

Nils Wiberg und Michael Veith

Über Derivate des Hydrazins, 3¹⁾

Darstellung und Oxydation silylierter, germylierter sowie stannylierter Hydrazine und Organylhydrazine

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. Juni 1971)

Durch Oxydation silylierter bzw. germylierter Trimethylstannyl-organyl-hydrazine, z. B. des Typs $(\text{Me}_3\text{Sn})\text{RN}-\text{N}(\text{EMe}_3)(\text{SnMe}_3)$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{CMe}_3, \text{Ph}$; $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$), mit *p*-Benzochinon (bzw. weniger vorteilhaft mit Sauerstoff) entstehen in hohen Ausbeuten silylierte und germylierte Organyldiimine $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{EMe}_3$. Stannylierte Organyldiimine ($\text{E} = \text{Sn}$) können auf diesem Reaktionsweg nicht gewonnen werden. Über die Darstellung der für die Oxydation benötigten substituierten Organylhydrazine wird berichtet.

On Derivatives of Hydrazine, 3¹⁾

Preparation and Oxidation of Silylated, Germylated, and Stannylated Hydrazines and Organylhydrazines

Oxidation of silyl- or germyl-substituted (trimethylstannyl)-organylhydrazines [for example $(\text{Me}_3\text{Sn})\text{RN}-\text{N}(\text{EMe}_3)(\text{SnMe}_3)$; $\text{R} = \text{Me}, \text{CMe}_3, \text{Ph}$; $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$] with *p*-benzoquinone (or, less advantageously, with oxygen) affords silyl- and germyl-substituted diimines $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{EMe}_3$ in high yields. Stannyl-substituted organyldiimines ($\text{E} = \text{Sn}$) could not be prepared in this way. Methods for the preparation of the substituted organylhydrazines used for the oxidation reactions are reported.

Die Chemie silylierter Hydrazine³⁻⁶⁾ wurde bisher wenig intensiv, die Chemie germylierter und stannylierter Hydrazine^{7,8)} praktisch noch nicht untersucht. Die erfolgreiche Darstellung einer Reihe silylierter, germylierter sowie stannylierter Hydra-

¹⁾ Sowie über Verbindungen des Siliciums, 16. – 2. Mitteil. (15. Mitteil.): 1. c.²⁾ Zugleich 8. Mitteil. über Derivate des Diimins. 7. Mitteil.: N. Wiberg, *Angew. Chem.* **83**, 379 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 374 (1971).

²⁾ N. Wiberg und M. Veith, *Chem. Ber.* **104**, 3176 (1971), vorstehend.

³⁾ U. Wannagat, F. Höfler und H. Bürger, *Mh. Chem.* **96**, 2038 (1965), und dort zitierte Arbeiten.

⁴⁾ R. West und M. Ishikawa, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5049 (1967), und dort zitierte Arbeiten.

⁵⁾ C. G. Pitt und K. R. Skillern, *Inorg. Chem.* **6**, 865 (1967).

⁶⁾ J.-W. Connolly, B. F. Stockton, C. M. Emerick und E. A. Bernheim, *Inorg. Chem.* **9**, 93 (1970).

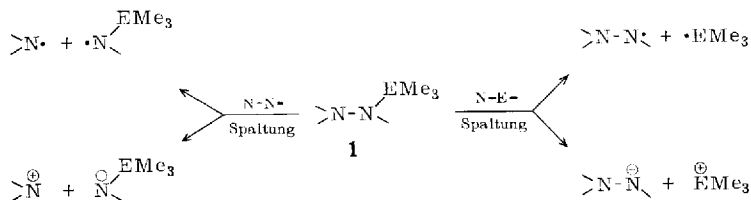
⁷⁾ M. Lesbre, P. Mazerolles und J. Satge, *The Organic Compounds of Germanium*, 1. Aufl., John Wiley, London 1971.

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

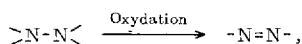
zine und tert.-Butylhydrazine²⁾ regte uns deshalb zum eingehenden Studium der chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen an. Über einige Untersuchungsergebnisse wird nachfolgend berichtet.

Die chemischen Reaktionsweisen substituierter Hydrazine und Organylhydrazine 1 lassen sich formal als Umsetzungen beschreiben, die unter *homolytischer* oder *heterolytischer* Spaltung der Stickstoff-Stickstoff- bzw. Stickstoff-Element-Bindung verlaufen.

Reaktionsschema 1: Reaktionsweisen substituierter Hydrazine (E = Si, Ge, Sn)



Wie wir fanden, ist die N—N-Bindung der Hydrazine **1** erstaunlich stabil²⁾. Es konnte bisher noch keine unter N—N-Spaltung erfolgende Reaktion aufgefunden werden. Die N—E-Bindung (E = Si, Ge, Sn) — und zwar insbesondere die sehr schwache N—Sn-Bindung — der Hydrazine **1** läßt sich demgegenüber chemisch unter Bindungsheterolyse (*Substitutionsreaktionen*, vgl. I. c.²⁾) bzw. Bindungshomolyse (*Oxydationsreaktionen*) angreifen. Insbesondere substituierte Hydrazine, die u. a. eine Stannylgruppe bzw. Wasserstoff und eine Phenylgruppe enthalten, lassen sich relativ leicht oxydieren (Oxydationsmittel z. B. Luftsauerstoff, *p*-Benzochinon, Tetrachlorkohlenstoff). In der Hoffnung, daß die Oxydation derartiger Hydrazine wie im Falle von Hydrazin⁹⁾, 1,2-Bis(organyl)-hydrazinen¹⁰⁾ sowie 1-Phenyl-2-trimethylsilyl-hydrazin¹¹⁾ über Azoverbindungen führt,



untersuchten wir eingehender die Reaktion silylierter, germylierter sowie stannylierter Hydrazine und Organylhydrazine mit Sauerstoff und insbesondere mit *p*-Benzochinon, das ähnlich wie Sauerstoff wirkt, darüber hinaus aber besser dosierbar ist und wirksamer oxydiert¹²⁾.

In die Untersuchungen wurden auch einige noch nicht beschriebene substituierte Organylhydrazine mit einbezogen. Ihre Darstellung ist im folgenden Kapitel beschrieben.

⁹⁾ S. Hünig, H. R. Müller und W. Thier, *Angew. Chem.* **77**, 368 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 271 (1965).

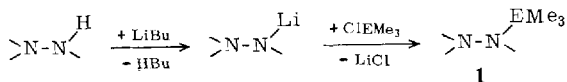
¹⁰⁾ *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 10/2, S. 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1967.

