2	—19.2	—19.2	
a	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	13	A3	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	—	fest	—	85°/0.5 ^{d)}	—6.9	—19.8	—19.8	—19.8	—6.9	—6.9	
c	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	13	A3	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	—	fest ^{e)}	—	110°/0.5	—6.0	—16.0	—16.0	—16.0	—6.0	—6.0	
10a j	Me ₃ C	Me ₃ C	Me ₃ Sn	Me ₃ C	Me ₃ C	Me ₃ Sn	5a	A3	Me ₃ C	Me ₃ C	Me ₃ Sn	—	fest ^{e)}	—	103°/0.5	—65.5	—14.4	—14.4	—14.4	—14.4	—5.2	
2a	Me ₃ C	Me ₃ C	Me ₃ Sn	Me ₃ C	Me ₃ C	Me ₃ Sn	8	A3	Me ₃ C	Me ₃ C	Me ₃ Sn	—	fest ^{e)}	—	96°/0.5 ^{d)}	—69.3	—9.2	—17.6	—17.6	—14.0	—14.0	
b	Me ₃ C	Me ₃ C	Me ₃ Sn	Me ₃ C	Me ₃ C	Me ₃ Sn		8	A3	Me ₃ C	Me ₃ C	Me ₃ Sn	—	fest ^{e)}	—	96°/0.5 ^{d)}	—68.5	—20.6	—6.4	—6.4	—14.5	—14.5
c	Me ₃ C	Me ₃ C	Me ₃ Sn	Me ₃ C	Me ₃ C	Me ₃ Sn		8	A3	Me ₃ C	Me ₃ C	Me ₃ Sn	—	fest ^{e)}	—	96°/0.5 ^{d)}	—66.5	—15.0	—7.7	—7.7	—19.9	—19.9
3a	Me ₃ Si	H	Me ₃ Sn	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	N ₂ H ₄	A1 ^{e)}	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	90°/0.5	flüs.	—	—	—7.0	?	—8.2	—8.2	—8.2	—8.2	
b	Me ₃ Ge	H	Me ₃ Sn	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	N ₂ H ₄	A2	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	98°/0.5	flüs.	—	—	—15.5	?	—17.0	—17.0	—17.0	—17.0	
c	Me ₃ Sn	H	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	N ₂ H ₄	A2	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	110°/0.5	flüs.	—	—	—13.6	?	—12.6	—12.6	—12.6	—12.6	

6a	Me ₃ C	H	Me ₃ Si	Me ₃ Si	5a	A3	90	flüs.	86°/10	—	—63.0	—160	—8.0	—8.0
b	Me ₃ C	H	Me ₃ Ge	Me ₃ Ge	14a	A3	85	flüs.	62°/0.5	—	—58.5	—160	—16.5	—16.5
c	Me ₃ C	H	Me ₃ Sn	Me ₃ Sn	14a	A3	90	flüs.	100°/0.5	—	—60.0	—174	—12.4	—12.4 ^{*)}
8	Me ₃ C	H	Me ₃ Si	Me ₃ Ge	5a	A3	90	flüs.	78°/5	—	—60.4	—159	—4.2	—20.4
7a	Me ₃ C	H	Me ₃ Si	Me ₃ Sn	5a	A3	90	flüs.	86°/6	—	—59.5	—160	—1.8	—15.0
b	Me ₃ C	H	Me ₃ Ge	Me ₃ Sn	5b	A3	70	flüs.	90°/0.5	—	—57.0	—162	—12.3	—13.0
5a	Me ₃ C	H	H	Me ₃ Si	14a	A3	90	flüs.	44°/15	—	—59.0	—156	—142	0.0 ^{h)}
b	Me ₃ C	H	H	Me ₃ Ge	14a	A2	70	flüs.	79°/50	—	—58.9	?	?	—14.6
13a	Me ₃ Si	H	H	Me ₃ Si	N ₂ H ₄	A1	i)	flüs.	149°/73.1 ²⁸⁾	—	—0.6	—132	—132	—0.6
b	Me ₃ Si	Me ₃ Si	H	H	13	A1 ⁱ⁾	l)	flüs.	158°/73.3 ²⁸⁾	—	—4.2	—4.2	—156	—156
14a	Me ₃ C	H	H	H	N ₂ H ₄	A1	4	flüs.	110°/710	—	—62.0	—165	—165	—165
b	Me ₃ Si	H	H	H	13a	l)	k)	?		—1.2	?	?	?	?