¹¹⁾ U. Wannagat und C. Krüger, *Z. anorg. allg. Chem.* **326**, 288 (1964), und darin zitierte Arbeiten.

¹²⁾ Pitt und Skillern⁵⁾ oxydierten Bis(silyl)-hydrazin mit HgO, Azodicarbonsäureester und Chloranil. Eine Bildung von Azoverbindungen konnte nicht beobachtet werden.

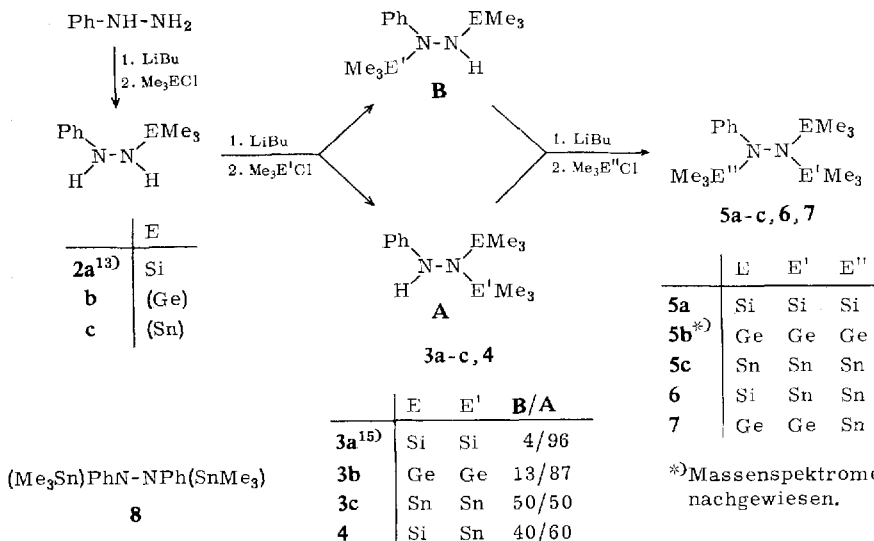
Darstellung silylierter, germylierter und stannylierter Organylhydrazine

Die Synthese substituierter Hydrazine des Typs **1** kann, wie bereits beschrieben²⁾, nach mehreren Verfahren erfolgen. Die in dieser Abhandlung erwähnten Hydrazine wurden fast ausschließlich nach dem Hydrazid-Verfahren wie folgt dargestellt:



Über die Synthese silylierter, germylierter und stannylierter Hydrazine sowie tert.-Butylhydrazine wurde bereits berichtet²⁾. Die Darstellung der von uns bis auf die Verbindungen **2a**¹³⁻¹⁵⁾ und **3a**^{14,15)} erstmals gewonnenen substituierten Phenylhydrazine faßt das Reaktionsschema 2 zusammen. Darüber hinaus wurde **8** aus Dilithium-[1.2-diphenyl-hydrazid] und Trimethylchlorstannan dargestellt.

Reaktionsschema 2



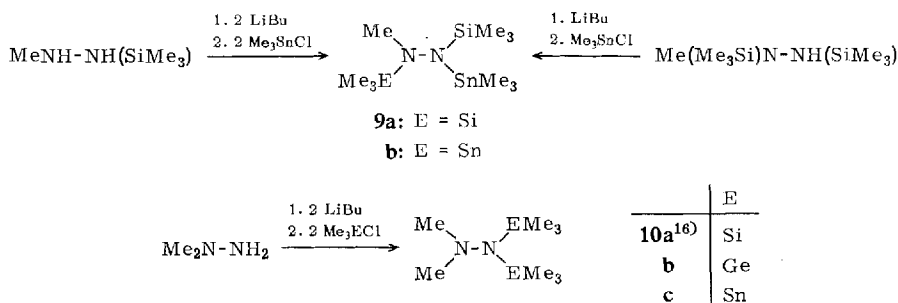
Von den monosubstituierten Phenylhydrazinen **2** ist nur die Trimethylsilylverbindung in Substanz faßbar, wogegen die Trimethylgermylverbindung, für deren intermediäre Bildung ¹H-NMR-spektroskopische Befunde sprechen, und insbesondere die Trimethylstannylverbindung unter unseren Reaktionsbedingungen rasch in Phenylhydrazin und **3b** bzw. **c** zerfällt und deshalb nicht isoliert werden kann (vgl. entsprechende Verhältnisse bei monosubstituierten tert.-Butylhydrazinen²⁾). Ersichtlicherwise entsteht jeweils nur ein stellungsisomeres trisubstituiertes Phenylhydrazin, wogegen sich im Falle der disubstituierten Phenylhydrazine Isomerenmische bilden. Dabei entsteht mit wachsendem Atomgewicht von E', also in der Reihe Me₃E = Me₃Si < Me₃Ge < Me₃Sn zunehmend mehr vom Isomeren **B** neben **A**.

¹³⁾ U. Wannagat und W. Liehr, Z. anorg. allg. Chem. **299**, 341 (1959).

¹⁴⁾ U. Wannagat, C. Krüger und H. Niederprüm, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 198 (1963).

¹⁵⁾ R. West, M. Ishikawa und R. E. Bailey, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4648 (1966).

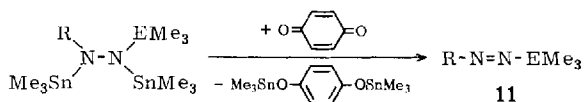
Von Methylhydrazinen stellen wir die Derivate **9** und **10** dar:



Erstaunlicherweise führt dabei die Reaktion von Lithium-[1,2-bis(trimethylsilyl)-2-methyl-hydrazid] mit Me_3SnCl zum Unterschied von der Reaktion mit MeJ oder Protonen¹⁵⁾ nur zum Isomeren **9b**.

Oxydation vollsubstituierter Organylhidrazine

Zum Unterschied von stannylgruppenfreien silylierten oder gemylierten Organylhidrazinen lassen sich silylierte oder gemylierte Trimethylstannyl-organylhidrazine mit *p*-Benzochinon leicht oxydieren. Beispielsweise werden substituierte Bis(trimethylstannyl)-organylhidrazine in Diäthyläther mit *p*-Benzochinon unter Bildung von ätherunlöslichem Bis-*O*-trimethylstannyl-hydrochinon glatt in substituierte Diimine **11** übergeführt (auch Sauerstoff wirkt oxydierend – allerdings sehr viel langsamer und weniger effektiv):



	R	E	Sdp./Torr	Farbe	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (cm ⁻¹)
11a	Me	Si	≈ 40°/500	hellrot	20300
b	Me ₃ C	Si	35°/30	tiefrot	20000
c	Me ₃ C	Ge	45°/35	rot	20600
d	Me ₃ C	Sn	?	?	?
e ¹⁷⁾	Ph	Si	31°/1	tiefblau	17250
f ^{17a)}	Ph	Ge	71°/3	tiefblau	17800 ^{17a)}
g	Ph	Sn	?	?	?

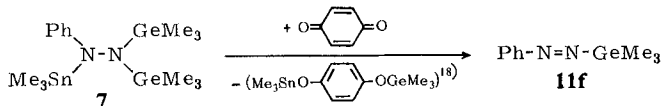
Trimethylsilyl-tert.-butyl- und Trimethylsilyl-phenyl-diimin (**11b**, **e**)¹⁷⁾ erhält man dabei in quantitativer, Trimethylsilyl-methyl-diimin (**11a**) in geringer Ausbeute. Da die für **11c** und **f** benötigten Ausgangsverbindungen $\text{R}(\text{Me}_3\text{Sn})\text{N}-\text{N}(\text{SnMe}_3)(\text{GeMe}_3)$

¹⁶⁾ U. Wannagat und H. Niederprüm, Z. anorg. allg. Chem. **310**, 32 (1961).

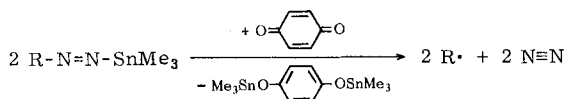
¹⁷⁾ Das Diimin **11e** wurde erstmals von Wannagat und Krüger¹¹⁾ als Produkt der Oxydation von Ph-NH-NH-SiMe_3 mit Sauerstoff bzw. Ph-NLi-NLi-SiMe_3 mit Brom nachgewiesen.

^{17a)} Das in der Literatur bereits beschriebene Gemyldiimin, Ph-N=N-GeAt_3 ⁷⁾, absorbiert bei 17470/cm.

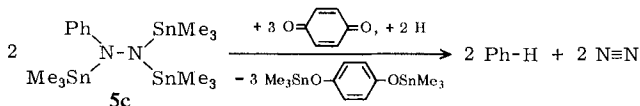
(R = Me₃C, Ph) noch nicht synthetisiert werden konnten, wurde **11c** und **f** durch Oxydation von (Me₃C)HN–N(GeMe₃)(SnMe₃) (s. unten) bzw. (Me₃Sn)PhN–N(GeMe₃)₂ mit *p*-Benzochinon dargestellt:



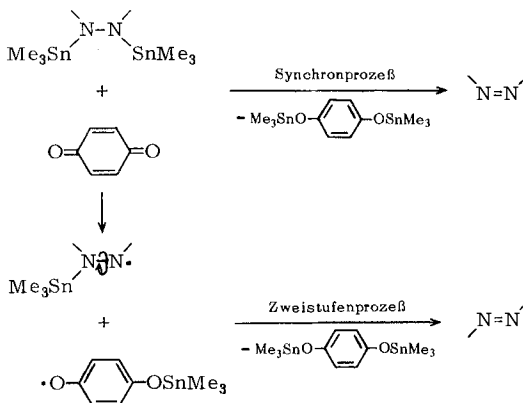
Trimethylstannyl-phenyl-diimin (**11g**) (entsprechendes gilt für Trimethylstannyl-tert.-butyl-diimin, **11d**) bildet sich nicht aus (Me₃Sn)RN–N(SnMe₃)₂ und *p*-Benzochinon. Offenbar können Stannyldiimine R–N=N–EMe₃ (E = Sn), die wohl intermediär entstehen, zum Unterschied von den nicht mit *p*-Benzochinon reagierenden Silyl- und Germyldiiminen (E = Si, Ge) sich mit *p*-Benzochinon gemäß



weiter umsetzen, da die N–Sn-Bindung beachtlich schwächer ist als die N–Si- bzw. N–Ge-Bindung. Diese Vorstellung wird durch die Stöchiometrie der eingehend untersuchten Umsetzung von **5c** mit *p*-Benzochinon gestützt:



Die Oxydation von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-hydrazinen könnte formal als Synchron- oder Zweistufen-Prozeß ablaufen:



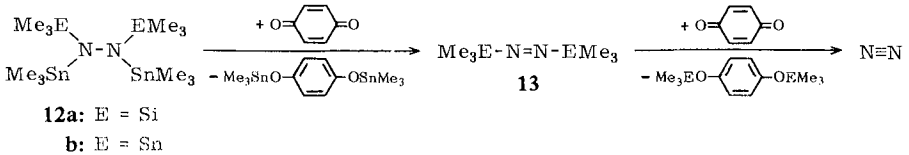
Als Folge eines Synchronprozesses sollte sich ausschließlich Diimin in der *cis*-Form bilden, wogegen der über ein Hydrazyl-Radikal mit freier Drehbarkeit um die N–N-Bindung

¹⁸⁾ Wegen der Unlöslichkeit von Bis-*O*-trimethylstannyl-hydrochinon zersetzt sich das *O*-Trimethylstannyl-*O'*-trimethylgermyl-hydrochinon in beidseitig-*O*-stannyl- bzw. -*O*-germyl-substituierte Hydrochinone.

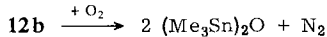
führende Zweistufenprozeß hauptsächlich Diimin in der energetisch bevorzugten *trans*-Form liefern sollte. Da bei der Oxydation von $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{NPh}-\text{NPh}-\text{SnMe}_3$ mit *p*-Benzochinon nur *trans*-Azobenzol entsteht, verwirklicht die Natur offensichtlich den Zweistufenprozeß¹⁹).

Oxydation vollsubstituierter Hydrazine

Die Oxydation vollsubstituierter, stannylgruppenhaltiger Hydrazine **12** mit *p*-Benzochinon kann nicht zur Darstellung substituierter Diimine **13** genutzt werden, da letztere ihrerseits (sogar leichter als die Ausgangshydrazine) von *p*-Benzochinon zu Stickstoff oxydiert werden²⁰):



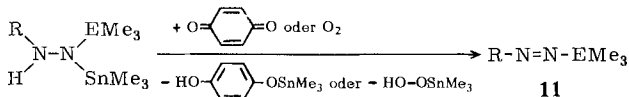
Ganz entsprechend oxydiert *Sauerstoff* die Hydrazine **12** zu Stickstoff. Das hierbei als Sauerstoffreduktionsprodukt zu erwartende Bis(trimethylstannyl)-peroxid konnte allerdings nicht nachgewiesen werden. Offenbar greift es seinerseits als Oxydationsmittel in den Reaktionsverlauf ein. Als Produkte der heftigen Umsetzung von **12b** mit Sauerstoff findet man dementsprechend nur Bis(trimethylstannyl)-oxid und Stickstoff²¹):