a) Aufgenommen mit einem Varian A 60, Messung in CCl₄, iTMS.

b) Auch nach Verfahren B zugänglich.

c) Zersetzung zwischen 200°–250°.

d) Isomerengemisch, wurde noch nicht getrennt.

e) Auch nach Verfahren A2 und A3 in hoher Ausbeute zugänglich.

f) In Benzol! In CCl₄ beobachtet man keine Signalaufspaltung (3a: —6.0 Hz, 3b: —13.0 Hz; 3c: Reaktion mit CCl₄).

g) In Benzol, da Reaktion mit CCl₄; zum Vergleich 6b in Benzol: —59.4, —170, —18.7, —18.7 Hz.

h) In Benzol.

i) Bei Reaktions Temperaturen < 20° entsteht nach A1 laut Lit. 28) fast ausschließlich 13a, bei > 20° in zunehmendem Maße (25°–45°) auch 13b.

j) Bei der Hydrolyse des Isomerengemisches 13 hydrolysiert zunächst nur 13a über das Zwischenprodukt Me₃Si—NH—NH₂ (14b) 29) zu Hydrazin. 13b kann nach Trocknen mit Na₂SO₄ in Substanz isoliert werden.

k) Noch nicht in Reinsubstanz isoliert. Verbindung massenspektroskopisch nachgewiesen.

20*

28) U. Wannagat, E. Höffler und H. Birger, Mh. Chem. 96, 2038 (1965).

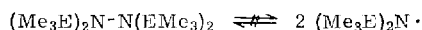
29) N. Wiberg und W. Uhlenbrock, unveröffentlicht.

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 δNH_2 -Schwingung von **14a** bei 1600/cm) und des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (zwei verschiedene, mit dem Me_3E -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 Me_3CNH -Gruppe charakteristische NH-Signal bei -160 Hz in 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 Me_3Sn -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, Signalzahle und Signalfächenverhältnis 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

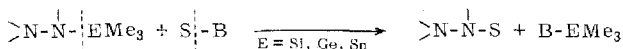
Unter den chemischen Eigenschaften der Hydrazine $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{N}-\text{N}(\text{EMe}_3)_2$ fällt deren beachtliche *thermische Stabilität* auf (stannylierte Hydrazine sind thermisch bis über 200°, die übrigen sogar noch bei höheren Temperaturen beständig). Ein Spaltungsgleichgewicht



das durch sterischen Druck der sperrigen Me_3E -Gruppen und auch durch Wechselwirkung des Radikalelektrons mit den d-Orbitalen der Elemente E begünstigt sein könnte (vgl. entsprechende Verhältnisse bei Tetraarylhvdrazinen³⁰⁾) wird nicht beobachtet. Auch unter Elektronenbeschuß im Massenspektrometer und unter UV-Bestrahlung beobachtet man keine Spaltung der Stickstoff-Stickstoff-Bindung.

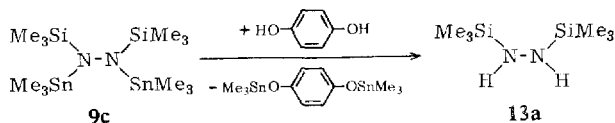
³⁰⁾ H. Musso, Chem. Ber. **92**, 2881 (1959).

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



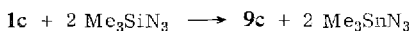
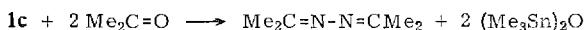
in der Reihenfolge $\text{E} = \text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$ zu. So ist die N-E-Bindung der vierfach und dreifach trimethylsilylierten sowie vierfach germylierten Hydrazine **1a**, **3a**, **1b** gegen Wasser recht stabil ($\text{S-B} = \text{H-OH}$, **1a** kann mit Vorteil aus Methanol umkristallisiert 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 >N-Si - und >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**).



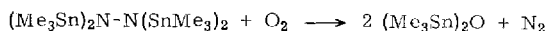
(Wegen der Unlöslichkeit von Bis-O-trimethylstannyl-hydrochinon in organischen Lösungsmitteln verwendet man als Protolysemittel mit Vorteil Hydrochinon.)

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)³¹]:



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.