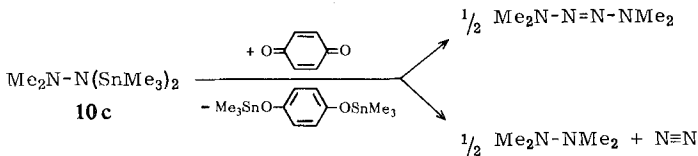
Tetrakis(trimethylsilyl)- und Tetrakis(trimethylgermyl)-hydrazin reagieren demgegenüber weder mit Sauerstoff noch mit *p*-Benzochinon. Die Oxydationsbereitschaft beider Hydrazine wird aber mit sukzessivem Ersatz der Silyl- bzw. Germylgruppen durch Stannylgruppen erhöht, und zwar im Falle des Germylhydrazins stärker als im Falle des Silylhydrazins. So reagiert zum Unterschied von **12a** Mono(trimethylstannyl)-tris(trimethylsilyl)-hydrazin selbst bei 150° noch nicht mit *p*-Benzochinon, wogegen Mono(trimethylstannyl)-tris(trimethylgermyl)-hydrazin bereits bei 70° oxydiert wird.

Oxydation teilsubstituierter Organylhidrazine

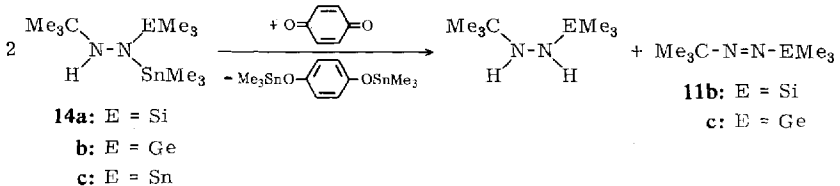
Entsprechend den vollsubstituierten Organylhidrazinen werden teilsubstituierte Organylhidrazine von *Sauerstoff* bzw. *p*-Benzochinon zu substituierten Diiminen oxydiert (R = CMe₃, Ph; E = Si, Ge, Sn):



¹⁹) Setzt man statt 1.2-Bis(organyl)- die Verbindung 1.1-Bis(organyl)-2.2-bis(trimethylstannyl)-hydrazin mit *p*-Benzochinon um, so läuft die Reaktion in eine andere Richtung, z. B.:

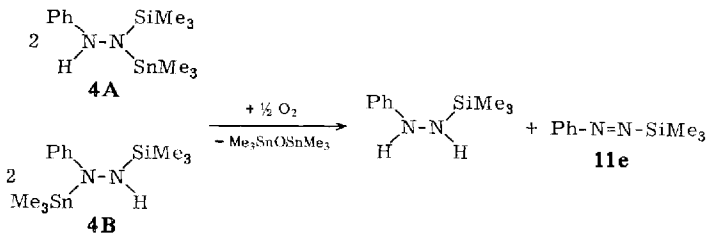


Die Umsetzungen verlaufen aber insgesamt verwickelter, da entstehendes Mono-*O*-trimethylstannyl-hydrochinon bzw. -peroxid seinerseits als Protolysemittel in das Reaktionsgeschehen eingreifen. So setzt sich beispielsweise das aus **14a** bzw. **b** und *p*-Benzochinon gebildete *O*-Trimethylstannyl-hydrochinon offensichtlich nochmals unter Austausch von Trimethylstannyl gegen Wasserstoff mit dem Ausgangsprodukt **14** um, so daß insgesamt folgende Gesamtreaktion beobachtet wird:



Da die N—Sn-Bindung in **14b** wesentlich rascher protolytisch angegriffen wird als die N—Ge-Bindung in **11c**²¹⁾, läßt sich die erwähnte Umsetzung zur quantitativen Darstellung von **11c** im Gemisch mit (destillativ nicht abtrennbarem) Trimethylgermyl-tert.-butylhydrazin nutzen. Aus **14c** und *p*-Benzochinon bzw. Sauerstoff bildet sich demgegenüber selbst bei -70° kein Trimethylstannyl-tert.-butyl-diimin (**11d**), da letztere Verbindung wohl äußerst rasch protolysiert wird (als Reaktionsprodukt läßt sich u. a. Isobutan massenspektroskopisch nachweisen)²¹⁾.

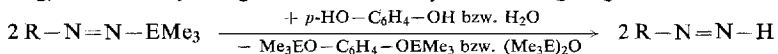
Entsprechende Verhältnisse wie bei den substituierten tert.-Butylhydrazinen des Typs **14** findet man bei teilsubstituierten Phenylhydrazinen. So setzt sich das als Folge der Reaktion des Isomerengemischs **4A/4B** mit Sauerstoff zu fordernde Reduktionsprodukt Trimethylstannylperoxid offensichtlich mit dem Ausgangsprodukt unter Austausch der Trimethylstannylgruppe und Wasserstoff um, da unter den nach der



Summengleichung gebildeten Reaktionsprodukten 1-Trimethylsilyl-2-phenylhydrazin gefunden wird. Bis(trimethylstannyl)-peroxid, das überdies bei der Protolysereak-

²⁰⁾ Beispielsweise reagiert **13** (E=Si) bereits bei -70° stürmisch mit *p*-Benzochinon. Bei der Reaktion von **12a, b** mit *p*-Benzochinon im Mol-Verhältnis 1:1 setzt sich dementsprechend nur die Hälfte des eingesetzten Hydrazins um.

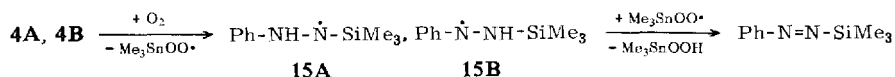
²¹⁾ Wie unabhängige Versuche ergaben (vgl. auch l. c. ²¹⁾), werden Diimine $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{E} \text{Me}_3$ (R = Ph, Me₃C; E = Si, Ge) langsam — und zwar die N—Si—langsamer als die N—Ge-Bindung, die tert.-Butyl—langsamer als die Phenyl-Verbindung — gemäß



angegriffen. Die sich bildenden Organyldiimine zerfallen thermisch. Trimethylstannyl-organyldiimine sind demgegenüber wohl beachtlich solvolyseempfindlich.

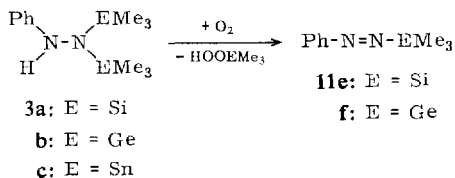
tion entstehen sollte, wird offensichtlich im Sinne des weiter oben Besprochenen von den Hydrazinen **4A** und **4B** weiter zu Bis(trimethylstannyl)-oxid reduziert ($2 \mathbf{4A}$, $2 \mathbf{4B} + (\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ph}-\text{NH}-\text{NH}-\text{SiMe}_3 + \text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3 + 2 (\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$).

Eine eingehende Untersuchung der Umsetzung des Isomerengemisches **4A/4B** mit Sauerstoff ergab, daß das Hydrazin **4B** wesentlich schneller als das Hydrazin **4A** oxydiert wird. Dieser Befund spricht wiederum für einen Ablauf der Reaktion in zwei Stufen auf folgendem Wege:



Ersichtlicherweise führt dabei die Umsetzung von **4B** mit Sauerstoff zu einem Hydrazylradikal **15B**, welches zum Unterschied von **15A** durch den aromatischen Rest in hohem Maße mesomeriestabilisiert ist. Der große — beim Vorliegen eines Synchronprozesses unverständliche — Reaktivitätsunterschied der Hydrazine **4A** und **4B** gegen Sauerstoff findet im Zweistufenprozeß somit eine einleuchtende Erklärung. Der ebenfalls denkbare Primärangriff des Sauerstoffs am Wasserstoffatom erscheint uns u. a. aufgrund der Tatsache, daß reines 1-Trimethylsilyl-2-phenylhydrazin unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen nicht mit Sauerstoff reagiert, höchst unwahrscheinlich.

Auch substituierte Phenylhydrazine des Typs **3** lassen sich durch Sauerstoff bzw. *p*-Benzochinon in Äther oder Benzol oxydieren:



Im Falle der Trimethylsilyl- und Trimethylgermyl-Verbindung **3a** und **b** benötigt man allerdings etwas Organolithium-Verbindung, um die Reaktion in Gang zu bringen (vgl. auch l. c.¹¹⁾). Die Diimine **11e** und **f** werden von HOEMe₃ nicht allzu schnell, wenn auch rascher als die Hydrazine **3a** und **b**, protolysiert²²⁾. Bildung und Zerfall dieser Diimine lassen sich deshalb UV- und NMR-spektroskopisch bequem verfolgen. Ein Hinweis für die Bildung von Trimethylstannyl-phenyl-diimin (**11g**) im Zuge der wiedergegebenen Reaktion konnte demgegenüber nicht gefunden werden; die Protolysereaktion verläuft hier wohl zu rasch²¹⁾.

Die Oxydation von **3b** läßt sich mit *p*-Benzochinon auch ohne Organolithium-Katalysator durchführen. Da aber unter diesen Umständen die Bildung des Diimins **11f** langsamer erfolgt als dessen protolytischer Zerfall, kann UV-spektroskopisch nur Phenylidiimin ($\nu_{\text{max}}^{\text{N}=\text{N}} = 23\,500/\text{cm}$) als thermisch instabiles Zwischenprodukt nachgewiesen werden.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige finanzielle Unterstützung mit Personal- und Sachbeihilfen.

²²⁾ Als Reaktionsprodukt der Protolyse bildet sich als Zersetzungsprodukt von Ph-N=N-H u. a. Benzol.

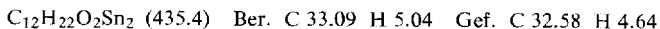
Beschreibung der Versuche

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser durchgeführt. Butyllithium in *n*-Hexan, Trimethylchlorsilan, Phenylhydrazin, Methylhydrazin, 1.1-Dimethylhydrazin und *p*-Benzochinon standen zur Verfügung. Absolutes Hydrazin²³⁾, Bis(trimethylsilyl)-phenylhydrazin (Isomerenmischung)¹³⁻¹⁵⁾, 1.2-Bis(trimethylsilyl)-1-methylhydrazin¹³⁾, Trimethylchlorgerman²⁴⁾ und Trimethylchlorstannan²⁵⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Darstellung von silylierten, germylierten sowie stannylierten Phenyl- und Methylhydrazinen: Zur Darstellung von $R_mN_2H_n(EMe_3)_o(E'Me_3)_p$ ($R = Me, Ph; E = Si, Ge, Sn; m+n+o+p = 4$) nach dem „Hydrazid-Verfahren“ tropft man o Mol Butyllithium in Hexan zu einer kräftig gerührten, siedenden Lösung von 1 Mol $R_mN_2H_n+o(E'Me_3)_p$ in 200 ccm Äther. Nach beendeter Butan-Entwicklung (Überdruckventil) versetzt man mit o Mol Me_3ECl , befreit nach 1stdg. Aufkochen das Reaktionsgemisch von ausgefallenem LiCl und zieht den Äther i. Vak. ab. Die Reinigung der gewonnenen Hydrazine (Ausb. 40–70%) erfolgt durch Kolonnendestillation bzw. Sublimation. Über weitere Angaben zu Darstellung, Analysen und physikalischen Daten vgl. Tab. 1.

Die Konstitution der dargestellten Hydrazine ist im Falle der Verbindungen **5**, **8** und **10** eindeutig und folgt bei **3**, **4**, **6**, **7** und **9** aus den Protonenresonanzspektren, wobei das Isotopenmuster die Zuordnung der Me_3Sn -Signale erleichtert. Bei **3** und **4** weist das 1H -NMR-Spektrum eindeutig auf das Vorliegen von Isomerenmischungen. Die Zuordnung der Signale zu den Isomeren **A** und **B** und deren prozentualer Anteil (vgl. Reaktionsschema 2) folgt dabei zweifelsfrei aus den Flächenverhältnissen der Me_3E - und NH -Signale. Ersichtlich ist bei diesen Verbindungen das NMR-Signal der zur Phenylgruppe in Nachbarschaft stehenden EMe_3 -Gruppe besonders stark zu niederem Feld verschoben. Entsprechendes findet man im Falle der Hydrazine **5a**, **c**, **6**, **7** und **8**. **6** liegt in der angegebenen Struktur vor, da zwei deutlich verschiedene $SnMe_3$ -Peaks zu erkennen sind. Demgegenüber zeigt **7** nur ein einziges $GeMe_3$ -Signal und ein nach niederem Feld verschobenes $SnMe_3$ -Signal, woraus sich die angegebene Struktur ergibt. Die Konstitution von **9a** und **b** folgt aus dem Erscheinen zweier $SiMe_3$ - bzw. $SnMe_3$ -Signale.