³¹) 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 Me_3SiCl standen zur Verfügung. Käufliches Hydrazin wurde vor Gebrauch absolutiert³²⁾. Die Darstellung von **3a**¹⁴⁾, **13**⁴⁾, $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ ^{33,34)}, $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ ³⁵⁾, $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ ³⁶⁾, Me_3GeCl ³⁷⁾ und Me_3SnCl ³⁸⁾ erfolgte nach Literaturvorschriften. Zum Darstellungsverfahren B vgl. l. c.²⁾.

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 N_2H_4 mit 80% Ausb. (Sdp._{0.5} 99°; $\delta(\text{CH}_3\text{O}) = -214$ Hz, iTMS, 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 Me_3ENMe_2 solange zum Sieden erhitzt, bis die Me_2NH -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 Me_3ECl . 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-, ¹H-NMR-Spektren, Siedepunkte⁴⁰⁾).

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.⁴¹⁾: 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).

³²⁾ H. Bock, Z. anorg. allg. Chem. **293**, 264 (1958).

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

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

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

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

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

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

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

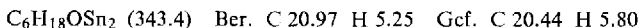
⁴⁰⁾ T. Harada, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] **38**, 115 (1940), C. A. **35**, 1027 (1941).

⁴¹⁾ 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
1a	$C_{12}H_{36}N_2Si_4$	320.4	Ber. 45.00	11.25	8.75
			Gef. 44.86	10.98	8.65
1b	$C_{12}H_{36}Ge_4N_2$	498.4	Ber. 28.80	7.20	5.60
			Gef. 27.53	7.37	5.70
1c	$C_{12}H_{36}N_2Sn_4$	682.8	Ber. 21.04	5.26	4.09
			Gef. 20.81	5.24	3.92
2a/b/c	$C_{13}H_{36}GeN_2SiSn$	439.4	Ber. 35.50	8.20	6.38
			Gef. 35.17	7.89	6.27
3a	$C_9H_{28}N_2Si_3$	248.3	Ber. 43.50	11.27	11.27
			Gef. 43.40	11.05	11.10
3b	$C_9H_{28}Ge_3N_2$	381.8	Ber. 28.32	7.34	7.34
			Gef. 28.86	7.52	7.33
3c	$C_9H_{28}N_2Sn_3$	520.1	Ber. 20.78	5.38	5.38
			Gef. 18.47	4.84	5.40
4a	$C_{12}H_{36}N_2Si_2Sn_2$	411.0	Ber. 35.00	8.75	6.81
			Gef. 34.52	8.34	6.61
4b	$C_{12}H_{36}Ge_2N_2Sn_2$	546.5	Ber. 26.40	6.60	5.14
			Gef. 26.50	6.46	5.28
5a	$C_7H_{20}N_2Si$	160.1	Ber. 52.50	12.50	17.50
			Gef. 52.91	12.70	17.15
5b	$C_7H_{20}GeN_2$	204.6	Ber. 41.00	9.75	13.65
			Gef. 41.98	9.99	12.93
6a	$C_{10}H_{28}N_2Si_2$	232.2	Ber. 51.70	12.05	12.05
			Gef. 52.49	11.86	12.03
6b	$C_{10}H_{28}Ge_2N_2$	321.2	Ber. 37.40	8.71	8.71
			Gef. 36.40	8.41	7.86
6c	$C_{10}H_{28}N_2Sn_2$	413.4	Ber. 29.00	6.77	6.77
			Gef. 28.41	6.81	6.43
7a	$C_{10}H_{28}N_2SiSn$	322.8	Ber. 37.10	8.66	8.66
			Gef. 38.36	8.14	7.69
7b	$C_{10}H_{28}GeN_2Sn$	367.3	Ber. 32.71	7.63	7.63
			Gef. 33.49	7.93	7.17
8	$C_{10}H_{28}GeN_2Si$	276.7	Ber. 43.32	10.12	10.12
			Gef. 43.57	9.60	9.71
9a/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
9c	$C_{12}H_{36}N_2Si_2Sn_2$	501.6	Ber. 28.70	7.18	5.58
			Gef. 28.15	7.14	5.30
10a	$C_{13}H_{36}N_2SiSn_2$	485.5	Ber. 32.18	7.42	5.77
			Gef. 31.80	7.35	5.45
12	$C_{24}H_{60}N_2Si_4$	460.4	Ber. 58.95	12.35	5.75
			Gef. 59.01	12.39	5.74
[(CH ₃ O) ₃ Si] ₃ N ₂ 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.⁴⁰): $84^\circ/24$ 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]