*Oxydation der vollsubstituierten Organylhydrazine 5–10 und von $(Me_3C)(Me_3Sn)N-N-(SnMe_3)(SiMe_3)$ mit *p*-Benzochinon:* 5 mMol der Hydrazine werden mit 5 mMol *p*-Benzochinon in 30 ccm Äther 1 Stde. bei Raumtemp. (**9b** bei -40°) umgesetzt. Dabei beobachtet man nur eine Reaktion im Falle der stannylgruppenhaltigen Organylhydrazine **5c**, **6–8**, **9a, b**, **10c** und $(Me_3C)(Me_3Sn)NN(SnMe_3)(SiMe_3)$ unter Bildung eines Niederschlags von etwa 5 mMol (im Falle von **7** nur 2.5 mMol) ätherunlöslichem *Bis-O-trimethylstannyldihydrochinon* (Schmp. 187° , 1H -NMR siehe Tab. 2), das abfiltriert wird.



Die Oxydation erfolgt im Falle der *perstannylierten Organylhydrazine 5c* und **10c** unter Stickstoffentwicklung [getöplert: 2.8 mMol (**5c**), 1.2 mMol (**10c**)]. Die Reaktionslösung von **5c** enthält laut 1H -NMR-Spektrum noch 1.9 mMol unumgesetztes **5c** und 3.1 mMol Benzol, die Reaktionslösung von **10c** enthält 1.2 mMol Tetramethylhydrazin (Sdp.₇₆₀ 72° , Lit.²⁶⁾: Sdp.₇₆₀ $70-75^\circ$) und 1.5 mMol Tetramethyltetrazen (Sdp.₃₀ 44° , Lit.²⁶⁾: Sdp.₃₃ 44°).

²³⁾ H. Bock, Z. anorg. allg. Chem. **293**, 264 (1958).

²⁴⁾ I. Schumann-Ruidisch, V. Lieb und B. Jutzi-Mebert, Z. anorg. allg. Chem. **355**, 64 (1967).

²⁵⁾ R. K. Ingham, S. D. Rosenberg und H. Gilman, Chem. Reviews **60**, 459 (1960).

²⁶⁾ J. S. Watson, J. chem. Soc. [London] **1956**, 3677.

Tab. 1. Physikalische Daten und Analysenwerte silylierter, gemyllierter sowie stannilyierter Phenyl- und Methyl-hydrazine

Verb. Nr.					Schmp. Sdp./Torr	dargestellt aus	1H-NMR ($\delta \pm 0.3$ Hz) ^{a)}			Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
	①	②	③	④			C	H	N					
3b A	Ph	H	GeMe ₃	GeMe ₃	25°	PhN ₂ H ₃ ^{b)}	①	②	③	④	C ₁₂ H ₁₄ Ge ₂ N ₂ (341.2)	Ber. 42.27 Gef. 42.79	7.03 7.04	8.21 7.65
B	Ph	GeMe ₃	H	GeMe ₃			①	②	③	④		Ber. 33.25 Gef. 32.77	5.54 5.51	6.46 6.10
3c A	Ph	H	SnMe ₃	SnMe ₃	40°	PhN ₂ H ₃ ^{b)}	①	②	③	④	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ Sn ₂ (433.4)	Ber. 41.95 Gef. 42.67	7.00 7.34	8.17 8.95
B	Ph	SnMe ₃	H	SnMe ₃			①	②	③	④		Ber. 55.42 Gef. 55.41	9.85 9.78	8.63 8.70
4 A	Ph	H	SiMe ₃	SiMe ₃	32°	PhN ₂ H ₂ SiMe ₃ ^{b)}	①	②	③	④	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ Si ₂ (342.8)	Ber. 30.20 Gef. 30.30	5.37 5.48	4.69 5.00
B	Ph	SnMe ₃	H	SiMe ₃	e)	PhN ₂ H ₃	①	②	③	④	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ Si ₂ (342.8)	Ber. 35.58 Gef. 35.52	6.32 6.32	5.53 5.48
5a	Ph	SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	68°/0.5	PhN ₂ H ₃	①	②	③	④	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ Si ₃ (324.3)	Ber. 35.76 Gef. 34.99	6.36 6.16	5.56 6.04
5c	Ph	SnMe ₃	SnMe ₃	SnMe ₃	160°/0.5	PhN ₂ H ₃	①	②	③	④	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ Sn ₃ (596.1)	Ber. 42.42 Gef. 42.70	5.50 5.60	5.50 5.71
6	Ph	SnMe ₃	SnMe ₃	SiMe ₃	125°/0.5	PhN ₂ H ₂ SiMe ₃	①	②	③	④	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ Si ₂ Sn ₂ (505.5)	Ber. 33.99 Gef. 34.83	8.49 8.81	7.93 7.39
7	Ph	SnMe ₃	GeMe ₃	GeMe ₃	123°/0.5	PhN ₂ H(GeMe ₃) ₂	①	②	③	④	C ₁₅ H ₁₈ Ge ₂ N ₂ Sn (503.9)	Ber. 27.25 Gef. 28.34	6.77 6.79	6.32 6.18
8	Ph	SnMe ₃	SnMe ₃	Ph	155°/0.5	Ph ₂ N ₂ H ₂	①	②	③	④	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ Sn ₂ (509.4)	Ber. 47.00 Gef. 47.53	11.75 11.86	13.72 12.72
9a	Me	SiMe ₃	SiMe ₃	SnMe ₃	25–30°	MeHN ₂ (SiMe ₃) ₂	①	②	③	④	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ Si ₂ Sn (352.9)	Ber. 28.54 Gef. 27.54	6.79 6.77	6.32 6.18
9b	Me	SnMe ₃	SnMe ₃	SiMe ₃	25–30°	MeH ₂ N ₂ SiMe ₃	①	②	③	④	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ Si ₂ Sn (443.5)	Ber. 32.80 Gef. 33.88	8.19 8.39	9.55 9.10
10a	Me	Me	SiMe ₃	SiMe ₃	—	Me ₂ N ₂ H ₂	①	②	③	④	C ₈ H ₁₄ N ₂ Si ₂ (204.2)	Ber. 24.88 Gef. 25.46	6.23 5.80	7.26 6.22
10b	Me	Me	GeMe ₃	GeMe ₃	—	Me ₂ N ₂ H ₂	①	②	③	④	C ₈ H ₁₄ Ge ₂ N ₂ (293.2)			
10c	Me	Me	SnMe ₃	SnMe ₃	—	Me ₂ N ₂ H ₂	①	②	③	④	C ₈ H ₁₄ N ₂ Sn ₂ (385.4)			

a) Lösungsmittel CCl₄; Standard tTMS. b) Isomergemische wurden nicht getrennt. c) Phenyl-Multiplett bei δ 3.80 bis δ 4.40 Hz. d) Im 1H-NMR-Spektrum Hinweis auf Existenz von Pt...NH-NH-GeMe₃ (δ GeMe₃ = -13.9 Hz). e) Kristallisiert schlecht. f) In Benzol (reagiert mit CCl₄).

Während der Oxydation der *Bis(stannyl)-organylhydrazine* **6**, **8**, **9b** und $(\text{Me}_3\text{C})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{-NN}(\text{SnMe}_3)(\text{SiMe}_3)$ nimmt die Reaktionslösung die Farbe der sich bildenden Azoverbindungen Ph-N=N-SiMe_3 (**11e**), Ph-N=N-Ph , Me-N=N-SiMe_3 (**11a**), $\text{Me}_3\text{C-N=N-SiMe}_3$ (**11b**) an. **11e** (Sdp.₁ 31°) und **11b** (Sdp.₃₀ 35°) lassen sich nach Abziehen des Äthers bei -50° analysenrein i. Hochvak. überkondensieren.

11e: $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Si}$ (178.1) Ber. C 60.65 H 7.87 N 15.72 Gef. C 60.36 H 7.91 N 15.40

11b: $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}$ (158.0) Ber. C 53.20 H 11.40 N 17.72 Gef. C 52.70 H 11.12 N 17.64

Das nach Abziehen des Äthers verbleibende *Azobenzol* liegt laut ¹H-NMR- und UV-Spektren²⁷⁾ in der *trans*-Form vor. **11a** entsteht nur in untergeordnetem Maße, seine Bildung wurde ¹H-NMR- und UV-spektroskopisch nachgewiesen. Die Verbindung konnte aber nicht isoliert werden²⁸⁾.

Von den Oxydationsreaktionen der *monostannylierten Organylhydrazine* wurde die Umsetzung von **9a** nicht näher untersucht (offenbar entsteht etwas **11a**)²⁸⁾. **7** reagiert analog **6** mit *p-Benzochinon* glatt zu Ph-N=N-GeMe_3 (**11f**) (Sdp.₃ 71°), welches sich wie **11e** i. Hochvak. analysenrein umkondensieren läßt:

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{GeN}_2$ (222.6) Ber. C 48.48 H 6.28 N 12.56 Gef. C 48.31 H 6.23 N 12.25

Es verbleibt noch ein Rückstand von etwa 2.5 mMol *Bis-O-trimethylgermyl-hydrochinon* (Schmp. 108–110°; vgl. Tab. 2):

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Ge}_2\text{O}_2$ (343.2) Ber. C 41.92 H 6.41 Gef. C 43.38 H 6.17

Oxydation vollsubstituierter Hydrazine $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{N-N}(\text{E}\text{Me}_3)_2$ ($\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$) mit *p-Benzochinon*: 2 mMol der Hydrazine $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{N-N}(\text{E}\text{Me}_3)_2$ [$\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$ (**12b**)], $(\text{Me}_3\text{E})_2\text{N-N}(\text{E}\text{Me}_3)(\text{SnMe}_3)$ [$\text{E} = \text{Si}$ (A), Ge (B)] bzw. $(\text{Me}_3\text{Sn})(\text{Me}_3\text{Si})\text{N-N}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$ (**12a**) wurden mit 2 mMol *p-Benzochinon* in 5 ccm Benzol umgesetzt. Dabei beobachtet man im Falle der stannylgruppenfreien Hydrazine sowie der Verbindung A selbst bei 150° (im Bombenrohr) keine Reaktion, wogegen **12b** und B bei Raumtemp. und **12a** ab 70° unter Bildung eines Niederschlags von *Bis-O-trimethylstannyl-hydrochinon* [etwa 2 mMol (**12b**), 1 mMol (B), 0.5 mMol (**12a**)] zu *Stickstoff* oxydiert werden [getöplert: 0.98 mMol (**12b**), 1.85 mMol (B), 1.82 mMol (**12a**)]. Im Falle der Oxydation von **12b** verbleibt in der Reaktionslösung 1 mMol unumgesetztes **12b**. Die Reaktionslösung der Umsetzung von B enthält laut ¹H-NMR-Spektrum 0.4 mMol *Hexamethyldigerman* und 0.6 mMol *Bis-O-trimethylgermyl-hydrochinon* (Analysen und ¹H-NMR-Spektren: siehe oben). Von letzterem läßt sich Hexamethyldigerman zusammen mit Benzol bei 25°/0.1 Torr abziehen (Reinigung durch Destillation; Identifizierung: IR- und ¹H-NMR-Spektrum). Im Falle der Oxydation von **12a** finden sich in der Reaktionslösung eine Reihe von Nebenprodukten neben 1 mMol unumgesetztem **12a** und etwa 1 mMol *Bis-O-trimethylsilyl-hydrochinon* (Schmp. 47°), welches durch Umkristallisation aus Äther gereinigt wurde.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}_2$ (254.2) Ber. C 56.65 H 8.66 Gef. C 55.54 H 8.81

Oxydation der teilsubstituierten Organylhydrazine **3b** und $(\text{Me}_3\text{C})\text{HN-N}(\text{E}\text{Me}_3)(\text{SnMe}_3)$ [$\text{E} = \text{Si}$ (**14a**), Ge (**14b**), Sn (**14c**)] mit *p-Benzochinon*: Die Umsetzungen wurden nur ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt (Signallagen vgl. Tab. 2). Zur Reaktion kamen jeweils 5 mMol des *Hydrazins* und 5 mMol *p-Benzochinon* in 10 ccm Lösungsmittel bei Raumtemp. Im Falle der

²⁷⁾ H. H. Jaffe und M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, 4. Aufl., John Wiley, London 1966.

²⁸⁾ Durch Umsetzung des Lithiumsalzes von Bis(trimethylsilyl)-methylhydrazin (Isomerenmisch) mit Tosylazid läßt sich **11a** in besseren Ausbeuten darstellen (N. Wiberg und M. Veith, unveröffentlicht).

sehr langsam erfolgenden Oxydation von **3b** in Äther verschwinden eingesetztes Chinon und Hydrazin vollständig, und es entsteht dafür *Bis-O-trimethylgermyl-hydrochinon* (5 mMol). UV-spektroskopisch kann überdies die Bildung von *Ph-N=N-H* wahrscheinlich gemacht werden: man beobachtet in Übereinstimmung mit Literaturangaben²⁹⁾ eine verhältnismäßig intensitätsschwache $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption bei 23500/cm, die im Laufe der Zeit verschwindet, da *Ph-N=N-H* langsam unter Stickstoffentwicklung zerfällt. Im Falle der rasch erfolgenden Oxydation von **14b** in Benzol (entsprechendes gilt für **14a**) verschwinden die Hälfte (2.5 mMol) des eingesetzten *p*-Benzochinons (δ -404 Hz, iTMS, Benzol) und alles eingesetzte Hydrazin. Dafür entstehen *Bis-O-trimethylstannyl-hydrochinon*, das aus dem Reaktionsmedium ausfällt (2.3 mMol), *1-Trimethylgermyl-2-tert.-butyl-hydrazin* (2.5 mMol) sowie eine rote Verbindung (2.5 mMol), bei der es sich aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums (Me_3C - und UV-Ge-Pr -Protonensignal im Flächenverhältnis 1:1) und des UV-Spektrums (Vergleich mit UV-Spektren von $\text{Me}_3\text{C-N=N-SiMe}_3$ aus der Umsetzung von **14a** bzw. $(\text{Me}_3\text{C})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{N-N}(\text{SnMe}_3)(\text{SiMe}_3)$ mit *p*-Benzochinon) nur um $\text{Me}_3\text{C-N=N-GeMe}_3$ handeln kann (die Azoverbindung konnte noch nicht von $\text{Me}_3\text{C-NH-NH-GeMe}_3$ gereinigt werden). Die Oxydation von **14c** führt unter stürmischer *Stickstoff*-Entwicklung zu einem nicht näher untersuchten Verbindungsgemisch, welches keine Azoverbindung enthält.

Tab. 2. ¹H-NMR-Signallagen ($\delta \pm 0.3$ Hz, iTMS) einiger im Versuchsteil beschriebener Verbindungen (E = Si, Ge, Sn; R = C₆H₄, C₆H₅ bzw. Me₃C)

Verbindung	in Benzol		in Äther		in CCl ₄	
	R	Me ₃ E	R	Me ₃ E	R	Me ₃ E
<i>p</i> -Me ₃ SiO-C ₆ H ₄ -OSiMe ₃	-407.5	9.5	-398.5	11.5	—	—
<i>p</i> -Me ₃ GeO-C ₆ H ₄ -OGeMe ₃	-411.5	-19.8	—	—	-390.0	-28.5
<i>p</i> -Me ₃ SnO-C ₆ H ₄ -OSnMe ₃	-413.0	-13.0	-389.0 ^{a)}	26.0 ^{a)}	—	—
Me ₃ Sn-O-SnMe ₃	—	-13.8	—	—	—	-14.5
Me-N=N-SiMe ₃ (IIa)	—	—	—	-12.0	—	—
Me ₃ C-N=N-SiMe ₃ (IIb)	74.0	-12.9	69.0	-11.5	-68.0	-13.0
Me ₃ C-N=N-GeMe ₃ (IIc)	-73.0	-20.8	—	—	-66.5	-23.5
Ph-N=N-SiMe ₃ (IIe)	-430/470	-19.0	—	—	-438/469	-21.0
Ph-N=N-GeMe ₃ (IIf)	-439/465	-26.9	—	—	-430/465	-32.5
Ph-NH-NH-SiMe ₃	—	—	-390/425	4.0	-392/427	-5.0
Ph-NH-NH-GeMe ₃	—	—	-385/430	-15.9	-390/440	-15.0
Me ₃ C-NH-NH-SiMe ₃	-54.0	-6.6	—	—	-59.0	-0.0
Me ₃ C-NH-NH-GeMe ₃	-58.9	-14.6	—	—	—	—

^{a)} In CH₂Cl₂, da die Verbindung in Äther unlöslich ist.

Oxydation einiger substituierter Hydrazine und Organylhydrazine mit Sauerstoff: Von den vierfach substituierten Hydrazinen ($\text{Me}_3\text{E})_2\text{N-N}(\text{EMe}_3)_2$ (E = Si, Ge, Sn) reagiert nur die Tetrakis(stannyl)-Verbindung (vgl. Versuchsbeschreibung in l. c.²⁾) mit *Sauerstoff*. Von den Hydrazinen des Typs $\text{R-NH-N}(\text{EMe}_3)_2$ (R = Me₃C, Ph) werden auch die Bis(silyl)- und Bis(germyl)-Verbindungen in Anwesenheit von Spuren Organolithium-Verbindung durch Sauerstoff oxydiert (¹H-NMR- und UV-spektroskopischer Nachweis der gebildeten Azoverbindungen **IIe, f**). Die Umsetzung des Isomerengemisches **4** mit Sauerstoff wurde ¹H-NMR- und UV-spektroskopisch verfolgt (NMR: vgl. Tab. 2): Leitet man durch eine Lösung von 1 mMol **4A/B** in 1 ccm CCl₄ *Sauerstoff* (etwa eine Blase pro Sek.), so verschwindet

²⁹⁾ P. C. Huang und E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2354 (1968).

zunächst im Laufe von etwa 2 Stdn. **4B** vollständig und dann im Laufe von weiteren 2 Stdn. **4A**. Pro reagierendem mMol **4** entstehen je $\frac{1}{2}$ mMol *Ph-N=N-SiMe₃* (**11e**), *Ph-NH-NH-SiMe₃* und *(Me₃Sn)₂O*.

Nach Abziehen des Lösungsmittels wird verbleibendes *(Me₃Sn)₂O* bei 86°/25 Torr abdestilliert und durch Vergleich der IR- und ¹H-NMR-Spektren mit jenen von unabhängig synthetisiertem *(Me₃Sn)₂O*³⁰⁾ identifiziert.

Oxydation von Bis(trimethylsilyl)-diimin sowie 11b, c, e, f mit p-Benzochinon: 1.74 g (10.0 mMol) *Bis(trimethylsilyl)-diimin*³¹⁾ reagieren mit 1.08 g (10 mMol) *p-Benzochinon* in Benzol oder Äther bei -78° augenblicklich unter *Stickstoff*-Entwicklung (getöplert: 9.94 mMol) und Entfärbung der Reaktionslösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt reines *Bis-O-trimethylsilyl-hydrochinon* (Analysen und ¹H-NMR-Spektren: siehe oben). Eine Reaktion von **11b, c, e** und **f** bei Raumtemp. mit *p-Benzochinon* konnte demgegenüber nicht festgestellt werden.

³⁰⁾ T. Harada, Sci. Pap. Inst. physic. Chem. Res. [Tokyo] **38**, 115 (1940), C. A. **35**, 1027 (1941).

³¹⁾ N. Wiberg, W.-Ch. Joo und W. Uhlenbrock, Angew. Chem. **80**, 661 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 640 (1968).